

ISSN 2415-7058

Вестник Донецкого национального университета



НАУЧНЫЙ
ЖУРНАЛ
*Основан
в 1997 году*

Серия А
**Естественные
науки**

4/2022

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 хим. наук, доц. **Н.И. Белая**; канд. хим. наук, доц. **А.В. Белый**; доктор философии, профессор **С.В. Белый** (Тройский университет, США); д-р физ.-мат. наук, проф. **Вал.В. Волчков**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вит.В. Волчков**; д-р биол. наук, проф. **А.З. Глухов**; д-р физ.-мат. наук, проф. **А.С. Гольцев**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Г.В. Горр**; д-р техн. наук, проф. **В.В. Данилов**; д-р физ.-мат. наук, проф., акад. НАН Беларуси **С.А. Жданок** (Беларусь); д-р физ.-мат. наук, доц. **А.В. Зыза**; д-р физ.-мат. наук, проф. **С.А. Калоеров**; д-р физ.-мат. наук, доц. **С.А. Мельник**; д-р физ.-мат. наук, проф. **А.Г. Милославский**; д-р хим. наук, проф. **В.М. Михальчук**; д-р физ.-мат. наук, доц. **И.А. Моисеенко**; канд. биол. наук, доц. **А.И. Сафонов**; 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**.

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 chem., docent **N.I. Belaya**; Cand. of chem., docent **A.V. Belyj**; Dr. of philosophy, prof. **S.V. Belyi** (Troy University, USA); Dr. of phys. and math., prof. **Val.V. Volchkov**; Dr. of phys. and math., prof. **Vit.V. Volchkov**; Dr. of biol., prof. **A.Z. Glukhov**; Dr. of phys. and math., prof. **A.S. Goltsev**; Dr. of phys. and math., prof. **G.V. Gorr**; Dr. of tech., prof. **V.V. Danilov**; Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Zhdanok** (Belarus); Dr. of phys. and math., docent **A.V. Zyza**; Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Kaloerov**; Dr. of phys. and math., docent **S.A. Melnik**; 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**; Cand. of biol., docent **A.I. Safonov**; 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**.

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

Тел: +7 (856) 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 № 8 от 30.12.2022 г.*

Вестник Донецкого национального университета

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ОСНОВАН В 1997 ГОДУ

Серия А. Естественные науки

№ 4

Донецк 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Математика

- Глушанков Е.С.* Об одношаговых явных методах решения задачи Коши для обыкновенных дифференциальных уравнений дробного порядка 3

Физика

- Кузнецко Д.В.* Моделирование активационных процессов в конденсированных средах на примере сегнетоэлектрика $Pb(Zr,Ti)O_3$ 15

Химические науки

- Карташинская Е.С., Шкеда А.В.* Термодинамические параметры димеризации 3-моноацилглицерина на межфазной поверхности вода/воздух в рамках квантово-химического подхода 27
- Одарюк И.Д., Кравченко Е.М.* Сравнение методик количественного определения белка в растительных экстрактах 39
- Рокун А.Н., Алмасова А.С., Щепина Н.Д., Удодов И.А.* Оптимизация условий получения аналитической формы при атомно-абсорбционном определении ртути методом холодного пара в различных видах макро- и микроудобрений 47
- Чебышев К.А., Пасечник Л.В., Селикова Н.И., Игнатов А.В.* Замещение неодима на лютеций в системе $Nd_{5-x}Lu_xMo_3O_{16+\delta}$ 55

Биологические науки

- Фрунзе О.В.* Изменение морфометрических показателей декоративных травянистых растений в условиях загрязнения почвы ионами свинца 62
- Чемерис О.В.* Эффективность процесса осахаривания растительного сырья штаммами *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. 69

CONTENTS

Mathematics

- Glushankov E.S.* On the single-step explicit methods for solving the Cauchy problem for the fractional ordinary differential equations 3

Physics

- Kuzenko D.V.* Modeling of activation processes in condensed matter on the example of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 15

Chemical sciences

- Kartashinskaya E.S., Shkeda A.V.* Dimerization thermodynamic parameters of 3- monoacylglycerol at the air/water interface using the quantum chemical approach 27
- Odaryuk I.D., Kravchenko E.M.* Comparison of methods for quantitative determination of protein in plant extracts 39
- Rokun A.N., Alemasova A.S., Shchepina N.D., Udodov I.A.* Optimization of the conditions for obtaining the analytical form during the atomic-absorption determination of mercury by the cold steam method in the various types of macro- and microfertilizers 47
- Chebyshev K.A., Pasechnik L.V., Selikova N.I., Ignatov A.V.* Substitution of neodymium for lutetium in the $\text{Nd}_{5-x}\text{Lu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ 55

Biological sciences

- Frunze O.V.* Changes in morphometric parameters of ornamental herbaceous plants in conditions of soil contamination with lead ions 62
- Чемерис O.B.* The efficiency of the process of saccharification of plant raw materials with strains of *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. 69

МАТЕМАТИКА

УДК 519.622

ОБ ОДНОШАГОВЫХ ЯВНЫХ МЕТОДАХ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ КОШИ
ДЛЯ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ
ДРОБНОГО ПОРЯДКА

© 2022. Е.С. Глушанков

Построены одношаговые явные численные методы решения задачи Коши для обыкновенных дифференциальных уравнений дробного порядка не выше первого. Методы относятся к семейству обобщенных методов Эйлера. При этом рассматривался ряд известных операторов дробного дифференцирования. Определены порядки разностной аппроксимации операторов дифференцирования, построены оценки глобальной погрешности построенных методов, доказана сходимость методов.

Ключевые слова: дробная производная, обыкновенное дифференциальное уравнение дробного порядка, задача Коши, обобщенный метод Эйлера, явные методы.

Введение. В настоящее время при описании различных математических моделей все чаще используются дифференциальные уравнения (обыкновенные или в частных производных) дробного порядка. Особенно часто они применяются в современных моделях вязкоупругости, электропроводности, тепломассопереноса, биомоделирования и др. [1–5]. В частности, некоторые результаты исследований в области моделей вязкоупругости, включающих дифференциальные уравнения дробного порядка, приведены в работах [6–9], где показано, что эти модели с высокой точностью описывают вязкоупругие процессы в современных полимерных материалах. Математический аппарат дробного дифференцирования позволяет использовать параметризованный континуум уравнений для описания исследуемых процессов.

Известны подходы к построению аналитических решений уравнений, впрочем, применимые лишь к уравнениям некоторых частных видов [1–5]. Поэтому имеется практическая потребность в построении численных методов решения уравнений, имеющих более широкий класс применимости. Наиболее распространенным подходом является использование разностных схем [1]. Этим путем были построены методы решения задачи Коши для случаев производных Римана-Лиувилля и Капуто [10, 11].

В данной работе построены одношаговые методы решения задачи Коши для обыкновенного дифференциального уравнения порядка не выше первого для широкого класса операторов дифференцирования. Эти методы относятся к семейству обобщенных методов Эйлера. Определены порядки разностной аппроксимации операторов дифференцирования, построены оценки глобальной погрешности построенных методов. При помощи метода математической индукции оказана сходимость построенных методов.

1. Операторы дробного дифференцирования. Из научной литературы известно большое количество операторов дифференцирования дробного порядка [1–5, 12–15]. В частном случае, когда порядок является целым, операторы совпадают с классической производной соответствующего порядка. Рассмотрим следующие операторы дробного дифференцирования, полагая, что их порядок $\alpha \in (0; 1]$:

– производная Римана-Лиувилля [10, 14]:

$${}^{RL}D^{\alpha}u(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dx} \int_a^x (x-\xi)^{-\alpha} u(\xi) d\xi; \quad (1.1)$$

– производная Капуто [10, 14]:

$${}^C D^{\alpha}u(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \int_a^x (x-\xi)^{-\alpha} u'(\xi) d\xi; \quad (1.2)$$

– производная Маршо [5]:

$${}^M D^{\alpha}u(x) = \frac{u(x)}{\Gamma(1-\alpha)(x-a)^{\alpha}} + \frac{\alpha}{\Gamma(1-\alpha)} \int_a^x \frac{u(x)-u(\xi)}{(x-\xi)^{1+\alpha}} d\xi; \quad (1.3)$$

– производная Коимбры [14]:

$${}^{Co} D^{\alpha}u(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \left(u(a)x^{-\alpha} + \int_a^x (x-\xi)^{-\alpha} u'(\xi) d\xi \right); \quad (1.4)$$

– производная Жюмари [14]:

$${}^J D^{\alpha}u(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dx} \int_a^x (x-\xi)^{-\alpha} (u(\xi) - u(a)) d\xi; \quad (1.5)$$

– производная Капуто-Фабрицио [15]:

$${}^{CF} D^{\alpha}u(x) = \frac{1}{1-\alpha} \int_a^x \exp\left(-\alpha \frac{x-\xi}{1-\alpha}\right) u'(\xi) d\xi. \quad (1.6)$$

Эти и другие операторы дробного дифференцирования различаются способом построения, который обуславливается областью применения [1, 2, 5].

2. Задача Коши для обыкновенного дифференциального уравнения порядка не выше первого. Рассмотрим на отрезке $[a, b]$ задачу Коши для обыкновенного дифференциального уравнения дробного порядка

$${}_{a,x} D^{\alpha}u(x) = f(x, u(x)); \quad (2.1)$$

$$u(x_0) = u_0. \quad (2.2)$$

Здесь ${}_{a,x} D^{\alpha}$ – какой-либо оператор дифференцирования (1.1)–(1.6); $u(x)$ – неизвестная функция; $f(x, u(x))$ – заданная функция; x_0, u_0 – заданные числовые значения.

Разделим отрезок $[a, b]$ на n частей. Тогда получим сетку $\{x_i\}$ такую, что $x_i = a + ih$, где $h = (b-a)/n$. Построим для каждого оператора дифференцирования (1.1)–(1.6) его разностный аналог на отрезке $[x_i, x_{i+1}]$, а после подстановки в уравнение (2.1) получим разностное уравнение. Через u_i будем обозначать решение разностного уравнения, соответствующее узлу сетки x_i .

Производная Римана-Лиувилля. Преобразуем интеграл, входящий в формулу (1.1), используя интегрирование по частям и приближение $u'(\xi) \approx u'(a)$:

$$\int_a^x (x-\xi)^{-\alpha} u(\xi) d\xi = -\frac{(x-\xi)^{1-\alpha}}{1-\alpha} u(\xi) \Big|_{\xi=a}^{\xi=x} + \int_a^x \frac{(x-\xi)^{1-\alpha}}{1-\alpha} u'(\xi) d\xi \approx$$

$$\begin{aligned}
 &\approx \frac{(x-a)^{1-\alpha}}{1-\alpha} u(a) + u'(a) \int_a^x \frac{(x-\xi)^{1-\alpha}}{1-\alpha} d\xi = \\
 &= \frac{(x-a)^{1-\alpha}}{1-\alpha} u(a) - u'(a) \frac{(x-\xi)^{2-\alpha}}{(1-\alpha)(2-\alpha)} \Bigg|_{\xi=a}^{\xi=x} = \\
 &= \frac{(x-a)^{1-\alpha}}{1-\alpha} u(a) + \frac{(x-a)^{2-\alpha}}{(1-\alpha)(2-\alpha)} u'(a).
 \end{aligned}$$

Тогда для производной Римана-Лиувилля (1.1) получим

$$\begin{aligned}
 {}^{RL}D^\alpha u(x) &\approx \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dx} \left[\frac{(x-a)^{1-\alpha}}{1-\alpha} u(a) + \frac{(x-a)^{2-\alpha}}{(1-\alpha)(2-\alpha)} u'(a) \right] = \\
 &= \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{(1-\alpha)(x-a)^{-\alpha} u(a) + (x-a)^{1-\alpha} u'(a)}{1-\alpha} = \\
 &= \frac{(x-a)^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} \left((1-\alpha)u(a) + (x-a)u'(a) \right).
 \end{aligned}$$

Теперь рассмотрим производную Римана-Лиувилля на отрезке $[x_i, x_{i+1}]$. При этом значение $u'(x_i)$ заменим приближенным разностным выражением [16]

$$u'(x_i) \approx \frac{\Delta u(x_i)}{h} = \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h}.$$

Получим

$$\begin{aligned}
 {}^{RL}D^\alpha u(x) &\approx \frac{(x_{i+1} - x_i)^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} \left((1-\alpha)u(x_i) + (x_{i+1} - x_i) \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h} \right) = \\
 &= (u(x_{i+1}) - \alpha u(x_i)) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)}.
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

После подстановки в уравнение (2.1) получаем разностное уравнение

$$(u_{i+1} - \alpha u_i) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = f(x_i, u_i), \tag{2.4}$$

из которого получаем рекуррентную формулу

$$u_{i+1} = \alpha u_i + h^\alpha \Gamma(2-\alpha) f(x_i, u_i). \tag{2.5}$$

В частности, при $\alpha=1$ получаем $h^\alpha \Gamma(2-\alpha) = h$, тогда формула (2.5) совпадает с формулой классического метода Эйлера.

Производная Капуто. Рассмотрим производную Капуто на отрезке $[x_i, x_{i+1}]$. При этом значение $u'(\xi)$ заменим приближенным разностным выражением [16]

$$u'(\xi) \approx \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h}.$$

Тогда

$${}^C D^\alpha u(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \int_{x_i}^{x_{i+1}} (x_{i+1} - \xi)^{-\alpha} u'(\xi) d\xi \approx$$

$$\begin{aligned}
 &\approx \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{u(x_{i+1})-u(x_i)}{h} \int_{x_i}^{x_{i+1}} (x_{i+1}-\xi)^{-\alpha} d\xi = \\
 &= \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{u(x_{i+1})-u(x_i)}{h} \frac{h^{1-\alpha}}{1-\alpha} = \\
 &= (u(x_{i+1})-u(x_i)) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)}. \tag{2.6}
 \end{aligned}$$

После подстановки в уравнение (2.1) получаем разностное уравнение

$$(u_{i+1}-u_i) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = f(x_i, u_i), \tag{2.7}$$

из которого получаем рекуррентную формулу

$$u_{i+1} = u_i + h^\alpha \Gamma(2-\alpha) f(x_i, u_i). \tag{2.8}$$

В частности, при $\alpha=1$ получаем $h^\alpha \Gamma(2-\alpha) = h$, тогда формула (2.8) совпадает с формулой классического метода Эйлера.

Производная Маршо. Преобразуем интеграл, входящий в формулу (1.3), используя интегрирование по частям и приближение $u'(\xi) \approx u'(a)$:

$$\begin{aligned}
 \int_a^x \frac{u(x)-u(\xi)}{(x-\xi)^{1+\alpha}} d\xi &= (u(x)-u(\xi)) \frac{(x-\xi)^{-\alpha}}{\alpha} \Big|_{\xi=a}^{\xi=x} + \int_a^x \frac{(x-\xi)^{-\alpha}}{\alpha} u'(\xi) d\xi \approx \\
 &\approx -(u(x)-u(a)) \frac{(x-a)^{-\alpha}}{\alpha} + u'(a) \int_a^x \frac{(x-\xi)^{-\alpha}}{\alpha} d\xi = \\
 &= -(u(x)-u(a)) \frac{(x-a)^{-\alpha}}{\alpha} - u'(a) \frac{(x-\xi)^{1-\alpha}}{\alpha(1-\alpha)} \Big|_{\xi=a}^{\xi=x} = \\
 &= -(u(x)-u(a)) \frac{(x-a)^{-\alpha}}{\alpha} + u'(a) \frac{(x-a)^{1-\alpha}}{\alpha(1-\alpha)} = \\
 &= \frac{(x-a)^{-\alpha}}{\alpha(1-\alpha)} ((x-a)u'(a) - (1-\alpha)(u(x)-u(a))).
 \end{aligned}$$

Тогда для производной Маршо получим

$$\begin{aligned}
 {}^M_{a,x} D^\alpha u(x) &\approx \frac{u(x)}{\Gamma(1-\alpha)(x-a)^\alpha} + \frac{\alpha}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{(x-a)^{-\alpha}}{\alpha(1-\alpha)} ((x-a)u'(a) - (1-\alpha)(u(x)-u(a))) = \\
 &= \frac{(x-a)^{-\alpha}}{(1-\alpha)\Gamma(1-\alpha)} ((1-\alpha)u(x) + (x-a)u'(a) - (1-\alpha)(u(x)-u(a))) = \\
 &= \frac{(x-a)^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} ((1-\alpha)u(a) + (x-a)u'(a)).
 \end{aligned}$$

Теперь рассмотрим производную Маршо на отрезке $[x_i, x_{i+1}]$. При этом значение $u'(x_i)$ заменим приближенным разностным выражением [16]

$$u'(x_i) \approx \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h}.$$

Получим

$$\begin{aligned} {}_{x_i, x_{i+1}}^M D^\alpha u(x) &\approx \frac{(x_{i+1} - x_i)^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} \left((1-\alpha)u(x_i) + (x_{i+1} - x_i) \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h} \right) = \\ &= (u(x_{i+1}) - \alpha u(x_i)) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

После подстановки в уравнение (2.1) получаем разностное уравнение

$$(u_{i+1} - \alpha u_i) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = f(x_i, u_i), \quad (2.10)$$

из которого получаем рекуррентную формулу

$$u_{i+1} = \alpha u_i + h^\alpha \Gamma(2-\alpha) f(x_i, u_i). \quad (2.11)$$

Формула (2.11) совпадает с формулой (2.5) (случай производной Римана-Лиувилля).

Производная Коимбры. Рассмотрим производную Коимбры на отрезке $[x_i, x_{i+1}]$.

При этом значение $u'(\xi)$ заменим приближенным разностным выражением [16]

$$u'(\xi) \approx \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} {}_{x_i, x_{i+1}}^{Co} D^\alpha u(x) &= \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \left(f(x_i) x_{i+1}^{-\alpha} + \int_{x_i}^{x_{i+1}} (x_{i+1} - \xi)^{-\alpha} u'(\xi) d\xi \right) \approx \\ &\approx \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \left(u(x_i) x_{i+1}^{-\alpha} + \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h} \int_{x_i}^{x_{i+1}} (x_{i+1} - \xi)^{-\alpha} d\xi \right) = \\ &= \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \left(u(x_i) x_{i+1}^{-\alpha} + \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h} \frac{h^{1-\alpha}}{1-\alpha} \right) = \\ &= \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \left(u(x_i) x_{i+1}^{-\alpha} (1-\alpha) + (u(x_{i+1}) - u(x_i)) h^{-\alpha} \right) = \\ &= u(x_{i+1}) \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} - u(x_i) \frac{h^{-\alpha} - x_{i+1}^{-\alpha} (1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

После подстановки в уравнение (2.1) получаем разностное уравнение

$$u_{i+1} \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} - u_i \cdot \frac{h^{-\alpha} - x_{i+1}^{-\alpha} (1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)} = f(x_i, u_i), \quad (2.13)$$

из которого получаем рекуррентную формулу

$$u_{i+1} = u_i \left(1 - h^\alpha x_{i+1}^{-\alpha} (1-\alpha) \right) + h^\alpha \Gamma(2-\alpha) f(x_i, u_i). \quad (2.14)$$

В частности, при $\alpha = 1$ получаем $1 - h^\alpha x_{i+1}^{-\alpha} (1-\alpha) = 1$ и $h^\alpha \Gamma(2-\alpha) = h$, тогда формула (2.14) совпадает с формулой классического метода Эйлера.

Производная Жюмари. Преобразуем интеграл, входящий в формулу (1.5), используя интегрирование по частям и приближение $u'(\xi) \approx u'(a)$:

$$\int_a^x (x-\xi)^{-\alpha} (u(\xi) - u(a)) d\xi = -\frac{(x-\xi)^{1-\alpha}}{1-\alpha} (u(\xi) - u(a)) \Big|_{\xi=a}^{\xi=x} + \int_a^x \frac{(x-\xi)^{1-\alpha}}{1-\alpha} u'(\xi) d\xi \approx$$

$$\approx u'(a) \int_a^x \frac{(x-\xi)^{1-\alpha}}{1-\alpha} d\xi = -u'(a) \frac{(x-\xi)^{2-\alpha}}{(1-\alpha)(2-\alpha)} \Big|_{\xi=a}^{\xi=x} = \frac{(x-a)^{2-\alpha}}{(1-\alpha)(2-\alpha)} u'(a).$$

Тогда для производной Жюмари (1.5) получим

$${}_{a,x}^J D^\alpha u(x) \approx \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dx} \left[\frac{(x-a)^{2-\alpha}}{(1-\alpha)(2-\alpha)} u'(a) \right] =$$

$$= \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{(x-a)^{1-\alpha} u'(a)}{1-\alpha} = \frac{(x-a)^{1-\alpha} u'(a)}{\Gamma(2-\alpha)}.$$

Теперь рассмотрим производную Жюмари на отрезке $[x_i, x_{i+1}]$. При этом значение $u'(x_i)$ заменим приближенным разностным выражением [16]

$$u'(x_i) \approx \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h}.$$

Получим

$${}_{x_i}^J D^\alpha u(x) \approx \frac{(x_{i+1} - x_i)^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h} = (u(x_{i+1}) - u(x_i)) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)}. \quad (2.15)$$

После подстановки в уравнение (2.1) получаем разностное уравнение

$$(u_{i+1} - u_i) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = f(x_i, u_i), \quad (2.16)$$

из которого получаем рекуррентную формулу

$$u_{i+1} = u_i + h^\alpha \Gamma(2-\alpha) f(x_i, u_i). \quad (2.17)$$

Формула (2.17) совпадает с формулой (2.8) (случай производной Капуто).

Производная Капуто-Фабрицио. Рассмотрим производную Капуто-Фабрицио на отрезке $[x_i, x_{i+1}]$. При этом значение $u'(\xi)$ заменим приближенным разностным выражением [16]

$$u'(\xi) \approx \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h}.$$

Тогда

$${}_{x_i, x_{i+1}}^{CF} D^\alpha u(x) = \frac{1}{1-\alpha} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \exp\left(-\alpha \frac{x_{i+1} - \xi}{1-\alpha}\right) u'(\xi) d\xi \approx$$

$$\approx \frac{1}{1-\alpha} \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \exp\left(-\alpha \frac{x_{i+1} - \xi}{1-\alpha}\right) d\xi =$$

$$= \frac{1}{1-\alpha} \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h} \frac{1-\alpha}{\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right)\right) =$$

$$= (u(x_{i+1}) - u(x_i)) \cdot \frac{1}{h\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right)\right). \quad (2.18)$$

После подстановки в уравнение (2.1) получаем разностное уравнение

$$(u_{i+1} - u_i) \cdot \frac{1}{h\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right) \right) = f(x_i, u_i), \quad (2.19)$$

из которого получаем рекуррентную формулу

$$u_{i+1} = u_i + \frac{h\alpha}{1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right)} f(x_i, u_i). \quad (2.20)$$

В частности, при $\alpha \rightarrow 1-0$ получаем $\frac{h\alpha}{1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right)} \rightarrow h$, тогда формула (2.20) совпадает

с формулой классического метода Эйлера.

3. Порядок разностной аппроксимации операторов дифференцирования. Для определения погрешности разностных схем найдем значение функции $u(x)$ в точке x_{i+1} через разложение функции в ряд Тейлора в окрестности x_i :

$$u(x_{i+1}) = u(x_i + h) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{u^{(k)}(x_i)}{k!} h^k = u(x_i) + hu'(x_i) + O(h^2). \quad (3.1)$$

Производные Римана-Лиувилля и Маршо. Подставим (3.1) в выражение (2.3):

$$\begin{aligned} {}_{x_i, x_{i+1}}^{RL} D^\alpha u(x_i) &\approx (u(x_{i+1}) - \alpha u(x_i)) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = \\ &= \left((1-\alpha)u(x_i) + hu'(x_i) + O(h^2) \right) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = \\ &= \frac{(1-\alpha)h^{-\alpha}u(x_i) + h^{1-\alpha}u'(x_i)}{\Gamma(2-\alpha)} + O(h^{2-\alpha}). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Таким образом, порядок разностной аппроксимации для случаев производных Римана-Лиувилля и Маршо равен $2-\alpha$.

Производные Капуто и Жюмари. Подставим (3.1) в выражение (2.6):

$$\begin{aligned} {}_{x_i}^C D^\alpha u(x) &\approx (u(x_{i+1}) - u(x_i)) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = \\ &= \left(hu'(x_i) + O(h^2) \right) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = \\ &= \frac{h^{1-\alpha}u'(x_i)}{\Gamma(2-\alpha)} + O(h^{2-\alpha}). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Таким образом, порядок разностной аппроксимации для случаев производных Капуто и Жюмари равен $2-\alpha$.

Производная Коимбры. Подставим (3.1) в выражение (2.12):

$$\begin{aligned} {}_{x_i}^{CO} D^\alpha u(x_i) &\approx u(x_{i+1}) \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} - u(x_i) \frac{h^{-\alpha} - x_{i+1}^{-\alpha}(1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)} = \\ &= u(x_i) \frac{x_{i+1}^{-\alpha}(1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)} + \left(hu'(x_i) + O(h^2) \right) \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = \end{aligned}$$

$$= u(x_i) \frac{x_{i+1}^{-\alpha} (1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)} + hu'(x_i) \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} + O(h^{2-\alpha}). \quad (3.4)$$

Таким образом, порядок разностной аппроксимации для случая производной Коимбры равен $2-\alpha$.

Производная Капуто-Фабрицио. Подставим (3.1) в выражение (2.12):

$$\begin{aligned} {}_{x_i}^{CF} D^\alpha u(x_i) &\approx (u(x_{i+1}) - u(x_i)) \cdot \frac{1}{h\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right) \right) = \\ &= \left(hu'(x_i) + O(h^2) \right) \cdot \frac{1}{h\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right) \right) = \\ &= \frac{u'(x_i)}{\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right) \right) + O(h). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Таким образом, порядок разностной аппроксимации для случая производной Капуто-Фабрицио равен 1.

4. Порядок погрешности аппроксимации разностных уравнений. Обозначим через e_i глобальную погрешность исследуемого метода в точке x_i :

$$e_i = u_i - u(x_i). \quad (4.1)$$

Тогда

$$u_i = u(x_i) + e_i. \quad (4.2)$$

Производные Римана-Лиувилля и Маршо. Следуя [16], подставим (4.2) в разностное уравнение (2.4):

$$\left(u(x_{i+1}) + e_{i+1} - \alpha(u(x_i) + e_i) \right) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = f(x_i, u(x_i) + e_i),$$

откуда следует

$$(e_{i+1} - \alpha e_i) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = f(x_i, u(x_i) + e_i) - (u(x_{i+1}) - \alpha u(x_i)) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)}. \quad (4.3)$$

Как в [16], определим погрешность аппроксимации разностного уравнения (2.4):

$$\psi_i^{(1)} = -(u(x_{i+1}) - \alpha u(x_i)) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} + f(x_i, u(x_i)), \quad (4.4)$$

Тогда из (3.2) получаем

$$\psi_i^{(1)} = -{}_{x_i}^{RL} D^\alpha u(x_i) + f(x_i, u(x_i)) + O(h^{2-\alpha}) = O(h^{2-\alpha}). \quad (4.5)$$

Производные Капуто и Жюмари. Подставим (4.2) в разностное уравнение (2.7):

$$\left(u(x_{i+1}) + e_{i+1} - (u(x_i) + e_i) \right) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = f(x_i, u(x_i) + e_i),$$

откуда следует

$$(e_{i+1} - e_i) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = f(x_i, u(x_i) + e_i) - (u(x_{i+1}) - u(x_i)) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)}. \quad (4.6)$$

Определим погрешность аппроксимации разностного уравнения (2.7):

$$\psi_i^{(1)} = -(u(x_{i+1}) - u(x_i)) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} + f(x_i, u(x_i)). \quad (4.7)$$

Тогда из (3.3) получаем

$$\psi_i^{(1)} = -{}_{x_i}^C D^\alpha u(x_i) + f(x_i, u(x_i)) + O(h^{2-\alpha}) = O(h^{2-\alpha}). \quad (4.8)$$

Производная Коимбры. Подставим (4.2) в разностное уравнение (2.13):

$$(u(x_{i+1}) + e_{i+1}) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} - (u(x_i) + e_i) \cdot \frac{h^{-\alpha} - x_{i+1}^{-\alpha}(1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)} = f(x_i, u(x_i) + e_i),$$

откуда следует

$$e_{i+1} \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} - e_i \cdot \frac{h^{-\alpha} - x_{i+1}^{-\alpha}(1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)} = f(x_i, u(x_i) + e_i) - \left[u(x_{i+1}) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} - u(x_i) \cdot \frac{h^{-\alpha} - x_{i+1}^{-\alpha}(1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)} \right]. \quad (4.9)$$

Определим погрешность аппроксимации разностного уравнения (2.13):

$$\psi_i^{(1)} = - \left[u(x_{i+1}) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} - u(x_i) \cdot \frac{h^{-\alpha} - x_{i+1}^{-\alpha}(1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)} \right] + f(x_i, u(x_i)). \quad (4.10)$$

Тогда из (3.4) получаем

$$\psi_i^{(1)} = - {}_{x_i}^{CO} D^\alpha u(x_i) + f(x_i, u(x_i)) + O(h^{2-\alpha}) = O(h^{2-\alpha}). \quad (4.11)$$

Производная Капуто-Фабрицио. Подставим (4.2) в разностное уравнение (2.19):

$$(u(x_{i+1}) + e_{i+1} - (u(x_i) + e_i)) \cdot \frac{1}{h\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right) \right) = f(x_i, u(x_i) + e_i),$$

откуда следует

$$(e_{i+1} - e_i) \cdot \frac{1}{h\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right) \right) = f(x_i, u(x_i) + e_i) - (u(x_{i+1}) - u(x_i)) \cdot \frac{1}{h\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right) \right). \quad (4.12)$$

Определим погрешность аппроксимации разностного уравнения (2.19):

$$\psi_i^{(1)} = -(u(x_{i+1}) - u(x_i)) \cdot \frac{1}{h\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right) \right) + f(x_i, u(x_i)). \quad (4.13)$$

Тогда из (3.4) получаем

$$\psi_i^{(1)} = - {}_{x_i}^{CF} D^\alpha u(x_i) + f(x_i, u(x_i)) + O(h) = O(h). \quad (4.14)$$

5. Сходимость построенных методов. Для доказательства сходимости построенных методов воспользуемся определениями [16]:

- метод сходится в заданной точке x_i , если глобальная погрешность $|e_i| \rightarrow 0$ в этой точке при $h \rightarrow 0$;
- метод сходится на заданном отрезке, если он сходится в каждой точке этого отрезка.

Пусть

$$\psi_i^{(2)} = f(x_i, u(x_i) + e_i) + f(x_i, u(x_i)). \quad (5.1)$$

Тогда, по теореме о среднем значении,

$$\psi_i^{(2)} = e_i f'_u(x_i, u(x_i) + \theta e_i), \quad (5.2)$$

где $0 \leq \theta \leq 1$. Будем полагать, что f'_u ограничена. Тогда справедлива оценка

$$e_i f'_u(x_i, u(x_i) + \theta_{\min} e_i) \leq \psi_i^{(2)} \leq e_i f'_u(x_i, u(x_i) + \theta_{\max} e_i),$$

где

$$\theta_{\min} = \arg \min_{0 \leq \theta \leq 1} e_i f'_u(x_i, u(x_i) + \theta e_i), \quad \theta_{\max} = \arg \max_{0 \leq \theta \leq 1} e_i f'_u(x_i, u(x_i) + \theta e_i).$$

Таким образом, $\psi_i^{(2)}$ является ограниченной величиной.

Производные Римана-Лиувилля и Маршо. На основе (4.3), (4.4), (5.1) и (5.2) для случаев производных Римана-Лиувилля и Маршо будет справедливо

$$(e_{i+1} - \alpha e_i) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} = O(h^{2-\alpha}) + e_i f'_u(x_i, u(x_i)) + \theta e_i.$$

Докажем сходимость итерационного процесса (2.5) (равно как и (2.11)) методом математической индукции. Так, $e_0 = u_0 - u(x_0) = 0$, тогда получим $e_1 = O(h^{2-\alpha})$.

Теперь предположим, что $e_i = O(h^{2-\alpha})$. Тогда получим

$$(e_{i+1} - \alpha O(h^{2-\alpha})) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = O(h^{2-\alpha}) + O(h^{2-\alpha}) f'_u(x_i, u(x_i)) + \theta O(h^{2-\alpha}) = O(h^{2-\alpha})$$

или

$$e_{i+1} - \alpha O(h^{2-\alpha}) = O(h^2),$$

откуда следует, что $e_{i+1} = O(h^{2-\alpha})$.

Теперь, поскольку для каждого i справедлива оценка глобальной погрешности

$$e_i = O(h^{2-\alpha}),$$

т.е. $|e_i| \leq C \cdot h^{2-\alpha}$ (где некоторая постоянная $C > 0$), то при $h \rightarrow 0$ получим $|e_i| \rightarrow 0$.

Итерационный метод (2.5) (равно как и (2.11)) сходится.

Производные Капуто и Жюмари. На основе (4.6), (4.7), (5.1) и (5.2) для случаев производных Капуто и Жюмари будет справедливо

$$(e_{i+1} - e_i) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} = O(h^{2-\alpha}) + e_i f'_u(x_i, u(x_i)) + \theta e_i.$$

Докажем сходимость итерационного процесса (2.8) (равно как и (2.17)) методом математической индукции. Так, $e_0 = u_0 - u(x_0) = 0$, тогда получим $e_1 = O(h^{2-\alpha})$.

Теперь предположим, что $e_i = O(h^{2-\alpha})$. Тогда получим

$$(e_{i+1} - O(h^{2-\alpha})) \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} = O(h^{2-\alpha}) + O(h^{2-\alpha}) f'_u(x_i, u(x_i)) + \theta O(h^{2-\alpha}) = O(h^{2-\alpha})$$

или

$$e_{i+1} - O(h^{2-\alpha}) = O(h^2),$$

откуда следует, что $e_{i+1} = O(h^{2-\alpha})$.

Теперь, поскольку для каждого i справедлива оценка глобальной погрешности

$$e_i = O(h^{2-\alpha}),$$

т.е. $|e_i| \leq C \cdot h^{2-\alpha}$ (где некоторая постоянная $C > 0$), то при $h \rightarrow 0$ получим $|e_i| \rightarrow 0$.

Итерационный метод (2.8) (равно как и (2.17)) сходится.

Производная Коимбры. На основе (4.3), (4.4), (5.1) и (5.2) для случая производной Коимбры будет справедливо

$$e_{i+1} \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} - e_i \cdot \frac{h^{-\alpha} - x_{i+1}^{-\alpha}(1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)} = \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} = O(h^{2-\alpha}) + e_i f'_u(x_i, u(x_i)) + \theta e_i.$$

Докажем сходимость итерационного процесса (2.14) методом математической индукции. Так, $e_0 = u_0 - u(x_0) = 0$, тогда получим $e_1 = O(h^{2-\alpha})$.

Теперь предположим, что $e_i = O(h^{2-\alpha})$. Тогда получим

$$e_{i+1} \cdot \frac{h^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} - O(h^{2-\alpha}) \cdot \frac{h^{-\alpha} - x_{i+1}^{-\alpha}(1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)} = O(h^{2-\alpha}) + \\ + O(h^{2-\alpha})f'_u(x_i, u(x_i)) + \theta O(h^{2-\alpha}) = O(h^{2-\alpha})$$

или

$$e_{i+1} - O(h^{2-\alpha}) = O(h^2),$$

откуда следует, что $e_{i+1} = O(h^{2-\alpha})$.

Теперь, поскольку для каждого i справедлива оценка глобальной погрешности

$$e_i = O(h^{2-\alpha}),$$

т.е. $|e_i| \leq C \cdot h^{2-\alpha}$ (где некоторая постоянная $C > 0$), то при $h \rightarrow 0$ получим $|e_i| \rightarrow 0$.

Итерационный метод (2.14) сходится.

Производная Капуто-Фабрицио. На основе (4.12), (4.13), (5.1) и (5.2) для случая производной Коимбры будет справедливо

$$(e_{i+1} - e_i) \cdot \frac{1}{h\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right) \right) = \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} = O(h) + e_i f'_u(x_i, u(x_i)) + \theta e_i.$$

Докажем сходимость итерационного процесса (2.14) методом математической индукции. Так, $e_0 = u_0 - u(x_0) = 0$, тогда получим

$$e_1 \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right) \right) = e_1 \cdot O(h) = O(h^2), \\ e_1 = O(h).$$

Теперь предположим, что $e_i = O(h)$. Тогда получим

$$(e_{i+1} - O(h)) \cdot \frac{1}{h\alpha} \left(1 - \exp\left(\frac{h\alpha}{\alpha-1}\right) \right) = O(h) + O(h)f'_u(x_i, u(x_i)) + \theta O(h) = O(h)$$

или

$$e_{i+1} - O(h) = O(h),$$

откуда следует, что $e_{i+1} = O(h)$.

Теперь, поскольку для каждого i справедлива оценка глобальной погрешности

$$e_i = O(h),$$

т.е. $|e_i| \leq C \cdot h$ (где некоторая постоянная $C > 0$), то при $h \rightarrow 0$ получим $|e_i| \rightarrow 0$.

Итерационный метод (2.20) сходится.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Podlubny I. Fractional differential equations / I. Podlubny. – San Diego: Academic Press, 1999. – XXIV, 340 p.
2. Псху А.В. Уравнения в частных производных дробного порядка / А.В. Псху. – М.: Наука, 2005. – 199 с.
3. Нахушев А.М. Дробное исчисление и его применение / А.М. Нахушев. – М.: Физматлит, 2003. – 272 с.
4. Kilbas A.A. Theory and applications of fractional differential equations / A.A. Kilbas, H.M. Srivastava, J.J. Trujillo. – Amsterdam: Elsevier B.V., 2006. – XV, 523 p.

5. Atanacković T.M. Fractional calculus with applications in mechanics / T.M. Atanacković, S. Pilipović, B. Stanković, D. Zorica. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2014. – XV, 406 p.
6. Caputo M. A new dissipation model based on memory mechanism / M. Caputo, F. Mainardi // Pure Appl. Geophys. – 1971. – Vol. 91, No. 8. – P. 134-147.
7. Rogers L. Operators and fractional derivatives for viscoelastic constitutive equations / L. Rogers // J. Rheol. – 1983. – Vol. 27. – P. 351-372.
8. Koeller R.C. Applications of fractional calculus to the theory of viscoelasticity / R.C. Koeller // Trans. ASME J. Appl. Mech. – 1984. – Vol. 51. – P. 299-307.
9. Caputo M. The rheology of an anelastic medium studied by means of the observation of the splitting of its eigenfrequencies / M. Caputo // J. Acoust. Soc. Am. – 1989. – Vol. 86, No. 5. – P. 1984-1987.
10. Бейбалаев В.Д. Одношаговые методы решения задачи Коши для обыкновенного дифференциального уравнения с производными дробного порядка / В.Д. Бейбалаев // Вестн. Дагест. гос. ун-та. – 2011. – Вып. 6. – С. 67-72.
11. Бейбалаев В.Д. О разностных методах решения задачи Коши для обыкновенного дифференциального уравнения с оператором дробного дифференцирования / В.Д. Бейбалаев, И.А. Абдуллаев, К.А. Наврузова, Т.Ю. Гаджиева // Вестн. Дагест. гос. ун-та. – 2014. – Вып. 6. – С. 53-61.
12. Самко С.Г. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения / С.Г. Самко, А.А. Килбас, О.И. Маричев. – Минск: Наука и техника, 1987. – 688 с.
13. Li C. Theory and numerical approximations of fractional integrals and derivatives / C. Li, M. Cai. – Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2019. – XIII, 312 p.
14. de Oliveira E.C. A review of definitions for fractional derivatives and integral / E.C. de Oliveira, J.A.T. Machado // Math. Probl. Eng. – 2014. – No. 2. – P. 1-6.
15. Caputo M. A new definition of fractional derivative without singular kernel / M. Caputo, M. Fabrizio // Progr. Fract. Differ. Appl. – 2015. – No. 1. – P.73-85.
16. Самарский А.А. Численные методы / А.А. Самарский, А.В. Гулин. – М.: Наука, 1989. – 432 с.

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

ON THE SINGLE-STEP EXPLICIT METHODS FOR SOLVING THE CAUCHY PROBLEM FOR THE FRACTIONAL ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATIONS

E.S. Glushankov

The single-step explicit numerical methods are constructed for solving the Cauchy problem for the fractional ordinary differential equation of order not exceeding first. The method belong to the family of generalized Euler methods. Several known fractional differential operators are considered. The orders of difference approximations are defined, the estimations of the global truncation error are evaluated, the convergence of the methods is proved.

Keywords: fractional derivative, fractional ordinary differential equation, Cauchy problem, generalized Euler method, explicit methods.

Глушанков Евгений Сергеевич

кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры теории упругости и
вычислительной математики имени академика
А.С. Космодамианского
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: evgenij.glushankov@gmail.com

Glushankov Eugene Sergeevich

Cand. Sci., Phys.-Math.
Associate Professor at the Department of Elasticity
Theory and Computational Mathematics named after
academician A.S. Kosmodamiansiy,
Donetsk National University, Donetsk, DPR, RF.

Ф И З И К А

УДК 538.9+51-73

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ НА ПРИМЕРЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА
 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$**

© 2022. Д. В. Кузенко

Построена модель активационных процессов, в которой отклик системы на внешнее воздействие представлен суммой активационных процессов с различной энергией активации. Проанализировано поведение модельной экспоненциальной функции вероятности активационного процесса, который может иметь место в конденсированных средах, в зависимости от энергии внешнего воздействия и энергии активации. На примере сегнетоэлектрика $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ показана возможность разложения функции отклика $(\epsilon(T))$ на сумму элементарных активационных процессов, а также влияние функции активации процесса, которая зависит от энергии внешнего воздействия и энергии активации. Модель может быть полезна при анализе температурных или полевых зависимостей откликов системы (проводимости, диффузии, массопереноса), а также для целенаправленного формирования амплитудно-полевых зависимостей при практическом применении конкретных материалов.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик; пьезоэлектрическая керамика; цирконат-титанат свинца; диэлектрическая проницаемость; энергия активации; активационный процесс; конденсированные среды; уравнение Аррениуса.

Введение. Целью статьи является теоретическое и экспериментальное исследование активационных процессов в конденсированных средах. Для этого проведены измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика на основе твердого раствора цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (ЦТС). Выполнены расчеты энергий активации по экспериментальным зависимостям и предложена модель активационных процессов в конденсированных средах.

В теории конденсированного состояния активация является одним из фундаментальных процессов, который приводит к изменению структуры и свойств вещества. Широкий спектр свойств конденсированного состояния вещества относится к классу термически активируемых процессов, среди которых вязкость, ионная проводимость и массоперенос [1]. Трансформация молекулярных структур также проходит по активационному механизму, где выделяют два процесса: низкотемпературное молекулярное туннелирование и высокотемпературный процесс (зависимостью Аррениуса) [2]. Изучение температурно-активационных процессов позволяет определить прыжковый механизм проводимости полупроводников [3, 4], а также доли компонентов электропроводности — термоактивационного и туннельного характера [5, 6]. При этом для корректного определения энергии активации процесса необходим учет возможного изменения величины барьера элементарного акта с температурой [7, 8]. В рамках этой концепции переменной энергии активации обсуждается кинетика таких процессов, как перенос электрона, жидкофазная полимеризация, десорбция из твердых тел и разложение в твердой фазе [7], а также активационная динамика стекол [9]. Оценка скорости реакции активационных процессов является частью теории переходного состояния, важным применением

которой является работа батарей и катализаторов, которые функционируют в масштабе времени от миллисекунд до секунд [10]. К методам обнаружения переходных состояний относится метод активации-релаксации [11], который позволяет понять эволюцию систем, в которых могут быть активизируемые события, происходящие в масштабе времени от наносекунд до часа и более [12], а также изучить механизмы диффузии и релаксации дефектов, процессы роста и катализа [13]. Энергия активации самодиффузии и объемной диффузии атомов в твердых телах и биомембранах также определяется на основе эффективной энергии межатомного взаимодействия [14, 15].

Активационные процессы ярко проявляются при возникновении флуктуаций – локализованных состояний атомов с резко повышенной энергией или амплитудой колебаний. Именно флуктуации играют определяющую роль в разнообразных физических процессах: диффузии, испарения, пластического деформирования, высокоэластического деформирования полимерных тел, разрушения, химических реакций, электронных переходов, биологического функционирования и многих других [16]. Активационные процессы при низких и высоких активационных энергиях имеют различную кинетику. В последнем случае для своего осуществления они требуют накопления нескольких возбуждений [17], в результате чего активационный барьер имеет дискретную энергетическую структуру [18]. Применения активационного анализа разнообразны. Это и изучение фотонной активации структурных релаксаций в стеклообразных расплавах и замороженных стеклах, содержащих молекулы, способные к фотоизомеризации [19]. И получение спектров энергии возбуждения активации, рассчитанных с помощью релаксационной функции отношения для аморфных материалов [20]. А также определение условий динамического стеклования, когда температура понижается ниже определенной точки и время релаксации значительно увеличивается [21]. Это является важным для технологий оптического хранения информации в аморфных материалах. В кислородсодержащих керамиках (как исследуемая нами сегнетоэлектрическая керамика ЦТС) определяют энергию активации диффузии через кислородные вакансии для ионов кислорода [22]. В органических веществах вопрос определения энергии активации также является актуальным при изучении разложения нитроароматических взрывчатых веществ [23]. Для определения энергий активации применяют различные методы: циклическая вольтамперометрия [24]; метод Холла [25]; температурная зависимость константы оптического затухания [26] и т.д. Стоит отметить, что активно исследуется механическая активация в твердых телах, в том числе активация пластической деформации [27], активация изнашивания при трении [28], активация термического разложения при ударе [29] и т.д.

Широкий круг вопросов, которые возникают в теории активационных процессов, а также разнообразие методов и объектов для исследования позволили нам сформулировать задачу построения модели активационных процессов. Ранее нами были определены критические электрические поля [30] и температуры [31], которые приводят к необратимым изменениям доменной структуры и поляризованного состояния образцов пьезокерамики на основе ЦТС, что является проявлением некоего активационного процесса. Далее мы проанализировали температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов пьезокерамики ЦТС и установили наличие трех температурно-активационных процессов при нагревании образца до температуры точки Кюри [32]. Это и определило направление нашего дальнейшего исследования.

Методика эксперимента. В данной статье мы продолжаем исследование, опубликованное в [31, 32]. Поэтому методика эксперимента основывается на методике, описанной в [31, 32].

Для исследования использовали пьезокерамические образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм на основе сегнетожесткого твердого раствора системы ЦТС $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$.

Исследуемый твердый раствор ЦТС находится в морфотропной области на фазовой диаграмме состав (Zr/Ti) – температура, для которой характерно сосуществование доменов ромбоэдрической (Rh) и тетрагональной (Т) фаз в объеме образца.

Для приготовления керамических образцов на основе ЦТС использовали традиционный метод твердофазной реакции с использованием реактивов высокой чистоты. Образцы готовили из оксидов (ZrO_2 , TiO_2) и карбонатов (PbCO_3 , SrCO_3). Легирующие химические элементы добавлялись в смесь элементов на основе ЦТС в виде оксидов. Полученную оксидно-карбонатную смесь перемешивали и измельчали в течение 3 часов. Прокаливание проводили при температуре 850 °С (первая стадия) в течение 2 часов и при температуре 1050 °С (вторая стадия) в течение 2 часов в глиноземных тиглях. Вторая ступень осуществлялась в атмосфере PbO. Прокаленный порошок измельчали в шаровой мельнице в течение 4 часов. Высушенный порошок смешивали с поливиниловым спиртом и прессовали с давлением 1 т/см² в диски диаметром 15 мм и толщиной около 1 мм. Спекание керамических образцов проводили при температуре 1250 °С в течение 2 часов и в атмосфере PbO. Плотность образцов определена гидростатическим взвешиванием (7,6 г/см³) и равна 97 % от теоретической плотности, определенной рентгенографическим методом. На верхнюю и нижнюю грани диска в качестве электродов наносили серебряную пасту. Обжиг серебра проводили при температуре 700 °С в течение 10 мин. Поляризацию керамических образцов проводили при температуре 120 °С в постоянном электрическом поле 3 кВ/мм в течение 1 часа с последующим охлаждением до комнатной температуры в поле.

Диэлектрические свойства измеряли с помощью измерителя LCR E7-8 на частоте 1 кГц при амплитуде измеряемого поля 4,3 В/мм. Фазовый состав образцов контролировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 по отфильтрованному Си Ка-излучению. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ определена по измерению температурной зависимости емкости сегнетоэлектрического образца мостовым методом. Температура образца фиксировалась хромель-алюмелевую термопарой.

Результаты и обсуждение.

1. Общая модель активационных процессов. Определим основные положения модели активационных процессов в конденсированных средах. В классическом понимании активационного процесса вероятность этого процесса пропорциональна экспоненте обратной энергии внешнего воздействия с учетом параметров конкретного активационного процесса:

$$W_i = a_i(U_i) \cdot b_i(E) \cdot \exp\left(-\frac{U_i}{E}\right),$$

где $a_i(U_i)$ – коэффициент, зависящий от энергии активации U_i и определяющий вклад i -го активационного процесса в общий активационный процесс; $b_i(E)$ – коэффициент, зависящий от амплитуды внешнего воздействия E . Энергия внешнего воздействия может иметь различную физическую природу, в том числе тепловую, световую, механическую.

Многие физические характеристики конденсированных веществ являются производными от функций состояния (например: теплоёмкость, энтропия). Поэтому, для начала посмотрим, как зависит вероятность активационного процесса W_i от энергии

внешнего воздействия E при разных значениях энергии активации U_i и первая производная вероятности активационного процесса W_E' по энергии E :

$$\frac{dW_i}{dE} = W_i \cdot (U_i \cdot E^{-2} + \frac{db_i(E)}{dE} \cdot b_i^{-1}(E)).$$

Для построения зависимости $W_E'(E)$ возьмем интервал энергий активации U от 0,1 эВ до 3 эВ при шаге $\Delta U = 0,1$ эВ. Выбор граничного значения энергии активации обусловлен тем, что для конденсированных сред энергия 3 эВ является характерной (ширина запрещенной зоны, энергия протекания химических реакций). В нашей модели коэффициент $b_i(E)$ зависит от внешнего воздействия E . Вид этой зависимости может быть различным в зависимости от типа конденсированного вещества и конкретного процесса активации. Поэтому рассмотрим простейший случай, когда коэффициенты $a_i(U_i)=1$ и $b_i(E)=1$. Результаты вычислений приведены на рис. 1.

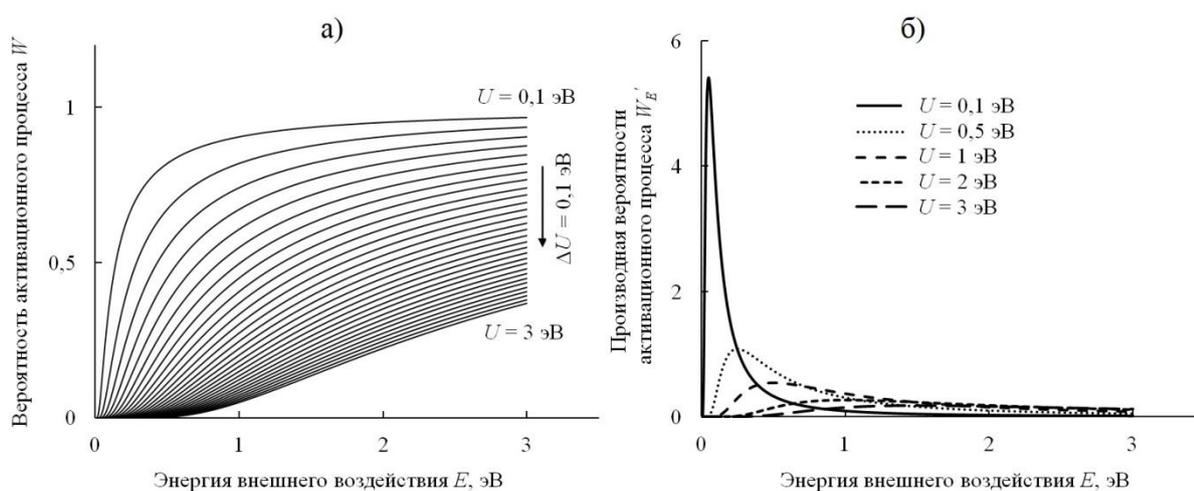


Рис. 1. Зависимости от энергии внешнего воздействия E вероятности активационного процесса W для значений энергии активации от $U = 0,1$ эВ до $U = 3$ эВ с шагом $\Delta U = 0,1$ эВ (а) и производной вероятности активационного процесса W_E' для значений энергии активации $U = 0,1; 0,5; 1; 2; 3$ эВ (б)

На рис. 1, а видно, что при определенном значении энергии внешнего воздействия E вероятность активационного процесса W_i снижается с ростом энергии активации U_i . Далее для каждой зависимости производной активационного процесса W_E' от энергии внешнего воздействия $W_E'(E)$ найдем ее максимальное значение и вероятность активационного процесса, соответствующую этому максимуму производной $W_{E'_{max}} \rightarrow W$ (рис. 2, а). Значение этой вероятности является постоянной величиной ($W = 0,135$). Взаимосвязь энергии активации U и энергии внешнего воздействия E , соответствующие максимуму производной вероятности активационного процесса $W_{E'_{max}}$ показана на рис. 2, б. Максимальная скорость роста вероятности активационного процесса происходит при значении энергии внешнего воздействия E равной половине значения энергии активации U для данного активационного процесса:

$$U(E) = 2 \cdot E.$$

Дальнейшим тезисом предлагаемой модели активационных процессов будет предположение того, что элементарные активационные процессы происходят независимо один от другого. Тогда вероятность общего активационного процесса W равна сумме вероятностей n элементарных активационных процессов W_i :

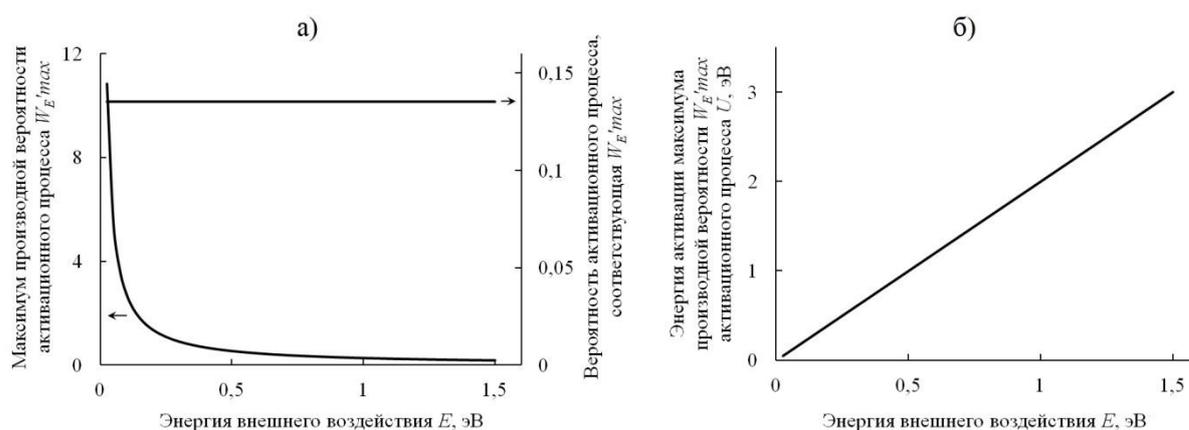


Рис. 2. Зависимости от энергии внешнего воздействия E максимума производной вероятности активационного процесса $W_E'max$ и вероятности активационного процесса W , соответствующей $W_E'max$ (а), а также энергии активации U максимума производной вероятности активационного процесса $W_E'max$, полученные из анализа данных на рис. 1 (б)

$$W = \sum_{i=1}^n W_i.$$

В качестве простейшего примера рассмотрим процесс, в котором протекает два активационных процесса с вероятностями W_1 , W_2 и энергиями активации $U_1 = 0,1$ эВ, $U_2 = 1$ эВ соответственно. Для определения влияния коэффициентов $a_1(U_1)$ и $a_2(U_2)$ на процесс активации заметим, что согласно рис. 2, б энергия активации U_i линейно увеличивается с ростом энергии внешнего воздействия E . Поэтому для простейшего случая выберем линейную зависимость коэффициентов a_i от энергии внешнего воздействия E :

$$a_i(U_i) = k_i(U_i) \cdot E + c_i(U_i),$$

где k_i , c_i – коэффициенты, определяемые i -м активационным процессом с энергией активации U_i . Рассмотрим два случая, когда коэффициент a_1 будет линейно убывать с ростом энергии внешнего воздействия E , и когда коэффициент a_2 будет линейно возрастать с ростом энергии внешнего воздействия E (рис. 3, а).

На основе сделанных предположений построим зависимости энергии внешнего воздействия E коэффициентов a_1 , a_2 и вероятности активационного процесса W для энергий активации $U_1 = 0,1$ эВ, $U_2 = 1$ эВ с учетом различной комбинации коэффициентов a (рис. 3, б). Коэффициент b примем равным единице. В дальнейшем этот коэффициент будет учтен нами при рассмотрении активационных процессов на примере сегнетоэлектрика $Pb(Zr,Ti)O_3$.

На рис. 3, б можно видеть, что коэффициент a оказывает значительное влияние на зависимость вероятности активационного процесса от энергии внешнего воздействия. Можно сказать, что коэффициент a играет роль функции включения. Для получения таких зависимостей мы воспользовались предположением о линейной зависимости коэффициента a от внешнего поля. Однако заслуживает рассмотрения вопрос о привлечении функций включения другого вида. Так при моделировании физических нейронных сетей традиционно применяют функции включения различного типа, в том числе функции сигмоида и гиперболического тангенса [33, 34]. При этом обсуждаются их соответствующие преимущества, недостатки и применимые области.

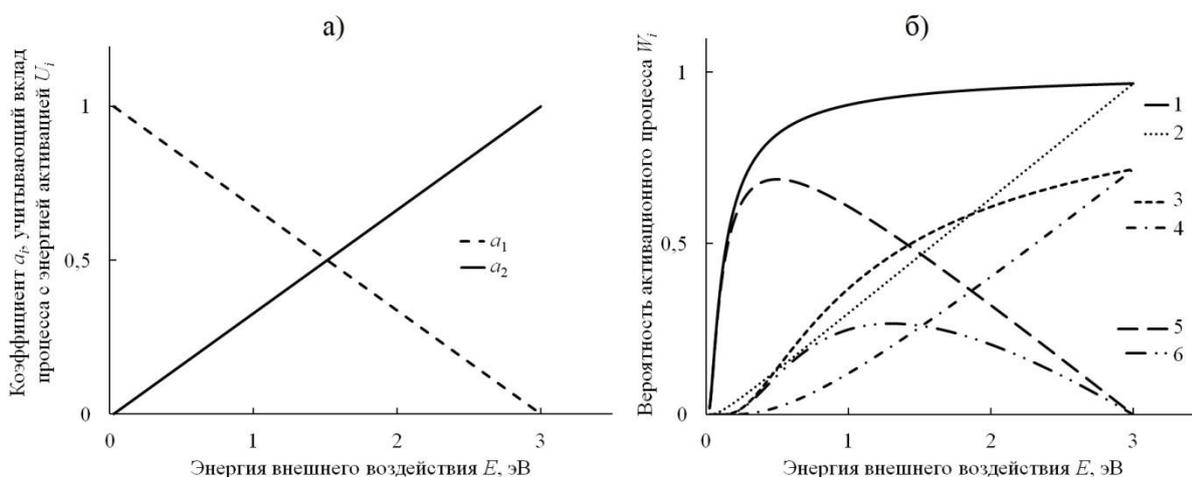


Рис. 3. Зависимости от энергии внешнего воздействия E коэффициента a_i , учитывающего вклад процесса с энергией активации U_i (а) и вероятности активационного процесса W_i с учетом коэффициента a_i (б):
 1 – $U = 0,1$ эВ, $a = 1$; 2 – $U = 0,1$ эВ, $a = a_2$; 3 – $U = 1$ эВ, $a = 1$; 4 – $U = 1$ эВ, $a = a_2$; 5 – $U = 0,1$ эВ, $a = a_1$;
 6 – $U = 1$ эВ, $a = a_1$

В результате проведенных исследований активационных процессов, в которых мы рассмотрели влияние экспоненциальной зависимости и функции включения (коэффициент a), можно сделать вывод, что есть несколько моментов, заслуживающих внимания. Первое – это поведение максимума скорости изменения вероятности активационного процесса (рис. 2). И второе – влияние функции включения (коэффициент a) на зависимость вероятности активационного процесса от энергии внешнего воздействия (рис. 3). При изучении конкретных примеров активационных процессов в конденсированных средах эти результаты могут быть полезными для получения информации о возможных механизмах наблюдаемых активационных процессов.

2. Активационные процессы в сегнетоэлектрике $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. Теперь рассмотрим, как можно применить модель активационных процессов к анализу температурной зависимости диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектрика ЦТС.

В этой работе нами получена экспериментальная температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ для сегнетоэлектрических образцов состава $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ в интервале температур от $T_{\min} = 30$ °С до $T_{\max} = 330$ °С. Зависимость имеет классический вид с температурой Кюри $T_C = 278$ °С, в которой происходит фазовый переход сегнетоэлектрик – параэлектрик (рис. 4, а).

Далее температурные единицы (T , К) были переведены в энергетические единицы (E , эВ) и построена зависимость логарифма диэлектрической проницаемости от обратной энергии теплового нагрева $\ln(\varepsilon)(E^{-1})$ (рис. 4, б). На этой зависимости выделены четыре участка, которые аппроксимированы линейными зависимостями и могут быть представлены в виде:

$$\varepsilon(E) = a \cdot \exp\left(-\frac{U}{E}\right).$$

Эта зависимость имеет вид уравнения Аррениуса, где a – предэкспоненциальный множитель, U – энергия активации, $E = kT$ – энергия теплового нагрева (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура).

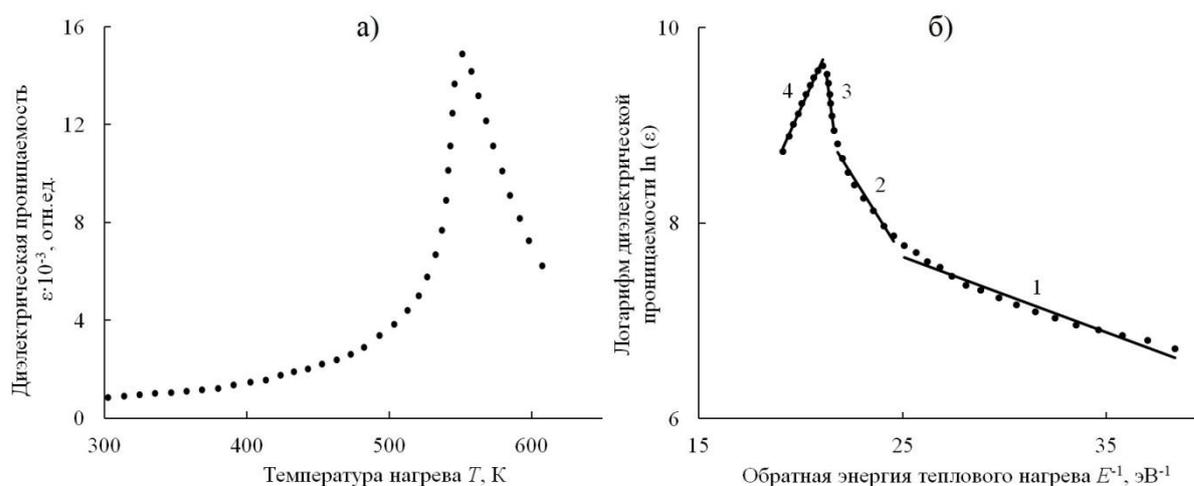


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и зависимость логарифма диэлектрической проницаемости от обратной энергии теплового нагрева (б) для образцов состава $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$. 1, 2, 3, 4 – участки графика, аппроксимированные линейной зависимостью

Для всех четырех участков найдены энергии активации U и предэкспоненциальные множители a (табл. 1).

Таблица 1

Значения энергии активации U_i и предэкспоненциального множителя a_i для активационного процесса и физический процесс активации на i -м участке зависимости $\ln(\epsilon)(E^{-1})$ согласно рис. 4, б

i	U_i , эВ	a_i	Физический процесс активации
1	0,0767	$1,4295 \cdot 10^4$	Осцилляции доменных стенок
2	0,3309	$8,3352 \cdot 10^6$	Отрыв доменных стенок от кислородных вакансий
3	1,6778	$4,2926 \cdot 10^{19}$	Миграция кислородных вакансий
4	0,4623	0,9313	Образование нового фазового состояния

Ранее нами в работе [32] было проведено исследование (литературный обзор и эксперимент) и установлено, что в исследуемых нами материалах существуют активационные процессы с энергиями активации U_1 , U_2 , U_3 которые близки к энергиям активации, указанным в табл. 1.

Эти процессы связаны с осцилляцией доменных стенок (U_1); срывом доменных стенок с кислородных вакансий, которые для доменных стенок являются центрами пиннинга (U_2); с миграцией кислородных вакансий, что приводит к перемещению доменных стенок (U_3). Эти три процесса происходят в сегнетоэлектрической фазе до температуры Кюри. Четвертый процесс происходит в параэлектрической фазе, т.е. выше температуры Кюри. Т.к. наклон 4-го участка имеет противоположное значение по отношению к наклону участков 1, 2 и 3, то и значение энергии активации U_4 для этого процесса будет иметь отрицательное значение, поэтому будет рассматривать только их абсолютные значения.

Активационные процессы с негативной энергией активации ранее наблюдали уже неоднократно. Например, в работе [35] при изучении газофазных реакций образование промежуточного продукта являлось активационным процессом с отрицательной энергией активации. В нашем эксперименте возникновение отрицательной энергии

активации также происходит при образовании нового состояния вещества (параэлектрической кубической фазы), но без протекания химических реакций. Вопрос об активационных процессах, которые имеют место при нагревании сегнетоэлектрика выше температуры Кюри, требует дальнейшего изучения. Сейчас мы ограничимся только упоминанием о четвертом процессе при нагревании выше температуры Кюри.

Вторым параметром активационного процесса, определяемым из эксперимента, является предэкспоненциальный множитель a . Анализ табл.1 показал, что связь предэкспоненциального множителя a_i и энергии активации U_i для $i = 1, 2, 3$ определяется выражением:

$$a_i = 3709,3 \cdot \exp(22,084 \cdot U_i).$$

Мы получили уравнение, которое связывает между собой параметры активационного процесса для первых трех активационных процессов до температуры Кюри. Как уже говорилось выше, до температуры Кюри исследуемый образец является сегнетоэлектриком, т.е. находится в однофазном состоянии. Можно предположить, что коэффициенты этого уравнения являются постоянными для всех активационных процессов для образцов такого состава, которые находятся в сегнетоэлектрическом состоянии и, соответственно, температур ниже температуры Кюри.

Теперь сформулируем основные положения модели активационных процессов в конденсированных средах на примере сегнетоэлектрика ЦТС. В предлагаемой модели температурная зависимость диэлектрической проницаемости является активационным процессом и определяется несколькими механизмами с различными энергиями активации. Далее разделяем активационный процесс на два процесса, в каждом из которых внутренняя структура исследуемого образца находится в однородном состоянии и не испытывает фазовый переход. В сегнетоэлектриках ЦТС фазовый переход при температуре Кюри T_C происходит с изменением сегнетоэлектрической фазы на параэлектрическую фазу. В исследуемых образцах состава $(Pb_{0,95}Sr_{0,05})(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ это соответствует переходу морфотропного состояния (смесь тетрагональной и ромбоэдрической фаз) в фазу кубической симметрии при температуре Кюри T_C . Поэтому до фазового перехода при температуре Кюри температурная зависимость диэлектрической проницаемости является суммой трех активационных процессов. Выше температуры Кюри образуется новое фазовое состояние и в пределах исследуемых температур процесс проходит по одному активационному механизму. Поэтому запишем выражение для температурной зависимости диэлектрической проницаемости в интервале исследуемых температур в виде:

$$\varepsilon(T) = \begin{cases} \sum_{i=1}^{i=3} a_i(U_i) \cdot b_i(T) \cdot \exp(-\frac{U_i}{k \cdot T}), T < T_C \\ a_4(U_4) \cdot b_4(T) \cdot \exp(-\frac{U_4}{k \cdot T}), T > T_C \end{cases}.$$

На основании этого выражения построим графики четырех активационных процессов, определяемые различными активационными параметрами (рис. 4, б) и сумму первых трех процессов (рис. 5, а), а также температурные зависимости энергий активации наблюдаемых процессов (рис. 5, б). Анализ графических данных рис. 5, б показывает, что для первых трех активационных процессов в пределах одного фазового состояния вещества (до температуры Кюри) выполняется закономерность: с увеличением энергии активации уменьшается температурный интервал, в котором проявляется соответствующий активационный процесс. Это может быть

свидетельством того, что в основе предлагаемой модели активационных процессов лежат не противоречащие физические положения.

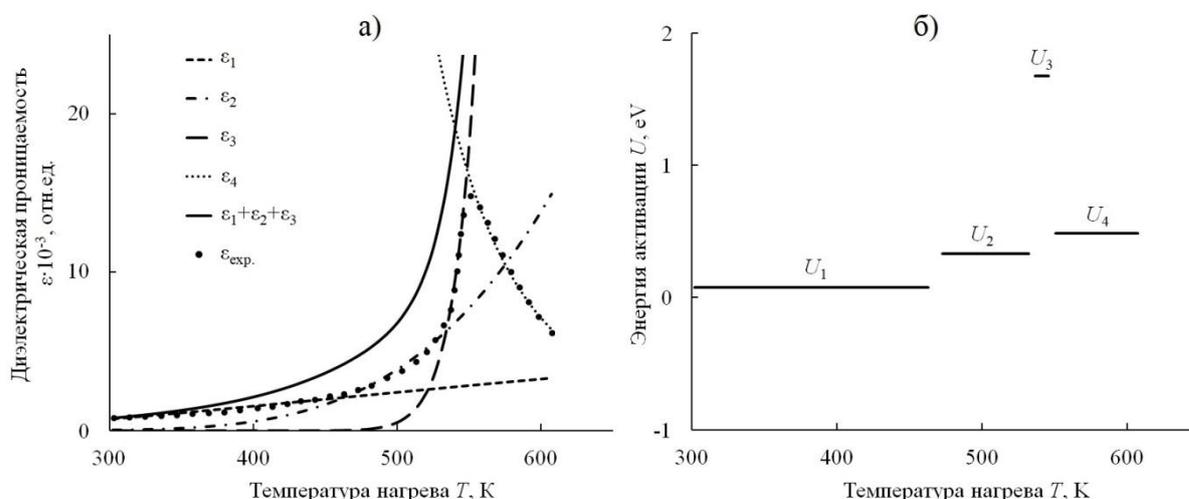


Рис. 5. Расчетные (ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 , ϵ_4 , $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$) и экспериментальные ($\epsilon_{exp.}$) температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и температурные зависимости энергий активации на 1, 2, 3 и 4-м участках зависимости $\ln(\epsilon)(E^{-1})$ согласно рис.4б (б) для образцов состава $(Pb_{0,95}Sr_{0,05})(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$

На рис. 5, а можно видеть расхождение экспериментальных значений температурной зависимости диэлектрической проницаемости и значений, которые получены суммированием трех активационных процессов до температуры Кюри. Для устранения такого расхождения введем коэффициент связи K , равный отношению суммы трех активационных процессов $\epsilon_i(T)$ к экспериментальным значениям диэлектрической проницаемости $\epsilon_{exp.}(T)$ при соответствующих температурах:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{i=3} \epsilon_i(T)}{\epsilon_{exp.}(T)}.$$

После построения температурной зависимости коэффициента связи K и нахождения аппроксимирующего уравнения для этой зависимости учтем этот коэффициент в расчетном уравнении для суммы трех активационных процессов (до температуры Кюри) (рис. 6).

Как видно, коэффициент $K_{approx.}$, полученный аппроксимацией зависимости $K(T)$ согласно рис. 6а имеет линейную зависимость от температуры:

$$K_{approx} = 0,0043 \cdot T - 0,3045.$$

Тогда можно записать коэффициент $b_i(T)$ для $i = 1, 2, 3$ из выражения для $\epsilon(T)$ в виде:

$$b_i = \frac{1}{A \cdot T - B},$$

где $i = 1, 2, 3$, $A = 0,0043$, $B = 0,3045$.

На рис. 6, б видно, что экспериментальные значения для температурной зависимости диэлектрической проницаемости хорошо согласуются с расчетными значениями, которые получены в рамках активационной модели для температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

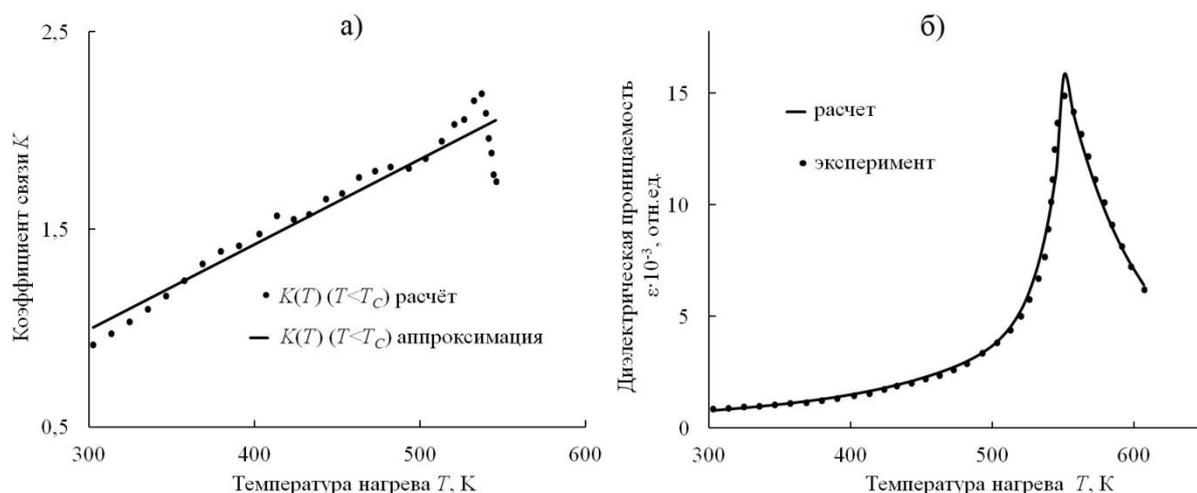


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента связи K расчетной ($\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$) и экспериментальной диэлектрической проницаемости (ϵ_{exp}) (а), а также диэлектрической проницаемости (экспериментальной и расчетной с учетом коэффициента K) (б) для образцов состава $(Pb_{0,95}Sr_{0,05})(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$

В результате выражение для температурной зависимости диэлектрической проницаемости в интервале температур до точки Кюри T_C исследуемого сегнетоэлектрика состава $(Pb_{0,95}Sr_{0,05})(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ будет иметь вид:

$$\epsilon(T) = \sum_{i=1}^{i=3} 3709,3 \cdot \exp(22,084 \cdot U_i) \cdot (0,0043 \cdot T - 0,3045)^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{U_i}{k \cdot T}\right).$$

Выводы. В статье проанализировано поведение модельной экспоненциальной функции вероятности активационного процесса, который может иметь место в конденсированных средах, в зависимости от энергии внешнего воздействия. Для реального активационного процесса на примере сегнетоэлектрика $(Pb_{0,95}Sr_{0,05})(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ показана возможность разложения функции отклика ($\epsilon(T)$) на сумму элементарных активационных процессов, а также влияние функции активации процесса, зависящей от энергии внешнего воздействия (температуры) и энергии активации. Модель может быть полезна при анализе температурных или полевых зависимостей откликов системы (прыжковой проводимости, коэффициента диффузии) для определения элементарных активационных процессов. А также для целенаправленного формирования амплитудно-полевых зависимостей, необходимых для практического применения конкретных материалов в качестве активных или пассивных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thermally activated processes in solids / V. Pontikis // Diffusion in Materials. A. L. Laskar et al. (eds.). Kluwer Academic Publishers. – 1990. – P. 37-54.
2. Stepanov, A. V. Information entropy for transformation of molecular structure // Research & Reviews: 4th International Conference on Condensed Matter and Materials Physics, Volume 6, 16–17 August, – 2018. London: Materials Physics. – 2018. – P. 68.
3. Богобоящий, В. В. Активационная проводимость и переход метал–диэлектрик в примесной зоне легированных кристаллов узкощелевого p-Hg_{1-x}Cd_xTe / В. В. Богобоящий, С. Г. Гасан-заде, Г. А. Шепельская // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 4. – С. 411–417.
4. Afsar, M. F. Ferroelectric, dielectric and electrical behavior of two-dimensional lead sulphide nanosheets / M. F. Afsar, A. Jamil, M. A. Rafiq // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. – 2017. – No 8. – P. 045010.

5. Механизмы электропроводности кремний-углеродных нанокмозитов с наноразмерными включениями вольфрама в интервале температур 20–200 °С / Анфимов И. М., Кобелева С. П., Малинкович М. Д., и др. // *Материалы электронной техники*. – 2012. – № 2. – С. 58–60.
6. Kristinsdóttir, L. A systematic DFT study of hydrogen diffusion on transition metal surfaces / L. Kristinsdóttir, E. Skúlason // *Surface Science*. – 2012. – No 606. – P. 1400–1404.
7. Слуцкер, А. И. Определение энергии активации сложных релаксационных процессов / А. И. Слуцкер, Ю. И. Поликарпов, К. В. Васильев // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44, № 8. – С. 1529–1535.
8. Carbone, M. R. Effective traplike activated dynamics in a continuous landscape / M. R. Carbone, V. Astuti, M. Baity-Jesi // *Physical Review E*. – 2020. – No 101. – P. 052304.
9. Baity-Jesi, M. Activated dynamics: An intermediate model between the random energy model and the p-spin model / M. Baity-Jesi, A. Achard-de Lustrac, G. Biroli // *Physical Review E*. – 2018. – No 98. – P. 012133.
10. Henkelman, G. Atomistic simulations of activated processes in materials // *Annual Review of Materials Research*. – 2017. – No 47. – P. 3.1–3.18.
11. Activation–Relaxation Technique: An efficient way to find minima and saddle points of potential energy surfaces / A. Jay, M. Gunde, N. Salles et al. // *Computational Materials Science*. – 2022. – No 209. – P. 111363.
12. The Activation-Relaxation Technique: ART Nouveau and Kinetic ART / N. Mousseau, L. K. Beland, P. Brommer et al. // *Journal of Atomic, Molecular, and Optical Physics*. – 2012. – P. 925278 (14 pages).
13. Trochet, M. Energy landscape and diffusion kinetics of lithiated silicon: A kinetic activation-relaxation technique study / M. Trochet, N. Mousseau // *Physical Review B*. – 2017. – No 96. – P. 134118.
14. Соловьев, С. Д. Расчет энергии активации объемной диффузии и самодиффузии элементов в твердых телах / С. Д. Соловьев, Г. А. Кораблев, В. И. Кодолов // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2005. – Т. 7, № 1. – С. 31–40.
15. Кораблев, Г. А. Энергия активации диффузии атомов и молекул в биосистемах / Г. А. Кораблев, Г. Е. Заиков, Р. Я. Дебердеев, О. В. Стоянов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – Т. 15 № 5. – С. 113–120.
16. Слуцкер, А. И. Микроскопия флуктуации энергии атомов в твердых телах / А. И. Слуцкер, А. И. Михайлин, И. А. Слуцкер // *Успехи физических наук*. – 1994. – Т. 164, № 4. – С. 357–366.
17. Yelon, A. High and low activation energy kinetics are different: Implications for hydrogen and protons in condensed matter // *MRS Advances*. – 2017. – No 2. – P. 425–429.
18. Stepanov, A. V. Activation process model: Einstein coefficients for activation barrier // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2007. – No 805. – P. 87–90.
19. Lubchenko, V. Photon activation of glassy dynamics: A mechanism for photoinduced fluidization, aging, and information storage in amorphous materials / V. Lubchenko, P. G. Wolynes // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2020. – Т. 124, No 38. – P. 8434–8453.
20. Yamada, K. Structural relaxation solutions for metallic amorphous condensed lattice with activation energy spectrum model applied computational physics / K. Yamada, H. Natl // *Advances in Intelligent Systems Research: Proceedings of the 2nd International Conference on Advances in Computer Science and Engineering, CSE 2013. Published by Atlantis Press*. – 2013. – P. 45–48.
21. Cavagna, A. Supercooled liquids for pedestrians // *Physics Reports*. – 2009. – No 476. – P 51–124.
22. Глинчук, М. Д. Особенности ионной проводимости кислорода в оксидной нанокерамике / М. Д. Глинчук, П. И. Быков, Б. Хилчер // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48, № 11. – С. 2079–2084.
23. Decomposition of condensed phase energetic materials: Interplay between uni- and bimolecular mechanisms / D. Furman, R. Kosloff, F. Dubnikova et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – No 136. – P. 4192–4200.
24. Климаева, Л. А. Подходы к оценке энергии активации процесса генерации молекулярного водорода в присутствии производных акридина / Л. А. Климаева, М. А. Ключева // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. – 2022. – № 12:1. – С. 45–51.
25. Исследование процесса термической активации акцепторной примеси в эпитаксиальных слоях GaN : Mg / Мазалов А. В., Сабитов Д. Р., Курешов В. А. и др. // *Материалы электронной техники*. – 2013. – № 3. – С. 43–46.
26. Kiraci, A. Temperature dependence of the Raman frequency, damping constant and the activation energy of a soft-optic mode in ferroelectric barium titanate / A. Kiraci, H. Yurtseven // *Ferroelectrics*. – 2012. – No 432. – С. 14–21.
27. Суппес, В. Г. Релаксация напряжений после деформации «сдвиг под давлением». Оценка энергии активации процесса и активационного объема. // *Современные наукоемкие технологии*. – 2006. – № 1. – С. 48–49.

28. Ковшов, А. Г. Кинетическая, термофлуктуационная природа разрушения поверхностей трения твердых тел при изнашивании // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Машиностроение и машиноведение. – 2020. – Т. 22, № 3. – С. 37–43.
29. Shlenskii, O. F. Possibility of initiating an explosion of condensed energetic materials by mechanical activation of nucleation processes upon impact / O. F. Shlenskii, E. S. Sokolov-Borodkin, V. N. Chechko // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2001. – Vol. 37, No 1. – P. 106–112.
30. Kuzenko, D. V. Energy approach to the dependence of the parameters of ferroelectric ceramics $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ on a DC electric field / D. V. Kuzenko, A. I. Bazhin, N. A. Spiridonov // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 573, No 1. – P. 76–86.
31. Kuzenko, D. V. Critical temperature below the Curie temperature of ferroelectric ceramics PZT // Journal of Advanced Dielectrics. – 2021. – Vol. 11, No 1. – P 2150006.
32. Kuzenko, D. V. Temperature-activation mechanism of the temperature dependence of the dielectric constant of ferroelectric ceramics PZT // Journal of Advanced Dielectrics. – 2022. – Vol. 12, No 3. – P. 2250010.
33. Jagtap, A. D. Locally adaptive activation functions with slope recovery for deep and physics-informed neural networks / A. D. Jagtap, K. Kawaguchi, G. E. Karniadakis // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2020. – No 476. – P. 20200334.
34. Yuen, B. Universal activation function for machine learning / B. Yuen, M. T. Hoang, X. Dong, T. Lu // Scientific Reports. – 2021. – No 11. – P. 18757.
35. Mozurkewich, M. Negative activation energies and curved Arrhenius plots. 1. Theory of reactions over potential wells / M. Mozurkewich, S. W. Benson // The Journal of Physical Chemistry. – 1984. – Vol. 88, No 25. – P. 6429–6435.

Поступила в редакцию 16.12.2022 г.

MODELING OF ACTIVATION PROCESSES IN CONDENSED MATTER ON THE EXAMPLE OF FERROELECTRIC $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$

D. V. Kuzenko

A model of activation processes has been constructed, in which the response of the system to an external influence is represented by the sum of activation processes with different activation energies. The behavior of the model exponential probability function of the activation process, which can take place in condensed media, is analyzed depending on the energy of the external action and the activation energy. On the example of the ferroelectric $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$, the possibility of decomposing the response function $(\epsilon(T))$ into the sum of elementary activation processes, as well as the influence of the activation function of the process, which depends on the energy of the external action and the energy activation. The model can be useful in the analysis of temperature or field dependences of system responses (conductivity, diffusion, mass transfer), as well as for the purposeful formation of amplitude-field dependences in the practical application of specific materials.

Keywords: Ferroelectric; Piezoelectric ceramics; Lead zirconate-titanate; Dielectric constant; Activation energy; Activation process; Condensed matter; Arrhenius equation.

Кузенко Данил Владимирович

кандидат физико-математических наук,
ГБУ «Научно-исследовательский институт
«Реактивэлектрон», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: danil.kuzenko.84@yandex.ru

Kuzenko Danil Vladimirovich

Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
SBI «Scientific Research Institute «Reaktivelectron»,
Donetsk, DPR, Russia.

Х И М И Ч Е С К И Е Н А У К И

УДК 539.192, 544.72

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДИМЕРИЗАЦИИ 3-МОНОАЦИЛГЛИЦЕРИНА НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ В РАМКАХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА

© 2022. *Е.С. Карташинская, А.В Шкеда*

Рассчитаны термодинамические параметры образования и димеризации 3-моноацилпроизводных глицерина на межфазной поверхности вода/воздух. Обсуждается структура и энергетические параметры мономеров и димеров как базовых единиц для последующего пленкообразования.

Ключевые слова: пленкообразование, 3-моноацилглицериды, термодинамика, димеризация, мономер, полуэмпирический метод РМЗ, агрегация.

Введение. Монослои Ленгмюра на различных межфазных поверхностях [1–4] являются весьма популярными объектами исследований, поскольку они очень широко используются в различных отраслях промышленности. В частности, моноалкилглицерины применяются в качестве эмульгаторов в пищевой промышленности [5, 6], в косметике и фармации [7, 8], при солидификации топлива [9]. С развитием различных методов исследования пленок ПАВ монозамещенные глицерины (сложные и простые эфиры, амины) были изучены с помощью техники получения П-А-изотерм [10], в рамках микроскопии Брюстера [11, 12], инфракрасной спектроскопии [3], а также рентгеноструктурного анализа [13]. Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что образование монослоев моноалкилглицеринов возможно для ПАВ с длиной цепи не менее 16 углеродных атомов в заместителе [2, 14]. При этом на характер получаемых П-А-изотерм монослоев практически не сказывается порядок заместителя 1- или 3-моноацилглицеринов. В то время как наличие заместителя той же самой длины у второго атома глицерина приводит к существенному температурному сдвигу областей плато П-А-изотерм в область меньших температур по сравнению с таковыми для молекул, где заместитель находился у первого или третьего атома углерода глицерина [15].

Следует заметить, что работ, посвященных молекулярному моделированию ацилзамещенных глицерина, существенно меньше, чем экспериментальных исследований [3, 16]. Среди них выделяется работа Pantoja-Romero и сопр. [3], где авторы рассматривали агрегирование на межфазной поверхности вода/воздух моноацилглицерина с длиной цепи заместителя 8 и 18 атомов углерода в рамках пакета GROMACS. Полученные результаты показали, что более короткоцепочечный гомолог не способен образовывать стабильную пленку, в то время как гомолог с C_{18} образует жидко-растянутую или жидко-конденсированную пленку в зависимости от налагаемого поверхностного давления.

Все вышесказанное обусловило цель настоящей работы: расчет термодинамических и структурных параметров димеризации гомологического ряда 3-моноацил-*sn*-глицерина ($n=10-18$) на межфазной поверхности вода/воздух в рамках полуэмпирического квантово-химического метода РМЗ как первой стадии дальнейшего агрегирования вплоть до образования 2D-пленки.

Расчетная модель и метод исследования. В основе модели расчета термодинамических параметров димеризации ПАВ лежат следующие положения, полученные на основе анализа ряда экспериментальных и теоретических данных по пленкообразованию дифильных соединений [17–22]. Учет поверхности раздела фаз производится опосредованно через ее ориентирующее и растягивающее действие. Межмолекулярные СН \cdots НС-взаимодействия, реализующиеся между дифильными молекулами, являются попарно аддитивными и вносят основополагающий вклад в процесс агрегации. Поскольку энергия межмолекулярного взаимодействия убывает пропорционально шестой степени расстояния между взаимодействующими молекулами, то резонно учитывать СН \cdots НС-взаимодействия, реализующиеся лишь между двумя алкильными группами цепей соседних молекул, расположенных друг напротив друга. Термодинамические параметры димеризации исследуемых ПАВ рассчитываются в приближении супермолекулы. Энтальпия, энтропия и энергия Гиббса димеризации были рассчитаны по следующим формулам:

$$\Delta H_T^{\text{dim}} = \Delta H_{T,\text{dim}}^0 - 2 \cdot \Delta H_{T,\text{mon}}^0, \quad (1)$$

$$\Delta S_T^{\text{dim}} = S_{T,\text{dim}}^0 - 2 \cdot S_{T,\text{mon}}^0, \quad (2)$$

$$\Delta G_T^{\text{dim}} = \Delta H_T^{\text{dim}} - T \cdot \Delta S_T^{\text{dim}}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{T,\text{dim}}^0$ и $S_{T,\text{dim}}^0$ – энтальпия и энтропия соответствующих димеров при температуре T ; $\Delta H_{T,\text{mon}}^0$ и $S_{T,\text{mon}}^0$ – энтальпия и абсолютная энтропия соответствующих мономеров при той же температуре T .

Расчеты термодинамических параметров агрегирования 3-моноацил-*sn*-глицерина проводились в квантово-химическом программном пакете Морас 2000 [24] с использованием полуэмпирического метода РМ3, поскольку он параметризован по теплотам образования [25] и, несмотря на некоторые ограничения [26], адекватно описывает термодинамические и структурные параметры пленкообразования более чем десяти классов индивидуальных ПАВ, а также их смесей [32].

Обсуждение результатов.

Мономеры. Первым этапом исследования является проведение конформационного анализа мономеров 3-моноацил-*sn*-глицерина. Для этого сначала была построена структура глицерина, оптимизация которой привела к наличию двух возможных конформаций с торсионными углами гидроксильных групп при первом, втором и третьем атомах углерода равными: $\angle C_1C_2O_2H_2 = -40^\circ$, $\angle C_2C_3O_3H_3 = -60^\circ$ для обоих конформеров и $\angle C_2C_1O_1H_1 = -175^\circ$ и 67° для первого и второго конформера соответственно (рис. 1). Отметим, что в обоих конформациях глицерина реализуются внутримолекулярные водородные связи $H_3 \cdots O_2$ и $H_2 \cdots O_1$ между гидроксильными группами спирта. Расчет термодинамических параметров образования этих конформеров в газовой фазе показал, что энтальпия, абсолютная энтропия и энергия Гиббса образования конформера 1 и конформера 2 глицерина составили: $-600,1$ кДж/моль, $354,1$ Дж/(моль·К) и $-453,2$ кДж/моль, а также $-605,5$ кДж/моль, $350,8$ Дж/(моль·К) и $-457,7$ кДж/моль. Это указывает на большую энергетическую предпочтительность образования второго конформера. В справочной литературе [27] имеются экспериментальные термодинамические параметры образования жидкой фазы глицерина: $\Delta H_{298}^0 = -668,5$ кДж/моль, $S_{298}^0 = 206,3$ Дж/(моль·К) и $\Delta G_{298}^0 = -477,0$ кДж/моль, а также стандартная теплота испарения глицерина

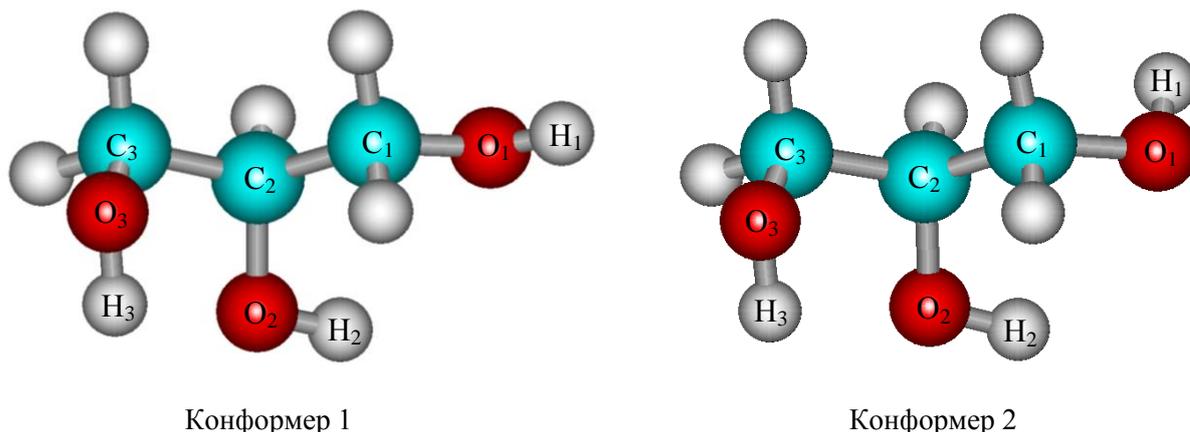
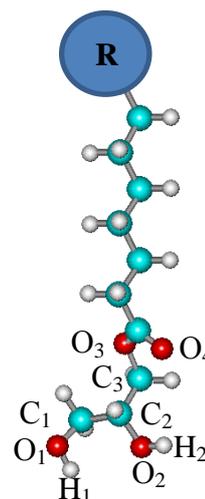


Рис. 1. Оптимизированные структуры конформеров глицерина

$\Delta H_{298, \text{исп}}^0 = 61,0$ кДж/моль. Это дает возможность рассчитать лишь теплоту образования газообразной фазы глицерина на основе этих экспериментальных данных: $-607,5$ кДж/моль. Этой экспериментальной величине лучше отвечает соответствующее значение, рассчитанное для конформера 2 глицерина, что позволяет далее использовать его для построения мономеров 3-моноацил-*sn*-глицерина.

На рис. 2 представлен мономер 3-моноацил-*sn*-глицерина, построенный на основе конформера 2 глицерина, в котором третья гидроксильная группа $-\text{OH}$ замещена на ацильный остаток жирной кислоты. В этом мономере было проварьировано значение торсионного угла $\angle \text{O}_3\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_1$ с шагом 5° , чтобы определить наиболее энергетически выгодное положение глицеринового остова относительно ацильного остатка. Расчет показал, что на кривой потенциальной энергии образования мономера 3-тетрадецил-*sn*-глицерина (рис. 3) имеется два минимума, соответствующих величине торсионного угла $\angle \text{O}_3\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_1$ 70° и -85° . Дополнительная оптимизация полученных структур в окрестностях указанных минимумов показала, что Мономер 1 характеризуется величиной угла $\angle \text{O}_3\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_1 = 79^\circ$, а мономер 2 – $\angle \text{O}_3\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_1 = -82^\circ$. В Мономере 1 реализуется внутримолекулярная водородная связь между водородом при втором атоме углерода глицеринового остова и карбонильным кислородом O_4 кислотного заместителя. А в Мономере 2 внутримолекулярная водородная связь осуществляется между одним из водородов при первом углеродном атоме и карбонильном кислороде жирного заместителя. На основе конформера 1 глицерина также был построен мономер 3-тетрадецил-*sn*-глицерина, для которого был проведен конформационный анализ. В данном случае наиболее выгодной структурой является мономер 3 с величиной угла $\angle \text{O}_3\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_1 = 150^\circ$, при котором в данной структуре мономера реализуется внутримолекулярная водородная связь $\text{H}_2 \cdots \text{O}_4$. Среди описанных конформаций мономеров 3-моноацил-*sn*-глицерина наименее энергетически выгодным является мономер 2. Термодинамические параметры образования всех трех конформаций 3-тетрадецил-*sn*-глицерина приведены в таблице 1. В этой таблице в скобках приведены значения абсолютной энтропии и

Рис. 2. Структура мономера 3-тетрадецил-*sn*-глицерина (R – углеводородная цепь)

энергии Гиббса образования с учетом поправки на свободное вращение метиленовых звеньев алкильной цепи заместителя, которая не учитывается при квантово-химических расчетах. Величина поправки на свободное вращение метиленовых групп практически не зависит от природы гидрофильной части ПАВ и составляет 7,1 Дж/(моль·К) для аминов, 6,6 Дж/(моль·К) для жирных спиртов, 7,0 Дж/(моль·К) для тиоспиртов, 6,1 Дж/(моль·К) для жирных карбоновых кислот при 298 К [28]. Поэтому в данном случае было использовано среднее значение поправки 6,7 Дж/(моль·К). Из приведенных в таблице 1 данных можно видеть, что по энергии Гиббса образование мономера 3 является наиболее предпочтительным, мономера 2 – наименее, а Мономер 1 занимает промежуточное положение.

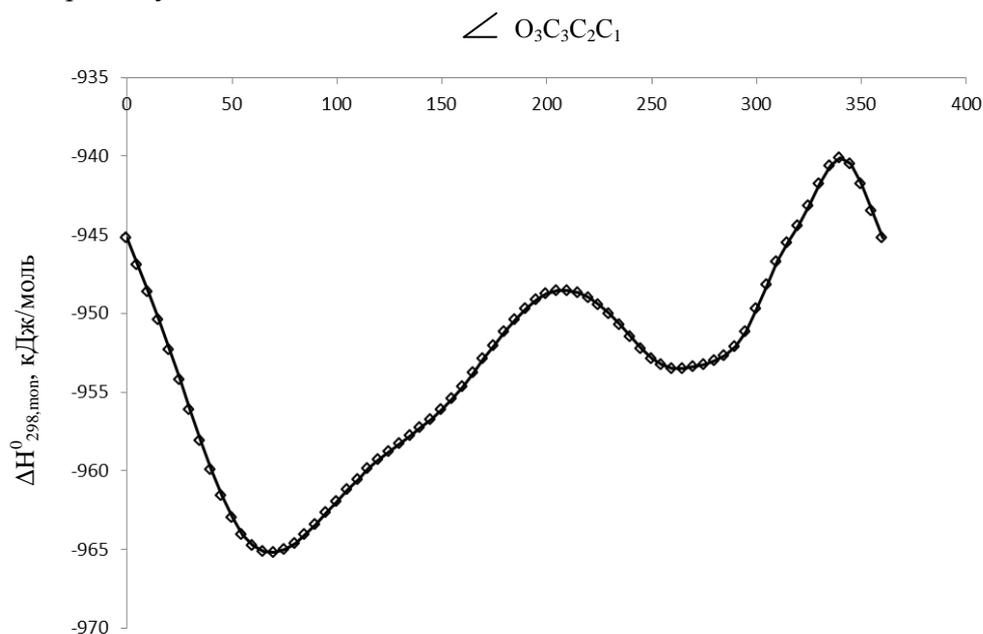


Рис. 3. Кривая потенциальной энергии образования мономера 3-тетрадецил-*sn*-глицерина

Таблица 1

Стандартные термодинамические характеристики образования мономеров
3-моноацил-*sn*-глицерина

Число углеродных атомов в ацильном заместителе, C _n	Мономер 1	Мономер 2	Мономер 3
	Энтальпия образования $\Delta H^0_{298,mon}$, кДж/моль		
C ₁₁	-972,96	-966,06	-974,86
C ₁₂	-995,39	-988,71	-997,40
C ₁₃	-1017,82	-1011,42	-1024,54
C ₁₄	-1042,68	-1034,11	-1047,21
C ₁₅	-1065,64	-1056,73	-1069,87
C ₁₆	-1085,86	-1079,41	-1092,40
C ₁₇	-1108,54	-1102,10	-1114,42
C ₁₈	-1131,22	-1124,78	-1137,28
Абсолютная энтропия образования $S^0_{298,mon}$, Дж/(моль·К)			
C ₁₁	732,10 (799,10)	728,02 (795,02)	722,44 (789,44)
C ₁₂	763,77 (837,47)	758,13 (831,83)	755,31 (829,01)
C ₁₃	795,45 (875,85)	789,64 (870,04)	783,34 (863,74)
C ₁₄	815,22 (902,32)	819,25 (913,05)	812,77 (899,87)
C ₁₅	848,52 (942,32)	849,90 (943,70)	847,21 (941,01)

Продолжение табл. 1

C ₁₆	891,92 (992,42)	881,05 (981,55)	880,55 (981,05)
C ₁₇	925,21 (1032,41)	914,47 (1021,67)	912,11 (1019,31)
C ₁₈	953,27 (1067,17)	941,94 (1055,84)	948,59 (1062,49)
Энергия Гиббса образования $\Delta G_{298,mon}^0$, кДж/моль			
C ₁₁	-500,45 (-520,42)	-492,33 (-512,30)	-499,47 (-519,43)
C ₁₂	-491,71 (-513,67)	-483,35 (-505,31)	-491,20 (-513,16)
C ₁₃	-482,97 (-506,93)	-474,85 (-498,80)	-486,08 (-510,04)
C ₁₄	-473,12 (-499,08)	-465,75 (-493,70)	-476,92 (-502,88)
C ₁₅	-465,40 (-493,35)	-456,90 (-484,85)	-469,23 (-497,18)
C ₁₆	-457,94 (-487,89)	-448,26 (-478,21)	-461,10 (-491,04)
C ₁₇	-449,94 (-481,88)	-440,30 (-472,24)	-451,92 (-483,86)
C ₁₈	-440,38 (-474,32)	-430,56 (-464,50)	-445,04 (-478,98)

На основе расчётных данных по энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования мономеров 3-моноацил-*sn*-глицерина были построены частные корреляционные зависимости этих термодинамических параметров от длины цепи ацильного заместителя (*n*) в глицерине. Как и в случае исследованных ранее классов ПАВ, эти зависимости имеют линейный вид $y = (a \pm \Delta a) \cdot n + (b \pm \Delta b)$. Величины угловых коэффициентов частных корреляционных зависимостей, характеризующих вклад одного метиленового фрагмента в величину стандартной энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования трех конформаций 3-моноацил-*sn*-глицерина близки. Это позволяет объединить их в одну общую зависимость для каждой из рассматриваемых термодинамических характеристик:

$$\Delta H_{298,mon}^0 = -(22,78 \pm 0,09) \cdot n - (722,52 \pm 1,28) \cdot n_1 - (714,58 \pm 1,28) \cdot n_2 - (726,12 \pm 1,28) \cdot n_3, [S = 1,92 \text{ кДж/моль}; N = 24]; \quad (4)$$

$$S_{298,mon}^0 = (31,5 \pm 0,3) \cdot n + (383,5 \pm 3,5) \cdot (n_1 + n_2) + (376,2 \pm 3,6) \cdot n_3, [S = 5,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; N = 24]; \quad (5)$$

$$\Delta G_{298,mon}^0 = (8,44 \pm 0,07) \cdot n - (593,68 \pm 0,90) \cdot (n_1 + n_3) - (584,46 \pm 0,95) \cdot n_2, [S = 0,64 \text{ кДж/моль}; N = 24], \quad (6)$$

где n_i является идентификатором вклада гидрофильных частей молекул 3-моноацил-*sn*-глицерина выделенных трех конформаций;

S – стандартное отклонение;

N – объем выборки.

Стандартные погрешности описания энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования 3-моноацил-*sn*-глицерина не превышают соответствующие значения для исследованных ранее классов дифильных соединений, а коэффициенты корреляции превысили 0,9999.

Димеры. На основе полученных конформаций мономеров были построены димеры, структура которых проиллюстрирована на рис. 4 (на основе Мономера 1). На этих проекциях мономеров снизу стрелкой обозначен вектор, проведенный через центры атомов кислорода карбонильной группы ацильного заместителя глицерина и кислорода гидроксильной группы у первого атома углерода глицеринового остатка. Этот вектор определяет взаимное ориентирование гидрофильных «голов» мономеров в димере. В соответствии с таким обозначением, структуры димеров были разделены на два типа – с «параллельной» (*p*) и «последовательной» (*s*) взаимной ориентацией «голов». Например, обозначение «Димер 1,*s*» означает, что структура данного димера

была построена на основе Мономера 1, при этом гидрофильные «головы» молекул мономеров в димере ориентированы «последовательно» (см. рис.4).

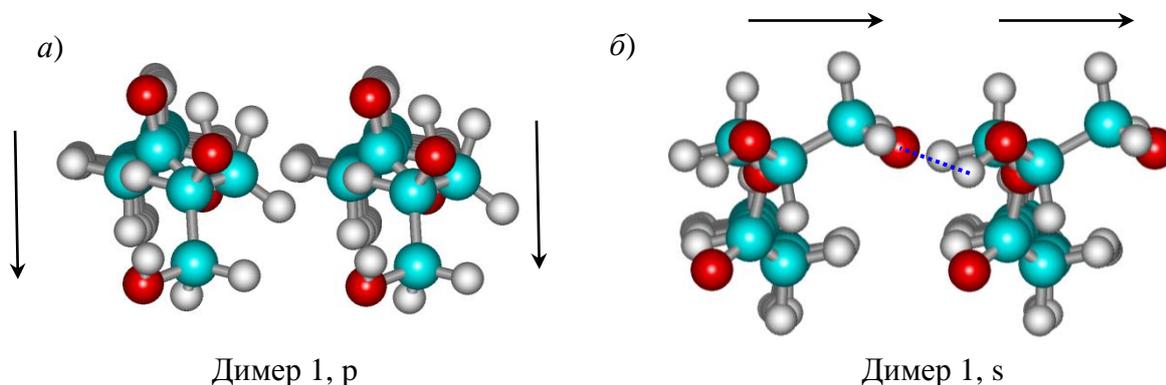


Рис. 4. Структура димеров 3-моноацил-*sn*-глицеринов, построенных на основе мономера 1: а) с «параллельной» и б) «последовательной» ориентацией гидрофильных частей

Как было показано в наших предыдущих работах, например, касательно кластеризации α -аминокислот [28] или α -гидроксикислот [29], не всегда кластеры и 2D-пленки, построенные на основе наиболее предпочтительных конформаций мономеров ПАВ, обладают минимумом энергии Гиббса кластеризации среди всех остальных. Поэтому мы провели предварительный анализ термодинамических параметров димеризации трех выделенных конформаций 3-моноацил-*sn*-глицеринов на примере ПАВ с длиной ацильной цепи 15 углеродных атомов. Результаты прямого расчета приведены в табл. 2. Можно видеть, что более энергетически предпочтительным является образование димеров с «параллельным» расположением гидрофильных «голов» ПАВ, нежели димеров с «последовательным» расположением. Если учесть, что димеры с обоими типами ориентации «голов» будут в равных количествах в дальнейшем участвовать в образовании тетрамеров ПАВ, как элементарной ячейки монослоя, то для сравнения выгодности взаимодействий «голов» в димерах следует иметь в виду суммарную величину энергии димеризации обоих типов димеров. С этой позиции наиболее предпочтительным является образование пары димеров на основе конформации Мономера 1 3-монопентадецил-*sn*-глицерина (суммарная энергия Гиббса димеризации 10,73 кДж/моль).

Таблица 2
Термодинамические параметры димеризации 3-монопентадецил-*sn*-глицерина

Условное обозначение димера	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль
Димер 1, p	-76,91	-260,8	0,80
Димер 1, s	-77,11	-292,1	9,93
Димер 2, p	-83,52	-308,9	8,53
Димер 2, s	-76,51	-307,5	15,13
Димер 3, p	-79,43	-277,2	3,19
Димер 3, s	-71,53	-293,5	15,95

Следующим этапом было определение углов наклона молекул 3-моноацил-*sn*-глицерина относительно нормалей к *p* и *q*-направлениям элементарной ячейки кластера. Для этого была использована процедура, детально описанная в [30]. Она заключается в следующем: из двух молекул ПАВ следует построить димеры с

«последовательной» и «параллельной» ориентацией «голов» соответственно и реализацией «а»-типа $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий [31]. Параллельно смещая одну молекулу относительно другой в каждом из исследуемых направлений, нужно получить зависимость энергии Гиббса димеризации получаемых димеров от угла наклона молекул относительно нормали к p -оси (δ) и q -оси (φ) соответственно. Минимумам энергии Гиббса димеризации ассоциатов в обоих направлениях соответствуют оптимальные значения углов δ и φ , на основе которых можно рассчитать значение общего угла наклона углеводородного радикала молекул относительно нормали к поверхности раздела фаз t (см. рис. 5):

$$t = \arcsin\left(\frac{\sin \delta}{\cos \theta_1}\right), \quad \theta_1 = \arctg\left(\frac{\sin \varphi}{\sin \delta \cdot \sin \theta} - \text{ctg} \theta\right), \quad (7)$$

где θ – угол между p и q -направлениями элементарной ячейки кластера.

Определение углов наклона молекул ПАВ относительно нормалей к осям элементарной ячейки монослоя было проведено на базе Димера 1, p и Димера 1, s с длиной цепи ацильного заместителя 15 углеродных атомов. Для Димера 1, p 3-пентадецил-*sn*-глицерина максимально возможно образование семи межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий. Это число взаимодействий может быть реализовано в димерах с величиной угла $\delta = 11,3^\circ$ и $21,6^\circ$. Как можно видеть в табл. 3 из этих двух димеров более энергетически предпочтительным является образование структуры с реализацией $\delta = 21,6^\circ$. С уменьшением числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий энергия димеризации соответствующих структур будет больше, чем в указанном выше случае. Для Димера 1, s в q -направлении распространения монослоя

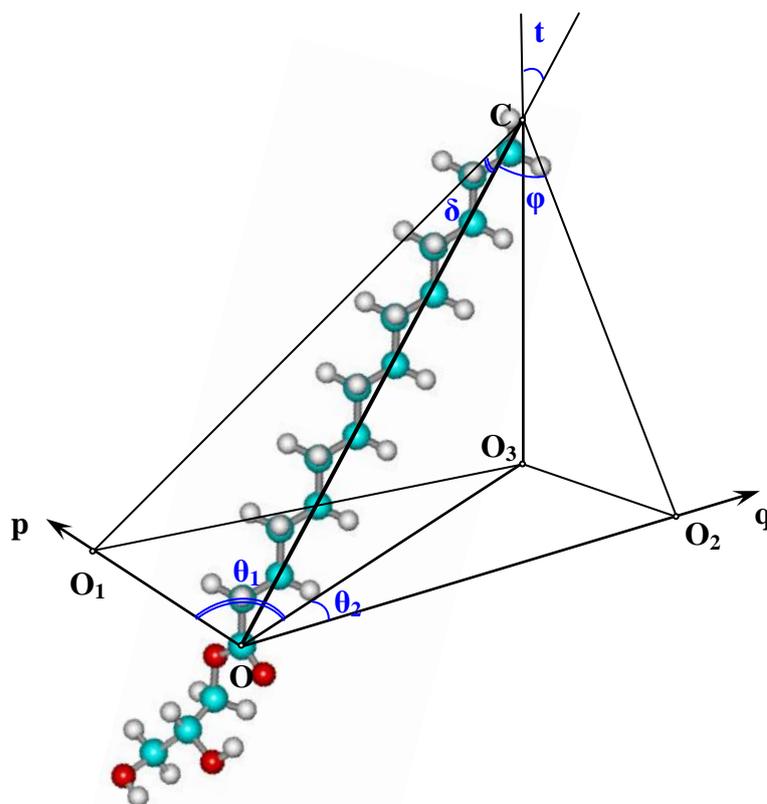


Рис. 5. К определению ориентации молекулы ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности

реализация максимального числа межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий в количестве семи, как для Димера 1,*p*, не возможна из-за стерических затруднений в близком расположении двух гидрофильных частей молекул ПАВ данной конформации. В связи с этим одну из молекул 3-пентадецил-*sn*-глицерина следует сместить ниже с потерей одного или более $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий. Как можно видеть, минимумом энергии Гиббса димеризации из возможных структур будет обладать димер с $\varphi = 9,1^\circ$. Следует также отметить, что в Димере 1,*s* реализуется межмолекулярная водородная связь между водородом первой гидроксильной группы и кислородом второй гидроксильной группы глицеринового остатка. На рис. 3 – б это отмечено синим пунктиром. Следует отметить, что в структуре Димера 2,*s* также осуществляется межмолекулярная водородная связь между карбонильным кислородом ацильного заместителя одного мономера и одним из водородов $-\text{СН}_2(\text{ОН})$ -фрагмента глицеринового остатка второго мономера. Наличие межмолекулярных водородных связей в монослоях моностеарата глицерина подтверждается исследованиями Pantoja-Romero и соавт. в рамках ИК-спектроскопии [3]. На основе найденных структур Димера 1,*p* и Димера 1,*s* был построен тетрамер для оценки угла θ , реализующегося между двумя сторонами тетрамера, который в последующем будет служить элементарной ячейкой монослоя 3-моноацил-*sn*-глицерина. Величина данного угла, оцененная в рамках РМЗ метода, составила 91° . Это позволило рассчитать общий угол наклона цепей рассматриваемого класса ПАВ относительно нормали к поверхности раздела фаз $t = 23,5^\circ$, что отвечает имеющимся экспериментальными данными, полученными в результате рентгеноструктурного анализа монослоев 3-монопальмитил- и 3-моностеарил-*sn*-глицеринов [2, 14].

Таблица 3

Зависимость энергии Гиббса димеризации 3-монопентадецил-*sn*-глицерина от величины углов δ и φ наклона молекул к нормали в *p* и *q*-направлениях элементарной ячейки

Угол наклона молекул	Число $\text{СН}\cdots\text{НС}$ - взаимодействий в димере	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль
$\delta, ^\circ$				
11,3	7	-77,11	-292,1	9,93
21,6	7	-76,91	-260,8	0,80
38,9	6	-69,59	-291,1	17,1
$\varphi, ^\circ$				
9,1	6	-155,88	-547,5	7,29
37,0	5	-59,93	-294,8	27,93

Для гомологических серий димеров ($n=11-18$) были рассчитаны термодинамические параметры их образования и димеризации. На основании этих расчетных данных построены частные корреляционные зависимости термодинамических параметров димеризации от числа межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, реализующихся в ассоциате. Регрессионные параметры соответствующих частных корреляций приведены в табл. 4. Как можно видеть, величины угловых коэффициентов регрессий, характеризующих вклад межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий в энтальпию и энтропию димеризации, находились в пределах от $-7,75$ до $-10,42$ кДж/моль и от $-16,31$ до $-21,92$ Дж/(моль·К) соответственно. Это дает возможность объединить частные корреляции для димеров в общую, как это было сделано в предыдущих работах:

$$\Delta H_{298}^{\text{dim}} = - (10,13 \pm 0,12) \cdot (K_a + n_{1,p}) - (16,41 \pm 1,03) \cdot n_{1,s} - (13,52 \pm 1,09) \cdot (n_{2,p} + n_{3,p}) - (6,04 \pm 1,09) \cdot (n_{2,s} + n_{3,s}), [S = 2,87 \text{ кДж/моль}; N = 48]; \quad (8)$$

$$\Delta S_{298}^{\text{dim}} = - (19,12 \pm 1,00) \cdot K_a - (150,19 \pm 6,74) \cdot (n_{1,p} + n_{3,p}) - (176,61 \pm 6,98) \cdot (n_{2,p} + n_{2,s}) - (187,92 \pm 5,79) \cdot n_{1,s} - (163,10 \pm 7,61) \cdot n_{3,s}, [S = 10,13 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; N = 48]. \quad (9)$$

где K_a – число межмолекулярных $\text{CH} \cdots \text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся в димере, которое ступенчато зависит от длины цепи (n): $K_a = \left\{ \frac{n-1}{2} \right\}$ для структуры Димера 1,s

и $K_a = \left\{ \frac{n}{2} \right\}$ для всех остальных типов димеров (фигурные скобки обозначают целую часть числа); $n_{i,p}$ и $n_{i,s}$ являются идентификаторами вкладов «параллельно» и «последовательно» расположенных гидрофильных частей молекул 3-моноацил-*sn*-глицерина в димере. Если рассматриваемое взаимодействие реализуется в димере, то значение $n_{i,p}$ или $n_{i,s}$ в выражениях (8) и (9) равно единице, если нет, то нулю.

Таблица 4

Корреляционные уравнения вида $y = (c \pm \Delta c) \cdot K_a + (f \pm \Delta f)$ для стандартных термодинамических параметров димеризации 3-моноацил-*sn*-глицерина, где K_a – число межмолекулярных $\text{CH} \cdots \text{HC}$ -взаимодействий в кластере (объем выборки $N = 8$)

Структура димера	$k \pm \Delta k$	$d \pm \Delta d$	R	S
$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль				
Димер 1, p	-10,34±0,55	-9,80±3,42	0,990	2,69
Димер 1, s	-10,41±0,33	-16,40±1,76	0,995	2,04
Димер 2, p	-10,42±0,46	-11,85±3,43	0,994	1,45
Димер 2, s	-10,37±0,48	-5,21±3,14	0,993	1,51
Димер 3, p	-7,75±1,13	-28,25±7,42	0,942	3,55
Димер 3, s	-8,41±1,05	-17,72±6,98	0,953	3,34
$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$, Дж/(моль·К)				
Димер 1, p	-18,50±2,72	-157,81±16,92	0,931	13,32
Димер 1, s	-16,31±2,12	-204,81±11,25	0,925	13,06
Димер 2, p	-21,65±0,88	-160,63±5,80	0,995	2,78
Димер 2, s	-21,92±0,99	-157,93±6,55	0,994	3,14
Димер 3, p	-17,87±2,65	-157,28±17,49	0,940	8,39
Димер 3, s	-18,79±1,77	-165,41±11,68	0,974	5,60
$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль				
Димер 1, p	-4,83±0,30	37,23±1,84	0,987	1,45
Димер 1, s	-5,55±0,36	44,63±1,91	0,980	2,21
Димер 2, p	-3,97±0,35	36,01±2,28	0,978	1,09
Димер 2, s	-3,84±0,41	41,85±2,74	0,967	1,31
Димер 3, p	-2,43±0,49	18,62±3,27	0,894	1,57
Димер 3, s	-2,54±0,89	31,57±5,86	0,759	2,81

Вклады межмолекулярных $\text{CH} \cdots \text{HC}$ -взаимодействий в энтальпию и энтропию димеризации имеют близкие значения с таковыми для исследованных ранее классов ПАВ [23]. Соответствующие коэффициенты корреляции превышают 0,92, а стандартные отклонения несколько выше, чем для димеров исследованных ранее классов ПАВ. Достижение глобальных минимумов при оптимизации структур ассоциатов является довольно сложной задачей ввиду их пологости. Еще более ее

затрудняет увеличение размеров гидрофильной части ПАВ, что сказывается на возможных отклонениях структуры мономеров, входящих в димер, от начальных структур мономеров. Это впоследствии сказывается на величинах термодинамических характеристик образования и димеризации ассоциатов, приводя к росту стандартных отклонений соответствующих корреляционных зависимостей.

Графические зависимости энергии Гиббса димеризации 3-моноацил-*sn*-глицерина от длины цепи при стандартной температуре приведены на рис. 6. Здесь линиями обозначены зависимости, полученные на основе корреляционных уравнений (8) и (9), а точками – результаты прямого расчета в методе РМЗ. Как можно видеть, самопроизвольная димеризация 3-моноацил-*sn*-глицерина возможна для ПАВ с длиной цепи не менее 15-16 и 17-18 углеродных атомов для структур димеров с «параллельной» ориентацией гидрофильных частей, построенных на основе Мономера 3 и Мономера 1 соответственно. Это вполне соответствует имеющимся экспериментальным данным, зафиксировавшим образование стабильных пленок для 3-моноацил-*sn*-глицерина с длиной цепи 16 и 18 углеродных атомов.

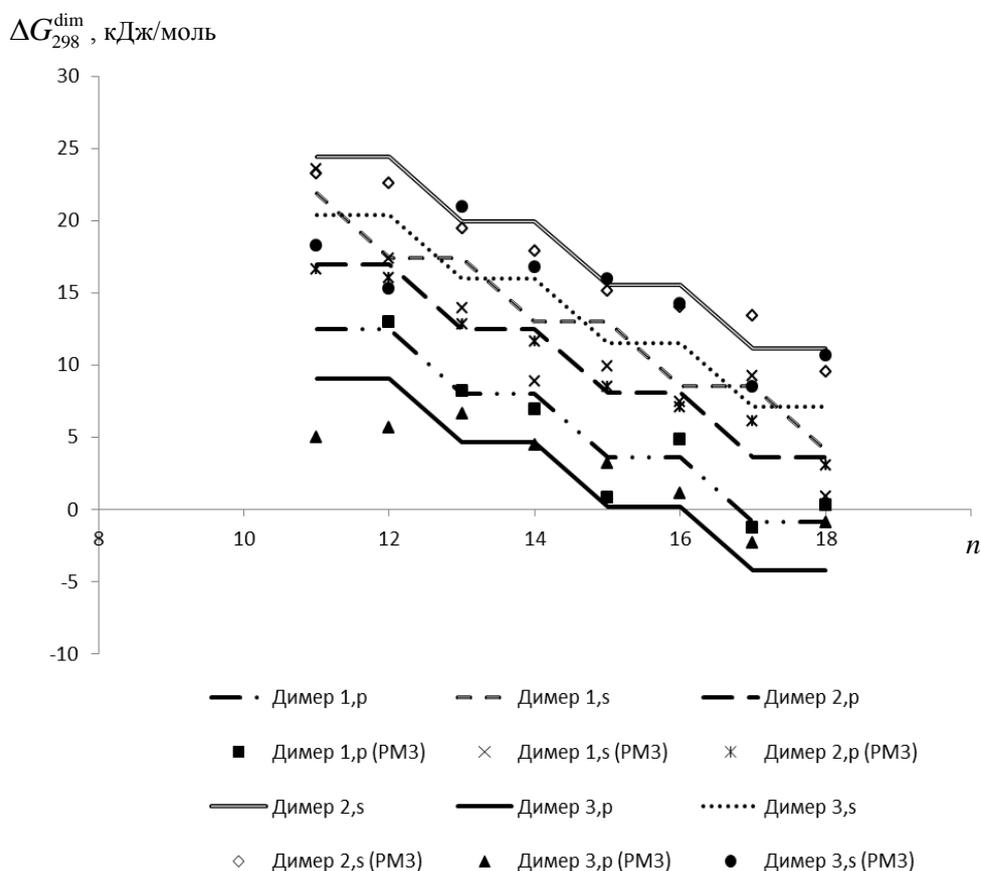


Рис. 6. Зависимости энергии Гиббса димеризации 3-моноацил-*sn*-глицерина от длины цепи заместителя

Выводы. В представленной работе проведен конформационный анализ мономеров и димеров 3-моноацил-*sn*-глицерина. Определен угол наклона молекул мономеров относительно нормали к поверхности раздела фаз $t = 23,5^\circ$, величина которого согласуется с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа монослоев 3-монопальмитил- и 3-моностеарил-*sn*-глицерина [2, 14]. Выявлено, что в «последовательных» димерах, построенных на основе Мономера 1 и 2 реализуются

межмолекулярные водородные связи, наличие которых также экспериментально зафиксировано в литературе [3]. Среди всех типов димеров по энергии Гиббса димеризации наименьшей пороговой длиной цепи обладают Димеры 1,р и Димеры 3,р: 17-18 и 15-16 углеродных атомов соответственно. Полученные расчетные данные представляют интерес при дальнейшем построении более крупных кластеров 3-моноацил-*sn*-глицерина и создании аддитивной схемы для возможности оценки возможности образования 2D-монослоев данных ПАВ на поверхности вода/воздух.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patino, J. M. R. Surface properties of monoglyceride monolayers spread on aqueous glycerol solutions / J. M. R. Patino, M. R. Dominguez // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 1993. – Vol. 75. – P. 21-228.
2. Vollhardt, D. Effect of chirality on monoacylglycerol ester monolayer characteristics: 3-monostearoyl-*sn*-glycerol / D. Vollhardt, G. Brezesinski // *PCCP.* – 2017. – Vol. 19. – P. 7009-7024.
3. Efficient molecular packing of glycerol monostearate in Langmuir monolayers at the air-water interface / W. S. Pantoja-Romero, E. D. Estrado-Lopez, P. H. S. Picciani [et al.] // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2016. – Vol. 508. – P. 85-92.
4. Infrared spectra of 1-monopalmitin- or 1-monostearin-water systems in the gel phase / I. Kanesaka, T. Hiura, S. Suzuki, K. Shimizu // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2001. – Vol. 57. – P. 1621-1626.
5. Miao, S. Monoglycerides: Categories, Structures, Properties, Preparations, and Applications in the Food Industry / S. Miao, D. Lin. // *Encyclopedia of Food Chemistry.* – 2019. – P. 155-163.
6. Sanchez, C. C. Biopolymers and emulsifiers at the air-water interface / C. C. Sanchez, M. R. R. Nino, A. L. Caro, J. M. R. Patino // *J. Food Eng.* – 2005. – Vol. 67. – P. 225-234.
7. Rush, J. W. E. Effect of food preparation on structure and metabolic responses to a monostearin-oil-water gel-based spread / J. W. E. Rush, P. S. Jantzi, K. Dupak, S. H. J. Idziak [et al.] // *Food Res. Int.* – 2008. – Vol. 41. – P. 1065-1071.
8. Pharmaceutical nanotechnology: Brief perspective on lipid drug delivery and its current scenario / K. Siram, S.M. Habibur Rahman, K. Balakumar, N. Duganath // in *Biomedical Applications of Nanoparticles* ed. by A. M. Grumezescu. Amsterdam: William Andrew Publishing, 2019, pp. 91-115.
9. Seniorita, L. Prediction of solidification behavior of biodiesel containing monoacylglycerols above the solubility limit / L. Seniorita, E. Minami, H. Kawamoto. // *Fuel.* – 2022. – Vol. 315. – P. 123204.
10. Islam, Md. N. Two-dimensional facets in Langmuir monolayers of 1-O-hxadecyl-*rac*-glycerol at the air-water interface / Md. N. Islam, T. Kato // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 296. – P. 263-268.
11. Gehlert, U. The phase behavior of an ether lipid monolayer compared with an ester lipid monolayer / U. Gehlert, D. Vollhardt // *Progr. Colloid Polym. Sci.* – 1994. – Vol. 97. – P. 302-306.
12. Vollhardt, D. Mesoscopic characterization of amphiphilic monoglycerol monolayers / D. Vollhardt // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2018. – Vol. 258. – P. 36-46.
13. Vollhardt, D. Lattice structures and phase behavior of amphiphilic monoglycerol monolayers / D. Vollhardt, G. Brezesinski // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 273. – P. 102030.
14. Vollhardt, D. Effect of chirality on monoacylglycerol ester monolayer characteristics: 3-monopalmitoyl-*sn*-glycerol / D. Vollhardt, G. Brezesinski // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2017. – Vol. 521. – P. 281-293.
15. Vollhardt, D. Effect of the Alkanoyl Group Position at the Glycerol Backbone on the Monolayer Characteristics Demonstrated by 2-Monopalmitoyl-*rac*-glycerol / D. Vollhardt, G. Brezesinski, R. Rudert, A. Gonzalez // *Langmuir.* – 2017. – Vol. 33. – P. 12559-12568.
16. van Buuren, A. R. Structural Properties of 1,2-Diacyl-*sn*-glycerol in Bulk and at the Water Interface by Molecular Dynamics / A. R. van Buuren, J. de Vlieg, H. J. C. Berendsen // *Langmuir.* – 1996. – Vol. 11. – P. 2957-2965.
17. Langmuir monolayers of straight-chain and branched hexadecanol and eicosanol mixtures / R.E. Kurtz, M. F. Toney, J. A. Pople, B. Lin [et al.] // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24. – P. 14005-14014.
18. Dynarowicz-Łatka, P. Modern physicochemical research on Langmuir monolayers / P. Dynarowicz-Łatka, A. Dhanabalan, O.N. Oliveira, Jr. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 91. – P. 221-293.
19. Dutta, P. Studies of monolayers using synchrotron X-ray diffraction. / P. Dutta // *Curr. Opp. Solid Mater. Sci.* – 1997. – Vol. 2. – P. 557-562.
20. Ellipsometry and X-ray Reflectivity Studies on Monolayers of Phosphatidylethanolamine and Phosphatidylcholine in Contact with n-Dodecane, n-Hexadecane, and Bicyclohexyl / M. Thoma, M. Schwendler, H. Baltes, C. A. [et al.] // *Langmuir.* – 1996. – Vol. 12. – P. 1722-1728.

21. Knobler, C.M. Phase Transitions in Monolayers / C.M. Knobler, R. C. Desai // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 43. – P. 207-236.
22. Wolfrum, K. Vibrational Sum-Frequency Dpectroscopy of an Adsorbed Monolayer of Hexadecanol on Water. Destructive Interference of Adjacent Lines / K. Wolfrum, A. Laubereau // Chem. Phys. Lett. – 1994. Vol. 228. – P. 83-88.
23. Computational Quantum Chemistry Applied to Monolayer Formation at Gas/Liquid Interfaces. / Yu. B. Vysotsky, E. S. Kartashynska, E. A. Belyaeva, V. B. Fainerman [et al.] // in Computational Methods for Complex Liquid-Fluid Interfaces ed. by M. Karbaschi, R. Miller, M. T. Rahni. – 2016. – P. 199-249.
24. Stewart, J. J. MOPAC 2000.00 Manual. – Tokyo: Fujitsu Limited, 1999.
25. Stone, A. J. The theory of intermolecular force. – Oxford: Clarendon Press, 1996.
26. Csonka, G.I. The origin of the problems with the PM3 core repulsion function / G.I. Csonka, J.C. Angyan // J. Mol. Struct. (Theochem.). – 1997. – Vol. 393. – P. 31-38.
27. Dean, J. Lange's handbook of chemistry. – New-York: McGraw-Hill, Inc., 1999.
28. Quantum-Chemical Analysis of Thermodynamics of Two-Dimensional Cluster Formation of α -Amino Acids at the Air/Water Interface / Yu. B. Vysotsky, E. S. Fomina, E. A. Belyaeva, E. V. Aksenenko [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2009. – Vol. 113. – P. 16557-16567.
29. Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2D cluster formation of 2-hydroxycarboxylic acids at the air/water interface / E.S. Fomina, Yu. B. Vysotsky, D. Vollhardt, V. B. Fainerman, [et al.] // Soft Matter. – 2013. – Vol. 9. – P. 7601-7616.
30. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Aliphatic Amides at the Air/Water Interface / Yu. B. Vysotsky, E. S. Fomina, E. A. Belyaeva, V. B. Fainerman [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116. – P. 26358-26376.
31. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface / Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, V.B. Fainerman, E.V. Aksenenko [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 11. – P. 15342-15349.

Поступила в редакцию 16.12.2022 г.

DIMERIZATION THERMODYNAMIC PARAMETERS OF 3- MONOACYLGLYCEROL AT THE AIR/WATER INTERFACE USING THE QUANTUM CHEMICAL APPROACH

E.S. Kartashinskaya, A.V. Shkeda

The thermodynamic parameters of formation and dimerization of 3-monoacyl substituted glycerol at the air/water interface are calculated. The structure and energetic parameters of monomers and dimers are discussed as basic units for subsequent film formation.

Keywords: film formation, 3-monoacylglycerol, thermodynamics, dimerization, monomer, semiempirical PM3 method, aggregation.

Карташинская Елена Сергеевна

Доктор химических наук;
научный сотрудник ГБУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: elenafomina-ne@yandex.ru

Kartashinskaya Elena Sergeevna

Doctor of chemical sciences
Research fellow
SBI "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR, RF.
E-mail: elenafomina-ne@yandex.ru

Шкеда Артем Витальевич

Студент ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

Shkeda Artem Vitalievich

Student of the Donetsk National Technical University, Donetsk, DPR, RF.

УДК 577.151.45 + 542.943

СРАВНЕНИЕ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕЛКА В РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТАХ

© 2022. *И. Д. Одарюк, Е. М. Кравченко*

Проведен сравнительный анализ спектрофотометрических и фотоколориметрических методик определения общего содержания белка. Определено общее содержание белка в экстрактах разновидностей капусты методами Лоури и Бредфорд. Показана неэффективность нагревания проб для повышения чувствительности метода Лоури. Определена активность пероксидазы по скорости окисления орто-фенилендиамина и ABTS с использованием в качестве стандарта коммерческой пероксидазы хрена. Результаты определения содержания белка в экстрактах капусты методами Лоури и Бредфорд отличаются примерно в два раза, а результаты прямого спектрофотометрического определения выше примерно на порядок. Активность пероксидазы, определяемая по скорости окисления двух разных субстратов достаточно близкая, содержание пероксидазы в экстрактах разновидностей капусты составляет от 2,25 до 0,14 % от общего содержания белка.

Ключевые слова: пероксидаза, капуста, спектрофотометрия, активность, метод Лоури, метод Бредфорд.

Введение. В аналитических задачах и научных исследованиях используются разные методы определения общего содержания белка, чаще всего, основанные на спектрофотометрии. Они различаются чувствительностью, специфичностью, мешающими факторами. При определении ферментов основным подходом является измерение их активности с использованием специфических субстратов, и в этом случае есть свои недостатки и ограничения, особенно если речь идет о нескольких изоферментных формах в биообъекте.

В работе определено общее содержание белка в экстрактах разновидностей капусты огородной методами прямой спектрофотометрии и колориметрическими, такими как методы Лоури и Бредфорд. Определено содержание пероксидазы в этих экстрактах по скорости пероксидазного окисления двух модельных субстратов.

Постановка задачи. Растительные пероксидазы – гемодержащие ферменты, катализирующие окисление различных органических веществ пероксидом водорода:



Они отличаются высокой активностью и широкой субстратной специфичностью, что обуславливает разнообразие их биологических функций, а также возможностей практического применения. Пероксидазы используются, например, в органическом синтезе и получении полимеров, иммуно-ферментном анализе [1]. Сфера их применения постоянно расширяется и растет спрос на очищенные ферментные препараты. Процесс выделения и очистки фермента, начиная с поиска оптимального биообъекта, включает определение содержания белка. Однако выбор метода определения затрудняется сложностью состава биообъекта. Растительные экстракты содержат большой набор белков, который может изменяться в зависимости от условий роста и развития, от методики пробоподготовки, значительное количество низкомолекулярных примесей, и результаты определения белка оказываются в какой-то мере условными.

Была поставлена задача подбора оптимального метода определения белка в растительных экстрактах для скрининга разновидностей капусты огородной.

Наиболее удобным методом количественного определения белка является прямая спектрофотометрия – измерение оптической плотности в УФ-области. Данная полоса поглощения определяется наличием в белках триптофана и тирозина и достаточно сильно варьирует для разных белков в зависимости от содержания данных аминокислот. Для большинства белков удельный коэффициент экстинкции при 280 нм лежит в диапазоне 0,4–1,5 л/(г·см), нередко в приближенных вычислениях принимается равным 1 л/(г·см). Таким образом, оптимальный диапазон определения этим методом – 0,1–1 г/л белка. Свободные ароматические аминокислоты и другие низкомолекулярные ароматические вещества, например, фенолы, поглощают свет в этой же области и могут сильно завышать результаты определения.

Кроме того, все белки поглощают свет в области более коротких волн, например, при 200–220 нм. Эти полосы связаны с поглощением пептидных групп и имеют значительно большие коэффициенты экстинкции ($E_{200} = 45$ л/(г·см), $E_{210} = 20$ л/(г·см), $E_{220} = 11$ л/(г·см)). То есть, в таком случае определение значительно более чувствительно. Однако практически метод оказывается неприменим для большинства задач из-за поглощения компонентов буферных растворов, требований к прибору и кюветам.

Безусловным преимуществом метода является простота и быстрота подготовки пробы (она отсутствует, за исключением возможного разбавления) и сохранность белка в неизменном виде для дальнейшего использования. Метод прямой спектрофотометрии реализован в проточных УФ-датчиках в автоматических хроматографах для определения белка [2].

Давно и широко используются фотоколориметрические методы определения белка. Общепринятыми являются метод Лоури и метод Бредфорд.

Метод Лоури основан на восстановлении белком, предварительно обработанным ионами меди, смеси фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой кислот (реактива Фолина-Чикольте). В результате желтая окраска реактива переходит в синюю, интенсивность которой пропорциональна концентрации белка. В значительной мере реакция восстановления обусловлена наличием в белке тирозина и триптофана, в меньшей – цистеина, цистина и гистидина, а также пептидных групп. Однако предсказать интенсивность окраски данного белка по методу Лоури по его аминокислотному составу обычно нельзя. Для большинства белков коэффициент экстинкции различается несильно, обычно не более, чем в 1,2 раза, однако отдельные белки могут отличаться сильнее. Предел чувствительности метода – 0,01–0,1 г/л белка.

Восстанавливающие вещества, в особенности, свободные аминокислоты и многоатомные фенолы, могут сильно завышать результаты определения [3, 4].

Окрашивание белков реагентом Бредфорд (раствор красителя кумасси G-250) основано на его взаимодействии с остатками аргинина, и в гораздо меньшей степени – лизина, триптофана, тирозина, фенилаланина и гистидина. Водно-спиртовый раствор кумасси G-250, содержащий фосфорную кислоту, имеет коричневатый цвет. В присутствии белка окраска меняется на синюю. По чувствительности метод близок к методу Лоури [2, 5, 6].

Принципиальной проблемой этих методов является зависимость результатов определения от относительного содержания в исследуемых белках аминокислот, на взаимодействии с которыми основано развитие окраски. Как правило, при анализе содержания неизвестных белков, при выборе белка-маркера для построения градуировочного графика, этой проблемой пренебрегают.

Существует метод определения белка, основанный на взаимодействии реагента с пептидными связями белковой молекулы – биуретовый и его модификации. Однако его чувствительность ниже, чем у методов Лоури и Бредфорд, а восстанавливающие низкомолекулярные примеси, например, фенолы, также мешают определению [6].

Принципиально отличается от спектрофотометрических метод Кьельдаля. Он основан на разложении пробы и титриметрическом определении общего азота, переведенного в форму аммиака. Метод является арбитражным, широко используется в анализе качества пищевых продуктов [7]. Очевидно, что любые азотсодержащие примеси должны завышать результаты, кроме того, они также зависят от аминокислотного состава белка. Учитывая состав объекта исследования и аппаратурную сложность метода, решительных преимуществ он нам не давал.

Методика экспериментов. Исследуемые биообъекты, разновидности капусты огородной (*Brassica oleracea*), хранили замороженными. Перед работой размораживали при комнатной температуре. Биоматериал измельчали блендером до гомогенизации и вспенивания, добавляя 0,2 М фосфатный буферный раствор с рН 7,4, доводя до соотношения 1:2. Экспозиция гомогената с буфером составляла 0,5–1 ч при комнатной температуре и периодическом перемешивании. Экстракт отделяли фильтрованием через нетканое полипропиленовое полотно. Осветление экстракта проводили путем центрифугирования при 4000 об/мин в течение 10 минут. Небольшой объем полученного экстракта, предназначенного для определения белка и кинетических исследований, дополнительно осветляли ультрацентрифугированием при 14 000 об/мин в течение 10 минут.

Для определения белка по методу Лоури использовали реактив Фолина-Чикольте, который готовили по известной методике [6]. Определение проводили следующим образом. В пробирку наливали 0,5 мл раствора белка 0,02–0,2 г/л или 0,5 мл дистиллированной воды в случае холостой пробы, добавляли 2 мл щелочного раствора соли меди (50 частей 2 % раствора Na_2CO_3 в 0,1 н NaOH + 1 часть 0,5 % CuSO_4 в 1 % тартрате Na или K) и выдерживали 10 мин, добавляли 0,2 мл реагента Фолина-Чикольте, разбавленного водой в соотношении 1:1, выдерживали 0,5 ч в темном месте.

Опытную пробу фотометрировали против холостой пробы (без белка), концентрацию белка определяли по градуировочному графику. В качестве стандарта использовали альбумин сыворотки крови (Биофарма) (далее альбумин).

При определении белка по методу Бредфорд для приготовления реагента-красителя навеску кумасси G-250 200 мг растворяли в 50 мл этанола, прибавляли 100 мл 85 % фосфорной кислоты и доводили водой до 1,0 л. Порядок определения белков по методу Бредфорд: в пробирку вносят 0,2 мл раствора белка 0,01–0,1 г/л, затем вводят 2 мл реагента-красителя и перемешивают. Выдерживают 5 минут, окраска стабильна 1 час. Пробы фотометрируют против реагента-красителя. Определение белка проводят с помощью градуировочного графика. Считается, что в качестве стандарта нежелательно использовать альбумин, так как его коэффициент экстинкции в этом методе существенно выше, чем для большинства белков, однако мы использовали его [6].

Пероксидазную активность определяли по скорости окисления двух модельных субстратов – орто-фенилендиамина и 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфоната) (ABTS), используя в качестве меры активности начальную скорость окисления субстрата. Реакцию проводили в термостатируемой кювете спектрофотометра с перемешиванием. Концентрации пероксида водорода и субстрата-восстановителя по 200 мкМ, температура 35 °С, среда 0,1 М цитратный буферный раствор с рН 4,6. В качестве стандарта использовали препарат пероксидазы хрена,

изоформа С (Sigma) без дополнительной очистки (далее пероксидаза хрена). Подбор субстратов, условий и порядок определения активности подробно описаны в [8].

Для регистрации сигнала и первичной обработки полученных данных использовали программное обеспечение WinAspect. Математическую обработку экспериментальных данных, построение модельных кривых, а также моделирование проводили в программе MS Excel. Измерения pH буферных растворов проводили на иономере И-160 М.

Анализ результатов. В спектрах водных растворов альбумина и пероксидазы фиксируется полоса поглощения с $\lambda_{max} \sim 280$ нм, обусловленная поглощением ароматических аминокислот (рис. 1), а в спектре пероксидазы дополнительно полоса поглощения гема с максимумом при 403 нм (рис. 1, кривая 2). Область поглощения 200–220 нм для наших целей малопригодна из-за сложности состава объектов и использования буферных растворов.

В случае метода Лоури нас интересовало возможное повышение чувствительности метода при его модификации, предложенной в работе [9]. Изменение состоит в прогревании образцов до температуры 50 °С после добавления раствора соли меди. В случае использованных пероксидазы и альбумина данная модификация практически не влияет на удельные коэффициенты экстинкции белков в методе Лоури, также не изменяется вид спектров поглощения (рис. 2).

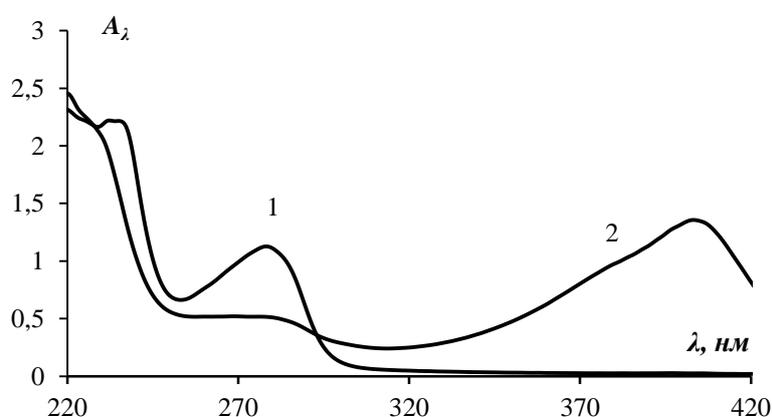


Рис. 1. Спектры поглощения модельных белков, 0,2 г/л, 0,1 М фосфатный буферный раствор pH 7,0: 1) альбумин; 2) пероксидаза хрена.

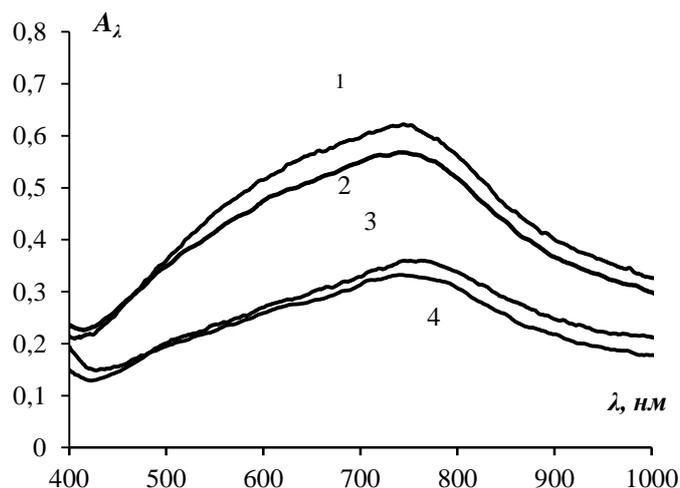


Рис. 2. Спектры поглощения образцов после окрашивания белков (0,2 г/л) реагентами метода Лоури: 1) альбумин; 2) альбумин с нагреванием; 3) пероксидаза хрена; 4) пероксидаза хрена с нагреванием.

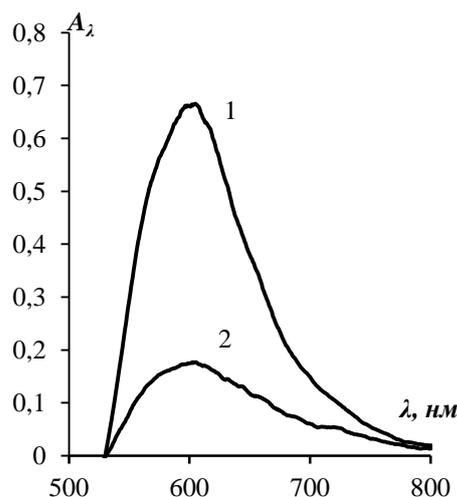


Рис. 3. Спектры поглощения образцов после окрашивания белков (0,2 г/л) реагентом Бредфорд: 1) альбумин; 2) пероксидаза хрена.

Спектр поглощения белка, окрашенного по методу Бредфорд – это спектр соединения красителя кумасси, связанного с боковыми радикалами некоторых аминокислот, в первую очередь аргинина (синий), измеренный против реагента Бредфорд (черно-коричневый) (рис. 3). Следует учитывать значительное поглощение самого красителя, чтобы не превысить диапазон измерения спектрофотометра – максимальная оптическая плотность пробы должна быть существенно ниже 1,0.

Градуировочные графики в исследованном концентрационном диапазоне для всех трех методов линейны. Определенные коэффициенты экстинкции приведены в таблице 1. Меньшие коэффициенты экстинкции пероксидазы при прямом измерении при 280 нм, в методах Лоури и Бредфорд могут быть связаны как с меньшим относительным содержанием соответствующих аминокислот, ответственных за поглощение или образование окраски, так и с более низким содержанием белка в препарате пероксидазы ввиду его недостаточной очистки.

Таблица 1
Значения удельных коэффициентов экстинкции белков в разных методах количественного определения

Метод	λ_{max} , нм	Удельный коэффициент экстинкции, л/(г·см)	
		Альбумин сыворотки крови человека	HRP
Метод Лоури	745	3,61	1,97
Метод Бредфорд	595	6,17	1,60
Прямая спектрофотометрия	280	0,96	0,34
	403	–	0,90

Спектры водных экстрактов для всех исследуемых биообъектов идентичны, включают четко выраженный пик или плечо при длине волны 260–280 нм, который может быть связан с поглощением ароматических аминокислот белка, а также низкомолекулярных ароматических веществ, в частности, фенолов. Четкая полоса поглощения при 403 нм отсутствует (рис. 4). В отдельных экспериментах с экстрактом капусты белокочанной полоса поглощения, соответствующая гему, обнаруживается при очистке образца от низкомолекулярных примесей и концентрировании белка.

При пересчете значений оптической плотности при 280 нм с использованием коэффициента экстинкции альбумина, получены очень высокие значения содержания белка, что может быть связано с влиянием примесей, например, фенолов, в экстракте.

Результаты методов Лоури и Бредфорд

близки между собой, различаются не более чем в 1,5-3 раза. Результат метода Лоури также может быть завышен за счет присутствия фенолов. Заниженный результат, наблюдаемый в методе Бредфорд, вероятно, объясняется использованием в качестве стандарта для построения градуировочного графика альбумина, для которого

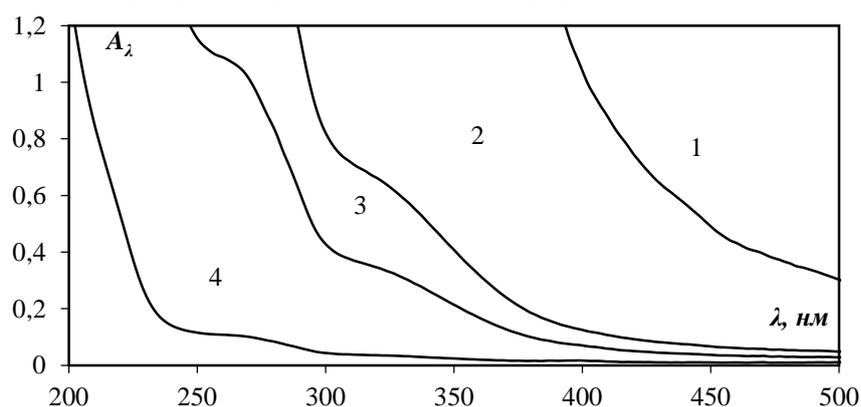


Рис. 4. Спектр поглощения экстракта савойской капусты 1:1 с 0,05 М ФБС pH 7,6.

1 – неразбавленный; 2 – 1:10; 3 – 1:19; 4 – 1:100.

характерна завышенная интенсивность окрашивания. Так как ошибки методов разнонаправлены, для оценки содержания белка использовали среднее между результатами двух колориметрических методов (таблица 2).

Таблица 2

Определение общего содержания белка в экстрактах разновидностей капусты

Экстракт	содержание белка, г/л			
	A ₂₈₀	Лоури	Бредфорд	Среднее (Лоури, Бредфорд)
	стандарт - альбумин сыворотки крови человека			
Белокочанной капусты	7,63	1,10	0,45	0,78
Брокколи	28,71	2,19	0,73	1,46
Цветной капусты	15,35	1,51	0,39	0,95
Савойской капусты	16,53	1,30	0,76	1,03

Использование в качестве стандарта пероксидазы хрена было нежелательно, во-первых, из-за сомнений в гомогенности коммерческого препарата, и во-вторых, потому что пероксидаза составляет малую часть белковой фракции исследуемых экстрактов и не является показательным примером.

Для определения содержания пероксидазы по ее активности использовали градуировочные графики, построенные по скорости окисления двух субстратов пероксидазой хрена (рис. 5).

Использование двух субстратов разной природы должно снизить погрешность определения активности, связанную с различиями субстратной специфичности пероксидаз из разных биообъектов. Однако ошибка, связанная с заниженным содержанием белка в препарате модельной пероксидазы, таким образом не компенсируется. Вероятно, истинные значения содержания пероксидазы выше, чем представленные в таблице 3.

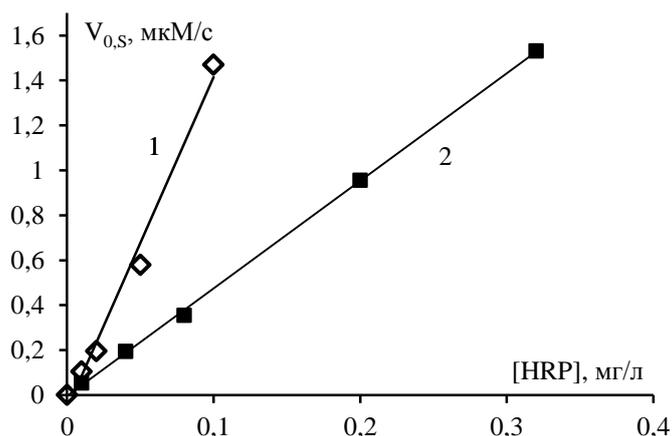


Рис. 5. Зависимость начальной скорости окисления модельных субстратов от концентрации пероксидазы хрена в реакционной смеси. [S]₀ = [H₂O₂]₀ = 200 мкМ, T = 35 °С, 0,1 цитратный буфер рН 4,6.

1) субстрат – АВТС; 2) субстрат – орто-фенилендиамин

Таблица 3

Определение содержания пероксидазы в экстрактах разновидностей капусты

Экстракт	орто-фенилендиамин		АВТС		Среднее (орто-фенилендиамин, АВТС) содержание пероксидазы, г/л
	V ₀ (S), мкМ/с	содержание пероксидазы, г/л	V ₀ (S), мкМ/с	содержание пероксидазы, г/л	
Белокочанной капусты	3,50	0,02	8,90	0,015	0,018
Брокколи	2,06	0,012	2,80	0,005	0,008
Цветной капусты	0,31	0,002	0,43	0,001	0,001
Савойской капусты	1,58	0,009	2,64	0,005	0,007

Как видно из таблицы 4, измеренное содержание пероксидазы примерно в 40–700 раз меньше содержания общего белка, то есть, данный фермент составляет около 2,25 – 0,14 % от белковых фракций исследованных разновидностей капусты.

Таблица 4
Относительное содержание пероксидазы в белковой фракции экстрактов разновидностей капусты

Экстракт	Среднее (Лоури, Бредфорд) содержание белка, г/л	Среднее (орто-фенилендиамин, ABTS) содержание пероксидазы, г/л	Содержание пероксидазы в белке, %
Белокочанной капусты	0,78	0,018	2,25
Брокколи	1,46	0,008	0,57
Цветной капусты	0,95	0,001	0,14
Савойской капусты	1,03	0,007	0,66

Таким образом, в случае сложного состава исследуемого растительного биообъекта необходим тщательный выбор метода определения белка и активности ферментов.

На примере экстрактов капусты показано, что содержание белков, определяемое спектрофотометрически по поглощению при 280 нм, сильно завышено, а методы Лоури и Бредфорд дают соизмеримые результаты, использование коэффициентов экстинкции, определенных по альбумину в качестве стандарта приводит к различию в значениях концентрации белков в несколько раз. Модификация метода Лоури, состоящая в нагреве образца до 50 °С, не повышает чувствительность определения альбумина и пероксидазы. Определение пероксидазы в экстрактах капусты спектрофотометрически при длине волны 403 нм невозможно из-за низкого ее содержания. Определение активности пероксидазы по начальным скоростям окисления ABTS и орто-фенилендиамина дает соизмеримые результаты, различающиеся менее чем в 2 раза. Ферменты, проявляющие пероксидазную активность, составляют не более нескольких процентов от общей массы белков исследованных растительных экстрактов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A Comprehensive Review on Function and Application of Plant Peroxidases [Text] / Veda P Pandey et al. // *Biochemistry and Analytical Biochemistry*. – 2017. – Vol. 6 (1). – P. 1-16.
2. Скоупс Р. Методы очистки белков: Пер. с англ. / Р. Скоупс. – М.: Мир, 1985. – 358 с.
3. Peterson, G. L. Review of the Folin phenol protein quantitation method of Lowry, Rosebrough, Farr and Randall / G. L. Peterson // *Analytical Biochemistry*. – 1979. – Vol. 100, Is. 2. – P. 201-220.
4. Шендрик, А. Н. Методическое пособие к лабораторному практикуму по спецкурсу «Химия белка» / А. Н. Шендрик, В. Н. Пандакова. – Донецк: ДонГУ, 1999. – 79 с.
5. Суховская, И.В. Сравнительный анализ методов определения концентрации белка-спектрофотометрии в диапазоне 200-220 нм и по Бредфорд / И. В. Суховская, Е. В. Борвинская, Л. П. Смирнов, Н. Н. Немова // *Труды Карельского научного центра РАН*. – 2010. – № 2. – С. 68-71.
6. Справочник биохимика: Пер. с англ. / Досон Р. [др.]. – М.: Мир, 1991. – 544 с.
7. Текст ГОСТ 34454-2018 Продукция молочная. Определение массовой доли белка методом Кьельдаля
8. Оксидазная и пероксидазная активность мицелия Вёшенки обыкновенной / Чабак И.Е., Кравченко Е.М., Одарюк И.Д. // X Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” г. Великий Новгород, 25 мая – 29 мая 2020 г. Сборник научных трудов / Великий Новгород, НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2020. – 284 с.
9. Hartree, E. F. Determination of Protein: A Modification of the Lowry Method That Gives a Linear Photometric Response / E. F. Hartree // *Analytical Biochemistry*. – 1972. – Vol. 48. – P. 422-427.

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

COMPARISON OF METHODS FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF PROTEIN
IN PLANT EXTRACTS

I. D. Odaryuk, E. M. Kravchenko

A comparative analysis of spectrophotometric and photolorimetric methods for determining the total protein content was carried out. The total protein content in extracts of cabbage varieties was determined by the methods of Lowry and Bradford. The inefficiency of heating the samples to increase the sensitivity of the Lowry method is shown. The peroxidase activity was determined by the rate of oxidation of orthophenylenediamine and ABTS using horseradish peroxidase as a standard. The results of determining the protein content in cabbage extracts by the Lowry and Bradford methods differ by about two times, and the results of direct spectrophotometric determination are about an order of magnitude higher. The activity of peroxidase, determined by the rate of oxidation of two different substrates, is quite close, the content of peroxidase in extracts of cabbage varieties ranges from 2.25 to 0.14 % of the total protein content.

Keywords: peroxidase, cabbage, spectrophotometry, activity, Lowry method, Bradford method.

Одарюк Иван Дмитриевич

Кандидат химических наук;
доцент кафедры биохимии и органической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: odaryuk.iv@gmail.com

Odaryuk Ivan Dmitrievich

Candidate of Chemical Sciences;
Docent of the Department of Biochemistry and
Organic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National
University”, Donetsk, DPR, RF.
E-mail: odaryuk.iv@gmail.com

Кравченко Елена Михайловна

Инженер кафедры биохимии и органической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: elena_grazhina@mail.ru

Kravchenko Elena Michailovna

Engineer the Department of Biochemistry and
Organic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National
University”, Donetsk, DPR, RF.
E-mail: elena_grazhina@mail.ru

УДК 543.054:543.421

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ РТУТИ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ПАРА В РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ МАКРО- И МИКРОУДОБРЕНИЙ

© 2022. А.Н. Рокун, А.С. Алемасова, Н.Д. Щепина, И.А. Удодов

Разработана методика концентрирования и проведено атомно-абсорбционное определение ртути в жидких концентратах микроудобрений на основе хелатов биогенных элементов и в сырье для их получения, а также в различных видах минеральных удобрений. Проведено определение ртути в семенах растений, при выращивании которых использовались исследуемые хелатные микроудобрения. Рассчитаны метрологические характеристики разработанной методики, которые не уступают существующим стандартным методам. Правильность методики доказана методом добавок. Методика отличается простотой, селективностью, экспрессностью, экологичностью и хорошей воспроизводимостью результатов.

Ключевые слова: ртуть, хелатные микроудобрения, атомно-абсорбционная спектрометрия, метод холодного пара.

Введение. Микроудобрения на основе хелатов цинка, железа и других биогенных элементов, полученные из техногенных отходов промышленных линий горячего цинкования, имеют ряд преимуществ перед известными удобрениями [1]. Однако при этом важным фактором является их экологическая безопасность, а именно – содержание тяжёлых металлов, наиболее токсичным из которых является ртуть. Повышенный интерес к проблеме определения ртути в объектах окружающей среды вызван высокой распространенностью этого элемента, а также способностью к миграции и биоконцентрированию [2].

Постановка задачи. Существуют стандартные методики определения ртути в минеральных удобрениях (азотных, фосфатных, калийных) [3–5]. Стандартной методики определения ртути в концентратах хелатных микроудобрений нет, это и обуславливает актуальность данного исследования.

Одним из наиболее чувствительных методов определения ртути является непламенный атомно-абсорбционный метод. Предварительными исследованиями было установлено влияние макрокомпонентного состава удобрений на результаты атомно-абсорбционного определения ртути с применением техники холодного пара.

Разработка более точных методов контроля требует принципиально новых подходов и поиска новых аналитических форм.

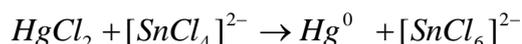
Под аналитической формой в данном случае понимается ртутьсодержащий раствор или концентрат, содержащий окисленные формы ртути. Генерация аналитического сигнала происходит после восстановления ртути и выноса ее свободных атомов в зону поглощения резонансного излучения. Очевидно, что количество и качество атомного пара в этом случае зависит от восстановителя и состава исследуемых растворов. Для восстановления ртути из ее аналитических форм используют различные восстановители. Наиболее употребляемыми восстановителями являются хлорид олова(II) и боргидрид натрия.

Полнота окислительно-восстановительной реакции достигается при разности потенциалов реагирующих редокс-пар не менее 0,2 В [6].

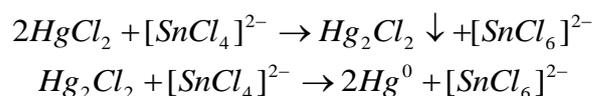
Объективной характеристикой любого восстановителя или окислителя является стандартный редокспотенциал, который в данной системе равен:

$$\begin{aligned} E^0(\text{Sn(IV)/Sn(II)}) &= +0,15 \div 0,21 \text{ В [7];} \\ E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) &= +0,85 \text{ В [7];} \\ E^0(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{BH}_4^-) &= -1,32 \text{ В [8].} \end{aligned}$$

В соответствии с величиной стандартного редокспотенциала хлорид олова(II) в кислой среде восстанавливает только ионные и связанные в слабые неорганические комплексы формы растворенной ртути:

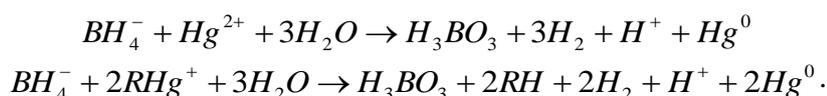


Реакция протекает через стадию образования каломели Hg_2Cl_2 :



Поэтому при определении общего содержания ртути необходимо предварительное разрушение ее прочно связанных форм.

Боргидрид натрия обладает значительно большей восстановительной силой по сравнению с хлоридом олова(II) и восстанавливает в растворах до атомарного состояния не только неорганическую ртуть, но и большинство ртутьорганических соединений, в том числе и наиболее токсичные алкильные производные [6]:



При использовании боргидрида натрия нет необходимости переводить ртуть в малоустойчивые соединения путем минерализации проб.

Целью данной работы явилась разработка методики концентрирования и атомно-абсорбционного определения ртути в жидком концентрате микроудобрений на основе хелатов цинка, железа и в сырье для их получения, а также в различных видах минеральных удобрений.

Экспериментальная часть. Для определения содержания ртути в водных растворах использован анализатор «Юлия-2М», предназначенный для измерения массовой концентрации ртути в водных растворах. В основу работы анализатора положен непламенный атомно-абсорбционный метод, основанный на измерении поглощения излучения с длиной волны $\lambda = 253,7$ нм атомами ртути, выделяемыми из анализируемой пробы после восстановления различных аналитических форм ртути до элементного состояния.

Результаты и их обсуждение. С целью изучения влияния компонентного состава минеральных удобрений на процессы получения аналитических форм, восстановление которых ведет к формированию аналитического сигнала, сравнивали значение аналитических сигналов для стандартного раствора ртути с концентрацией 1 мкг/л без добавок и с добавками сульфатов металлов с концентрацией 10,0 г/л по металлу. В качестве восстановителя использовали хлорид олова(II).

Влияние катионов металлов оценивали по изменению аналитического сигнала, которое рассчитывали по формуле:

$$\frac{\Delta T}{T_0} \cdot 100\% = \frac{T - T_0}{T_0} \cdot 100\%,$$

где T_0 – пропускание света для стандартного раствора ртути без добавки соли металла;
 T – пропускание света для стандартного раствора ртути с добавкой соли металла.

Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние катионов металлов на атомно-абсорбционное определение ртути

Катион металла	ΔT , отн. ед.	$\frac{\Delta T}{T_0} \cdot 100, \%$	$E^0(\text{Me}^{2+}/\text{Me}^0)$, мВ [7]
Без добавок металлов	102	–	–
Железо(III)	75	-25	-0,037
Цинк(II)	102	0	-0,7628
Марганец(II)	96	-6	-1,19
Медь(II)	91	-11	+0,337
Магний(II)	102	0	-2,37
Никель(II)	118	+16	-0,23
Кобальт(II)	127	+25	-0,28

Существенное уменьшение аналитического сигнала наблюдались для Fe(III), Cu(II). Небольшой эффект снижения атомного поглощения наблюдался для Zn(II), Mn(II) и Mg(II), в то время как эффект усиления наблюдался для Ni(II) и Co(II). Механизм этого влияния не совсем понятен. Наблюдается определенная корреляция со стандартными окислительно-восстановительными потенциалами редокс-пар исследуемых элементов. Можно предположить, что ионы металлов восстанавливаются так же хлоридом олова и образуют со ртутью интерметаллические соединения. Описано образование таких соединений ртути с селеном, теллуром, золотом, серебром, платиновыми металлами [6]. Однако для исследуемых элементов механизм подобных явлений в литературе не описан.

При синтезе монохелата цинка в качестве исходного сырьевого компонента была использована цинковая изгарь. Синтез монохелата цинка осуществлялся путём растворения цинковой изгари в азотной кислоте (10–15 %) с последующим хелатированием $\text{Na}_4\text{ЭДТА}$. Конечным продуктом переработки цинковой изгари является жидкий концентрат с содержанием монохелата цинка 35 г/л [1].

Для получения жидкого концентрата монохелата железа(III) ($C(\text{Fe}) = 40$ г/л) использовались отработанные травильные растворы линий горячего цинкования [1]. Концентраты микроудобрений содержат металлы в виде солей ЭДТА, а также избыток ЭДТА. В связи с этим было изучено влияние ЭДТА на атомно-абсорбционное определение ртути. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2

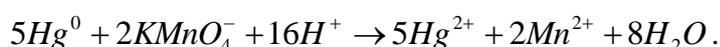
Влияние ЭДТА на атомно-абсорбционное определение ртути

$C(\text{Na}_4\text{ЭДТА})$, г/л	0	1,0	5,0	10	20	30
$\frac{\Delta T}{T_0} \cdot 100, \%$	–	-3	-16	-27	-38	-45

Влияние ЭДТА можно объяснить образованием устойчивых комплексных соединений со ртутью [6]. Показатель константы устойчивости комплексона ртути составляет 21,80 [7]. Поэтому непосредственно из раствора микроудобрения

извлечение ртути будет неполным, если использовать восстановитель хлорид олова(II). В связи с этим выбран более сильный восстановитель – боргидрид натрия. Однако восстановление растворенной ртути боргидридом натрия протекает бурно, сопровождаясь образованием большого количества водных аэрозолей и пены, попадающих в газовый поток, что обуславливает появление неселективного поглощения света.

В связи с этим с целью устранения матричных влияний, повышения селективности и воспроизводимости, снижения предела обнаружения предложено предварительное хемосорбционное выделение ртути из пробы комплексного микроудобрения в поглотительный раствор $KMnO_4$. В качестве восстановителя соединений ртути использовали боргидрид натрия. При этом атомарная ртуть испаряется и потоком воздуха направляется в поглотительный раствор, в котором происходит ее окисление:



С целью выбора оптимальных условий извлечения ртути изучено влияние времени выдувания ртути из раствора пробы на степень извлечения. Установлено, что для полного выдувания ртути необходимо 8–10 минут.

Изучено влияние концентрации перманганата калия в поглотительном растворе на поглощение ртути. Из данных таблицы 3 видно, что при уменьшении концентрации перманганата калия уменьшается аналитический сигнал, и степень поглощения становится меньше. Для анализа наиболее оптимальной является концентрация перманганата калия 0,020 моль/л.

Таблица 3

Влияние концентрации перманганата калия в поглотительном растворе на степень поглощения ртути

$C(KMnO_4)$, моль/л	ΔT , отн.ед.	Степень поглощения ртути, %
0,020	60	100
0,010	57	96
0,0050	10	17
0,0025	6	10
0,0010	3	5

Выбранные оптимальные условия определения ртути с использованием новой аналитической формы – концентрата в растворе перманганата калия положены в основу методики прямого атомно-абсорбционного определения ртути методом холодного пара с предварительным хемосорбционным концентрированием и переводом ртути в новую аналитическую форму в комплексных микроудобрениях.

Концентрирование ртути из аналитической пробы проводили следующим образом. Подготовленную пробу концентрата минерального удобрения объемом 10 мл помещали в поглотительную склянку с барботером, прибавляли 1 мл раствора восстановительного реагента – боргидрида натрия с концентрацией 50 г/л в 0,5% растворе NaOH. Эту поглотительную склянку соединяли полиэтиленовыми муфтами с поглотительной склянкой, в которой находилось 5,0 мл поглотительного раствора – 0,02 моль/л $KMnO_4$ в серной кислоте (1:50). Входную трубку первого сосуда присоединяли к микрокомпрессору, устанавливали поток воздуха через поглотительные склянки со скоростью 50 л/ч. Через 10 минут прекращали подачу воздуха. Поглотительную склянку с полученным концентратом отсоединяли и переносили в анализатор ртути «Юлия-2М». Восстанавливали избыток перманганата

калия в полученном концентрате до обесцвечивания прибавлением по каплям раствора 10 г/л гидроксилamina гидрохлорида. Затем прибавляли 0,2 мл свежеприготовленного раствора SnCl_2 с концентрацией 100 г/л в соляной кислоте (1:5). Измеряли пропускание света. Градуировочные растворы готовили разбавлением соответствующих рабочих растворов поглотительным раствором.

Выбирали подходящий диапазон градуировочных растворов, охватывающих линейный диапазон градуировки. В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл с помощью дозатора вносили 0,00; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 мл рабочего раствора ртути с концентрацией 0,500 мг/л, доводили до метки поглотительным раствором и перемешивали. Полученные градуировочные растворы с массовой концентрацией ртути 0,00; 0,0010; 0,0020; 0,0040; 0,0060; 0,0080; 0,010 мкг/мл фотометрировали, как и при анализе концентрата пробы. Для этого отбирали 5,00 мл градуировочного раствора, помещали в пробирку с барботером. Восстанавливали избыток перманганата калия в растворе до обесцвечивания раствором гидроксилamina гидрохлорида. Затем прибавляли 0,2 мл свежеприготовленного раствора SnCl_2 . Измеряли пропускание света на анализаторе ртути «Юлия 2М». Исследования показали, что градуировочный график линеен в диапазоне концентрации ртути 0,0010 – 0,010 мкг/мл.

По разработанной методике проводили определение ртути в различных удобрениях, в том числе микроудобрениях, а также в сырье для их получения, в том числе производственных стоках (таблица 4). Правильность разработанной методики доказана методом стандартных добавок. При этом относительное стандартное отклонение составило 8–15 %. В стандартных методах определения ртути в удобрениях относительное стандартное отклонение составляет 10-30% [32].

Таблица 4

Проверка правильности определения ртути методом стандартных добавок (n = 5, P = 0,95)

Анализируемый объект	Введено, мг/л	Найдено $\bar{X} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$, мг/л	S_r
Монохелат железа (III)	–	$(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	0,15
	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	0,12
Монохелат цинка	–	$(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	0,08
	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$(5,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	0,08
Нитрат цинка	–	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	0,11
	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	0,09
Кислые стоки	–	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	0,12
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$(6,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	0,11

При использовании исследуемых микроудобрений их разбавляют в 10^4 раз, такой раствор используется для обработки семян растений и полива. Содержание ртути в рабочих растворах монохелата цинка и монохелата железа(III) существенно ниже ПДК для питьевой воды, что обуславливает безопасность применения монохелатов цинка и железа(III) для обработки агрокультур.

Значение предельно допустимой концентрации ртути для питьевой воды составляет $5,0 \cdot 10^{-4}$ мг/л [9], а для почв значение ПДК принято равным 2,1 мг/кг [10].

По разработанной методике также проведено определение ртути в различных удобрениях, реализуемых в торговой сети ДНР (таблица 5).

Ртуть в таких удобрениях, как бикарбонат аммония, хлористый аммоний, хлористый калий или мочевины, не обнаружена. Концентрация металла в сульфате аммония (0,17 мг/кг), фосфате аммония (0,05 мг/кг), комплексных удобрениях NPK (0,63 мг/кг) значительно меньше ПДК.

По данным исследования содержание ртути в жидких концентратах монохелатов цинка и железа на два-три порядка меньше ее содержания во многих макроудобрениях. С учётом норм расхода удобрений на единицу площади, которые для микроудобрений меньше на порядок, чем для макроудобрений, применение монохелатов цинка и железа является более безопасным, чем применяемые в настоящее время многие макроудобрения.

Таблица 5

Результаты определения ртути в удобрениях торговой сети ДНР (n = 5, P = 0,95)

Название удобрения	$\bar{X} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$, мг/кг	S _r
Сульфат аммония	(0,17±0,01)	0,07
Фосфат аммония	(0,050±0,003)	0,05
Тройной суперфосфат	(0,025±0,003)	0,1
Фосфорит	(0,092±0,003)	0,03
Комплексное удобрение NPK	(0,63±0,03)	0,04
Мочевина	менее 5 · 10 ⁻⁵	–
Хлористый калий	менее 5 · 10 ⁻⁵	–
Бикарбонат аммония	менее 5 · 10 ⁻⁵	–
Хлористый аммоний	менее 5 · 10 ⁻⁵	–

По разработанной методике определяли также содержание ртути в семенах растений кукурузы обыкновенной (*Zea mays L.*) и подсолнечника однолетнего (*Helianthus annuus L.*), для коррекции питания которых применялись рабочие растворы жидких концентратов комплексных хелатных микроудобрений, полученных с использованием техногенных отходов [11]. В таблице 6 представлены результаты определения.

Таблица 6

Определение ртути в семенах растений (n = 5, P = 0,95)

Название	$\bar{X} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$, мг/кг	S _r
Подсолнечник	(0,025±0,002)	0,07
Кукуруза	(0,011±0,001)	0,06

Таким образом, установленное содержание ртути в семенах исследуемых агрокультур не превышает ПДК для пищевых продуктов (0,005–0,7 мг/кг), среднее значение для зерновых культур (0,008–0,07 мг/кг) и для масличных культур (0,03 мг/кг) [12].

Выводы. Таким образом, проведена оптимизация условий получения аналитической формы при атомно-абсорбционном определении ртути методом

холодного пара в жидких концентратах комплексных хелатных микроудобрений, разработана методика концентрирования и проведено определение ртути в различных видах макро- и микроудобрений, сырье для их получения и в семенах растений кукурузы обыкновенной (*Zea mays L.*) и подсолнечника однолетнего (*Helianthus annuus L.*), для коррекции питания которых применялись рабочие растворы жидких концентратов комплексных хелатных микроудобрений. Правильность разработанной методики доказана методом добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технологические методы получения монохелатов цинка и железа из отходов промышленных линий горячего цинкования [Текст] / В.О. Громенко, Н.Д. Щепина, И.В. Мыслик, Н.В. Заговора, И.А. Удодов // Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы V Международной научной конференции (Донецк, 17-18 ноября 2020 г.). – Том 1: Физико-математические и технические науки. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2020. – С. 67-69.
2. Трахтенберг, И.М. Ртуть как глобальный химический загрязнитель [Текст] / И.М. Трахтенберг, М. Н. Коршун, К.П. Козлов // Токсикологический вестник. – 2006, №3. – С. 2-8.
3. Продукция сельскохозяйственная, сырье и продовольствие с улучшенными экологическими характеристиками. Удобрения минеральные. Методы определения свинца, кадмия, мышьяка, никеля, ртути, хрома(VI), меди, цинка и биурета [Текст]: ГОСТ Р 58663-2019. – Введ. 2020-03-02. – М.: Стандартинформ, 2020. – 27 с.
4. Фосфаты кормовые. Методы определения ртути [Текст]: ГОСТ 24596.10-2015. – Введ. 2016-07-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 11 с.
5. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение содержания кадмия, свинца, мышьяка, ртути, хрома, олова методом атомно-абсорбционной спектроскопии [Текст]: ГОСТ Р 55447-2013. – Введ. 2013-06-27. – М.: Стандартинформ, 2013. – 20 с.
6. Алемасова, А.С. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия [Текст]: учебное пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. / А.С. Алемасова, А.Н. Рокун, И.А. Шевчук. – Донецк: ДонНУ, 2019. – 321 с.
7. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю.Ю. Лурье. – М.: Книга по требованию, 2012. – 440 с.
8. Мальцева, Н.Н. Борогидрид натрия: Свойства и применение [Текст] / Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин; Отв. ред. Н.Т. Кузнецов. – М.: Наука, 1985. – 207 с.
9. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества [Текст]: СанПиН 2.1.4.1074-2001. – М.: Минздрав России, 2002. – 103с.
10. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве [Текст]: ГН 2.1.7.2041-2006. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15 с.
11. Щепина Н.Д., Алемасова А.С., Сыщиков Д.В., Приходько С.А., Удодов И.А./ Экологическая оценка применения микроудобрений при выращивании подсолнечника и кукурузы в почвенно-климатических условиях Донбасса // Промышленность и сельское хозяйство. – 2021. – № 6 (35). – С. 21-28.
12. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания [Текст]: СанПиН 2.1.3685-2021. – М.: Минздрав России, 2021. – 469 с.

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

OPTIMIZATION OF THE CONDITIONS FOR OBTAINING THE ANALYTICAL FORM DURING THE ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF MERCURY BY THE COLD STEAM METHOD IN THE VARIOUS TYPES OF MACRO- AND MICROFERTILIZERS

A.N.Rokun, A.S.Alemasova, N.D.Shchepina I.A., Udodov

A concentration method has been developed and an atomic absorption determination of mercury in the concentrate of microfertilizers based on biogenic elements chelates and in the raw materials for their production, as well as in various types of mineral fertilizers, has been carried out. The determination of mercury in the seeds of plants, in the cultivation of which the studied chelate microfertilizers were used, was carried out. The

metrological characteristics of the developed method are calculated, which are not inferior to the existing standard methods. The correctness of the technique was proved by the method of additions. The technique is characterized by simplicity, selectivity, rapidity, environmental friendliness and good reproducibility of results.

Keyword: mercury, chelated microfertilizers, atomic absorption spectrometry, cold steam method

Рокун Антонина Николаевна

кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры аналитической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: rokun@mail.ru

Алемасова Антонина Сергеевна

доктор химических наук, профессор,
зав. кафедрой аналитической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: alemasovaa@gmail.com

Щепина Наталья Дмитриевна

кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры аналитической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: shnatalina@mail.ru

Удодов Иван Александрович

кандидат химических наук, доцент,
заведующий отделом синтеза неорганических
веществ и препаратов для сельского хозяйства
заместитель директора ГБУ «НИИ
«Реактивэлектрон», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: udodoff1691@mail.ru

Rokun Antonina Nikolaevna

Candidate of Chemical Sciences, Docent,
Associate Professor at the Department of Analytical
Chemistry, Donetsk National University,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: rokun@mail.ru

Alemasova Antonina Sergeevna

Doctor of Chemical Sciences, Full Professor,
Donetsk National University, Donetsk, DPR, RF.
E-mail: alemasovaa@gmail.com

Shchepina Natalya Dmitrievna

Candidate of Chemical Sciences, Docent,
Donetsk National University, Donetsk, DPR, RF.
E-mail: shnatalina@mail.ru

Udodov Ivan Aleksandrovich

Candidate of Chemical Sciences, Docent,
head of the department of synthesis of inorganic
substances and preparations for agriculture, Associate
Director of the SBI «НИИ «Реактивэлектрон»,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: udodoff1691@mail.ru

УДК 546. 663'48'776

ЗАМЕЩЕНИЕ НЕОДИМА НА ЛЮТЕЦИЙ В СИСТЕМЕ $Nd_{5-x}Lu_xMo_3O_{16+\delta}$

© 2022. К.А. Чебышев, Л.В. Пасечник, Н.И. Селикова, А.В. Игнатов

Исследовано изовалентное замещение неодима на лютеций во флюоритоподобном молибдате неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$. Образцы получены твердофазным синтезом при 1050 °С и изучены методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Определен предел замещения неодима на лютеций. Кристаллическая структура твердых растворов изучена с использованием метода Ритвельда.

Ключевые слова: молибдат неодима; твердые растворы; рентгенофазовый анализ; структура флюорита, изоморфные замещения.

Введение. Молибдаты редкоземельных элементов в последнее время все чаще рассматриваются как многофункциональные материалы, обладающие рядом интересных свойств. В частности, они находят применение как сегнетоэлектрики [1, 2], диэлектрики [3], ионные проводники [4], люминофоры [5] и т.д. Особое внимание привлекают соединения с кубической флюоритоподобной структурой состава $Ln_2O_3:MoO_3 = 5:6$. Впервые такие соединения были синтезированы для неодима в окислительной атмосфере [6], а в восстановительных условиях установлено образование таких флюоритоподобных соединений для редкоземельных элементов от лантана до тербия [7]. В работе [8] с учетом сверхструктурных рефлексов низкой интенсивности была выбрана элементарная ячейка и определена пространственная группа молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16}$, который оказался изоструктурным молибдату кадмия-тулия $CdTm_4Mo_3O_{16}$ [9].

Детальное исследование кислородной стехиометрии и электропроводности соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ проведено в работе [10]. Показано, что полученные в восстановительных условиях молибдаты РЗЭ от лантана до гадолиния характеризуются значительной электронно-ионной проводимостью. При нагревании на воздухе происходит окисление данных составов, и тип проводимости меняется на ионный. Высокие значения ионной проводимости обусловлены наличием сверхстехиометрического кислорода, миграция которого происходит по октаэдрическим пустотам структуры. Однако при понижении парциального давления кислорода увеличивается число переноса электронных носителей заряда ввиду потери слабосвязанных ионов кислорода из структуры и, как следствие, восстановления молибдена до степени окисления +5 [11]. Потеря кислорода также возможна при повышении температуры выше 700 °С из-за возрастания энтропийного фактора.

Исследования структуры флюоритоподобных соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ представлены в работах [12–15]. Соединения имеют кубическую сингонию (пр. гр. $Pn-3n$) и состоят из тетраэдров MoO_4 и искаженных кубов LnO_8 . Характерной особенностью данных молибдатов является, аналогично структуре флюорита, образование довольно больших октаэдрических пустот, обеспечивающих расположение сверхстехиометрических ионов кислорода, которые обуславливают высокую электропроводность.

Ранее нами исследованы изовалентные замещения неодима редкоземельными элементами (La, Ce, Pr, Sm, Y, Er, Yb), а также висмутом и свинцом во

флюоритоподобном молибдате неодима с кубической структурой [16–20]. Установлено, что на возможность замещения в подрешетке неодима оказывает влияние не только размерный фактор. Систематические и полные сведения об изоморфизме в данном соединении позволят обобщить экспериментальный материал и построить теорию, описывающую возможность модифицирования изоструктурных соединений для улучшения их функциональных свойств. Поэтому необходимы исследования замещений неодима остальными лантаноидами. В данной работе описаны результаты изучения замещения неодима на лютеций в молибдате $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$.

Экспериментальная часть. Синтез образцов системы $Nd_{5-x}Lu_xMo_3O_{16+\delta}$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.3; 0.5; 0.7; 1$) проводили методом твердофазного синтеза из стехиометрических смесей оксидов металлов согласно уравнению реакции:



В качестве исходных компонентов использовали Nd_2O_3 и Lu_2O_3 с содержанием основного вещества не менее 99.9 %, а также MoO_3 квалификации «х.ч.». Для удаления адсорбированных примесей оксиды лантаноидов предварительно прокаливали при 1000 °С в течение 1 ч, а MoO_3 – при 500 °С 4 ч. Навески реагентов каждого образца гомогенизировали в течение 30 мин в агатовой ступке с добавлением этанола. Шихту подвергали термической обработке при температуре 500 °С в течение 5 ч для связывания оксида молибдена, затем измельчали для разрушения спека и улучшения диффузии и прокаливали в течении 10 ч при температуре 800 °С. Синтез завершался отжигом при 1050 °С в течение 20 ч. Образцы измельчали и исследовали методом рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 в интервале углов 25–60° (2θ) со скоростью вращения счетчика 2 град./мин. Параметры элементарной ячейки рассчитывали методом полнопрофильного анализа дифрактограмм с использованием программы FULLPROF.2k (версия 3.40) с графическим интерфейсом WinPLOTR.

Кристаллическую структуру уточняли методом Ритвельда, используя массив данных, полученный на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuKα-излучение, Ni-фильтр) в диапазоне 10 – 140 ° 2θ с шагом сканирования 0.02 ° и скоростью 0.3 °/мин.

Микроструктуру твердых растворов изучали на микроскопе JSM-6490LV методом растровой электронной микроскопии. Микрондовый элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 по 38 фрагментам поверхности.

Результаты и их обсуждение. В системе $Nd_{5-x}Lu_xMo_3O_{16+\delta}$ после прокаливания при 1050 °С наблюдается образование твердых растворов на основе кубической фазы $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$. Однофазные образцы с кубической структурой получены для составов с $x < 0.5$ (рис. 1). На рентгенограммах с $x=0.5$ появляются слабые рефлексии моноклинной фазы, вероятно, относящиеся к структуре Ln_2MoO_6 . С увеличением содержания лютеция доля моноклинной фазы в системе возрастает и при $x=1$ получен образец с моноклинной структурой. Образование моноклинной фазы характерно для систем $Nd_{5-x}Ln_xMo_3O_{16+\delta}$, где замещающим элементом являются лантаноиды с меньшим, чем у неодима ионным радиусом [17–20]. Область сосуществования твердых растворов на основе моноклинной и кубической флюоритоподобной структур для данной системы меньше, чем для систем с большим по размеру модифицирующим редкоземельным ионом и составляет до

10 мол. %, что, вероятно, связано с меньшим размером и поляризуемостью иона Lu^{+3} .

При увеличении содержания замещающего элемента в структуре молибдата неодима наблюдается уменьшение параметра решетки кубической фазы (рис. 2), что согласуется с меньшим ионным радиусом лютеция по сравнению с неодимом (для к. ч. 8 радиус Nd^{+3} равен 1.109 \AA ; радиус $\text{Lu}^{+3} - 0.977 \text{ \AA}$ [21]). Перегиб на зависимости величины параметра элементарной ячейки флюоритоподобной фазы от состава образцов свидетельствует об окончании замещения неодима на лютеций при $x \approx 0.25$.

Для уточнения значения предела замещения в системе $\text{Nd}_{5-x}\text{Lu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ построена зависимость абсолютной интенсивности рефлексов фазы на основе молибдата лютеция с моноклинной структурой от состава образцов (рис. 3).

Экстраполяцией зависимости интенсивности рефлексов $(42\bar{1})$ и (040) фазы со структурой Lu_2MoO_6 к оси абсцисс получено значение предела замещения в системе $\text{Nd}_{5-x}\text{Lu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, составляющее $x = 0.29$.

Образование твердых растворов и состав образцов подтверждают результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На микрофотографии, представленной на рис. 4, не наблюдается областей сегрегации и ликвации, а распределение элементов по поверхности образца равномерно, что говорит о получении гомогенного твердого раствора. Размер кристаллитов в данных условиях синтеза составляет $2-3 \text{ мкм}$.

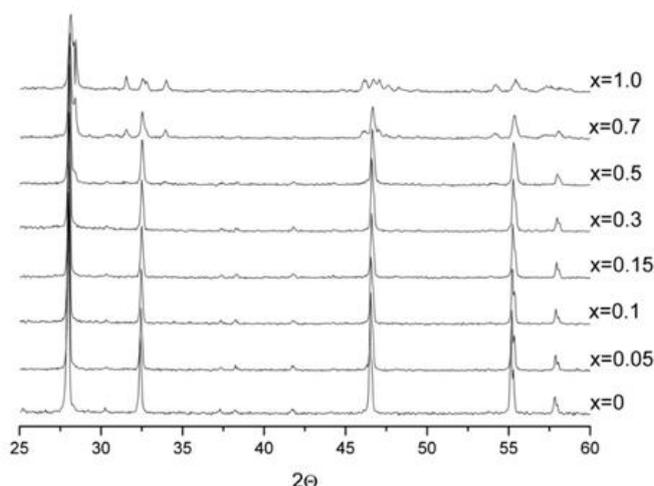


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $\text{Nd}_{5-x}\text{Lu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ после 20 ч прокаливания при $1050 \text{ }^\circ\text{C}$

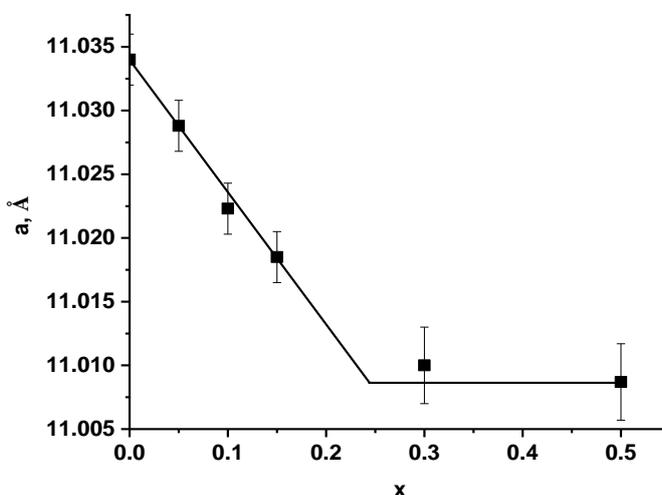


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава для образцов системы $\text{Nd}_{5-x}\text{Lu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

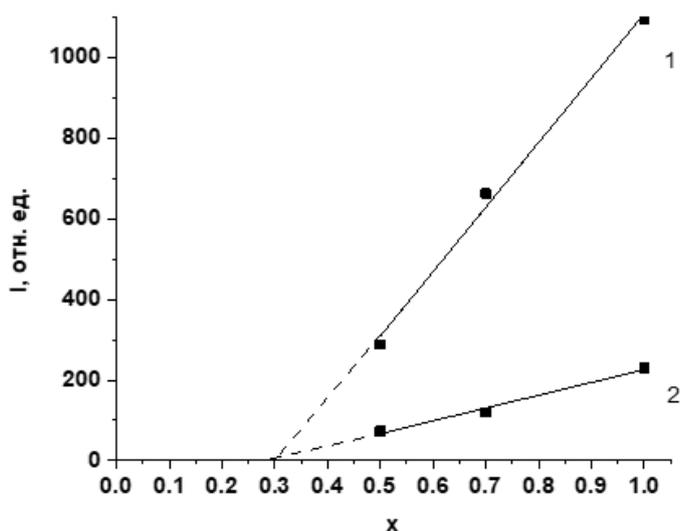


Рис. 3. Зависимость интенсивности рефлексов $(42\bar{1})$ – (1) и (040) – (2) фазы с моноклинной структурой от содержания лютеция в системе

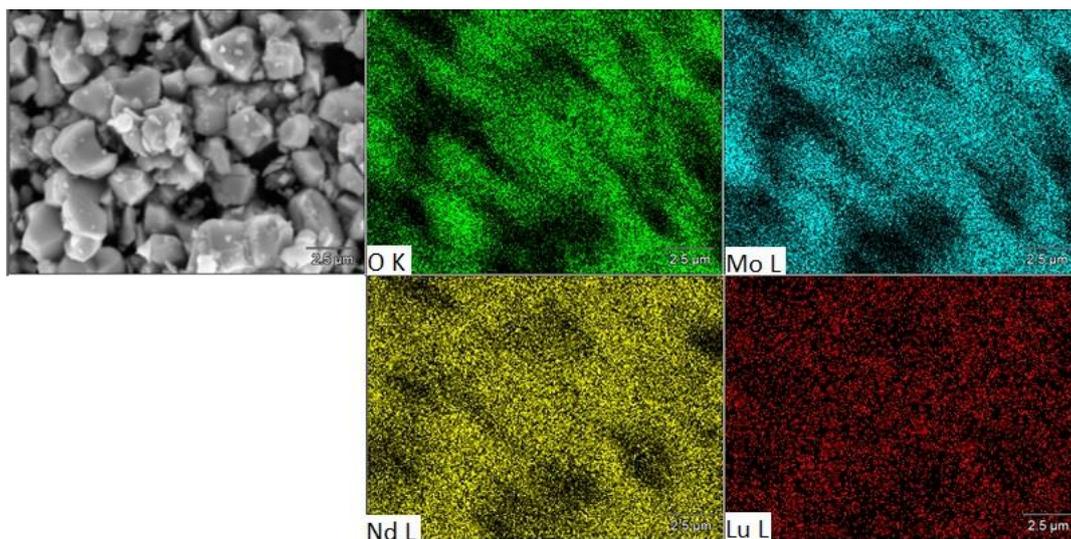


Рис. 4. Микрофотография образца состава $\text{Nd}_{4.85}\text{Lu}_{0.15}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и распределение элементов по его поверхности

Уточнение структуры методом Ритвельда проведено для образца $\text{Nd}_{4.85}\text{Lu}_{0.15}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (рис. 5). Факторы достоверности для последнего этапа уточнения составили: $R_p = 9.56$; $R_{wp} = 13.7$; $R_{exp} = 9.94$; $\chi^2 = 1.91$; $R_B = 4.55$; $R_f = 4.99$.

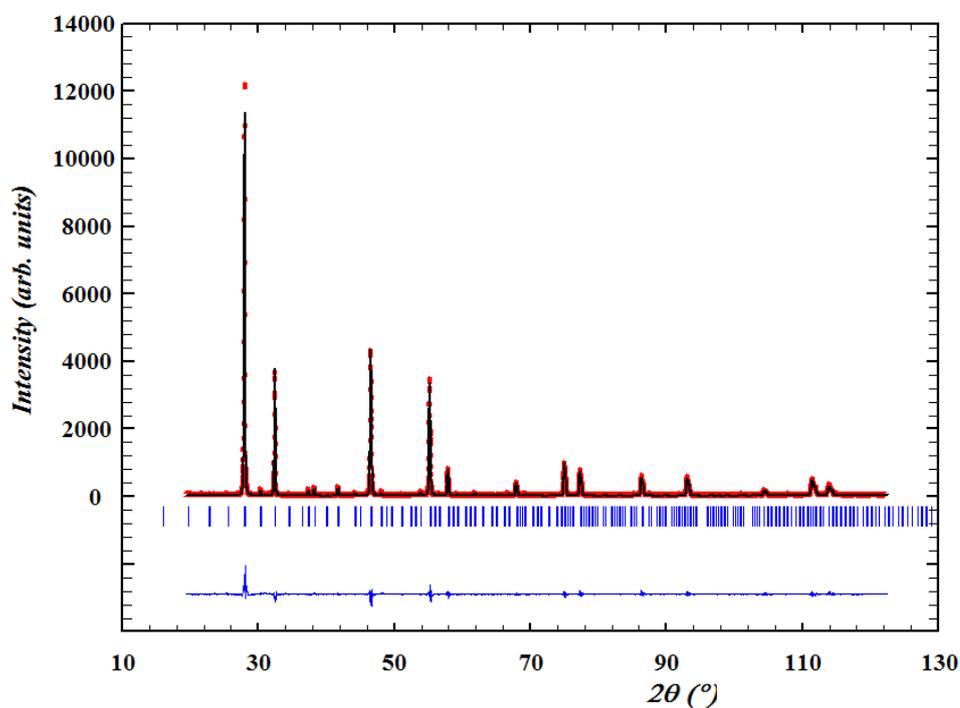


Рис. 5. Уточнение структуры методом Ритвельда образца $\text{Nd}_{4.85}\text{Lu}_{0.15}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

Координаты атомов и заселенность позиций, полученные в результате уточнения структуры, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Координаты и заселенности атомов в $Nd_{4.85}Lu_{0.15}Mo_3O_{16+\delta}$

Атом	x	Y	Z	Заселенность	Кратность позиций
Nd(1)	0.0099(2)	0.25	0.25	11.7	12
Lu(1)	0.0099(2)	0.25	0.25	0.3	
Nd(2)	0	0	0	7.7	8
Lu(2)	0	0	0	0.3	
Mo	0	0.75	0	12	12
O(1)	0.5822(12)	0.3660(7)	0.8278(11)	48	48
O(2)	0.1201(12)	0.1201(12)	0.1201(12)	16	16

Ввиду низкого содержания замещающего элемента определить распределение лютетия по позициям с необходимой точностью не представляется возможным и при расчете использовано равное заселение кристаллографических позиций атомами лютетия. Некоторые межатомные расстояния приведены в таблице 2. Как видно из представленных данных, для модифицированного образца характерно искажение координационного полиэдра Ln(1) таким образом, что межатомные расстояния Ln(1) – O(2) увеличиваются, а Ln(1)–O1 – уменьшаются. Аналогичные изменения в значениях межатомных расстояний наблюдаются в координационном полиэдре Ln2: расстояния Ln2–O1 немного увеличиваются, но наблюдается значительное уменьшение расстояний Ln2–O2. Межатомные расстояния в тетраэдре MoO₄ при введении лютетия не изменяются в пределах погрешности определения.

Таблица 2

Некоторые межатомные расстояния в $Nd_{4.85}Lu_{0.15}Mo_3O_{16+\delta}$

Расстояния	$Nd_5Mo_3O_{16}$	$Nd_{4.85}Lu_{0.15}Mo_3O_{16+\delta}$
Ln1–O1 x4	2.377(3)	2.362(11)
Ln1–O2 x4	2.567(3)	2.585(11)
Ln2–O1 x2	2.285(2)	2.294(11)
Ln2–O2 x6	2.611(2)	2.571(12)
Mo–O1 x4	1.774(2)	1.787(11)

Можно предположить, что атомы лютетия преимущественно заселяют положение Ln2, что приводит к значительному уменьшению расстояний Ln2–O2, а больший по размеру неодим размещается в искаженном кубе Ln1. Такое размещение согласуется с большей поляризуемостью иона Nd⁺³ по сравнению с Lu⁺³, что обеспечивает возможность большего искажения электронной плотности иона. Тем не менее, уменьшение расстояний Ln1–O1 может свидетельствовать также о частичном размещении лютетия в положении Ln1.

Выводы. Изоморфное замещение неодима на лутетий в системе $Nd_{5-x}Lu_xMo_3O_{16+\delta}$, полученной методом твердофазного синтеза при 1050 °С, приводит к образованию твердых растворов на основе молибдата неодима с кубической флюоритоподобной структурой с областью гомогенности $0 < x < 0.3$. Предел замещения определенный по перегибу зависимости параметра элементарной ячейки от состава, и

уточненный с помощью метода «исчезающей фазы» составляет $x = 0.29$. Уточнением кристаллической структуры подтверждено образование однофазных твердых растворов, кристаллизующихся в пространственной группе Pn-3n. Введение лютеция приводит к уменьшению межатомных расстояний Ln2–O2, что, вероятно, обусловлено расположением лютеция в положении Ln2 (8c).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cross L. E. Gadolinium Molybdate, a New Type of Ferroelectric Crystal [Text] / L. E. Cross, A. Fouskova, S. E. Cummins // *Physical Review Letters*. – 1968. – V. 21. – P. 812–814.
2. Keve E.T. Ferroelectric ferroelastic paramagnetic terbium molybdate β -Tb₂(MoO₄)₃ [Text] / E.T. Keve, S.C. Abrahams, K.A. Nassau et al. // *Solid State Communications*. – 1970. – Vol. 8. – P. 1517–1520.
3. Novel CaLn₄Mo₃O₁₆ (Ln = La, Nd, and Sm) ceramics: Sintering behaviour, phase structure and microwave dielectric performance / Kaiyang Liu, Xi Wang, Pengxiang Gao et al. // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, Issue 19, Part A. – P. 27360–27368.
4. Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉ [Text] / P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke et al. // *Nature*. – 2000. – Vol. 104. – P. 856–858.
5. Photoluminescence properties of a novel red-emitting phosphor Eu³⁺ activated scandium molybdate for white light emitting diodes [Text] / Li Jing, Li Chen, Jihua Zhang et al. // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 83. – P. 290–293.
6. Мохосоев М.В. Молибдаты неодима / М.В. Мохосоев, Е.И. Гетьман // *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер.* – 1969. – Т. 5. – С. 908-913.
7. Hubert P.H. Sur l'existence d'une nouvelle phase cubique à faces centrées des molybdates I V de lanthanides lourds à haute température [Text] / P.H. Hubert // *Chimie minerale, Serie C*. – 1970. – Vol. 271. – P. 1179–1181.
8. Hubert P.-H. Structure du molybdate de neodyme Nd₅Mo₃O₁₆ [Text] / P.-H. Hubert, P. Michel, A. Thozet // *Compt Rend. Acad. Sc. Paris*. – 1973. – Vol. 276. – P. 1779–1781.
9. Faurie J.P. Étude des phases MLn₄Mo₃O₁₆ et M'Ln₆Mo₄O₂₂ (M = Cd; M' = Ca, Sr) de structure dérivé de la fluorine par magnétochimie, luminescence cristalline, spectroscopie infrarouge, et radiocristallographie. Hypothèse structurale pour la phase CdTm₄Mo₃O₁₆ / J.P. Faurie, R.Kohlmuller // *Rev. Chim. Miner.* – 1971. – Vol. 8. – P. 241–276.
10. Tsai M. Oxide Ion Conductivity in Ln₅Mo₃O_{16+x} (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; x ~ 0.5) with a Fluorite-Related Structure [Text] / M. Tsai, M. Greenblatt, W. McCarroll // *Chem. Matter*. – 1989. – Vol. 1. – P. 253–259.
11. Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates Nd₅Mo₃O₁₆ and Pr₅Mo₃O₁₆. / V. I. Voronkova, I. A. Leonidov, E. P. Kharitonova, et al. // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol. 615. – P. 395–400.
12. Structural study of cadmium yttrium molybdate CdY₄Mo₃O₁₆ [Text] / J.B. Bourdet, R. Chevalier, J.P. Fournier et al. // *Acta. Cryst.* – 1982. – Vol. 38. – P. 2371–2374.
13. Preparation and structural study from neutron diffraction data of Pr₅Mo₃O₁₆ / M.J. Martinez-Lopez, J.A. Alonso, D. Sheptyakov et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – Vol. 183, Issue 12. – P. 2974-2978.
14. Alekseeva O.A. Crystal structure of the oxygen conducting compound Nd₅Mo₃O₁₆ / O.A. Alekseeva; A.B. Gagor, A.P. Pietraszko // *Z. Kristallogr.* – 2012. – Vol. 227. – P. 869–875.
15. The Fluorite-Like Phase Nd₅Mo₃O_{16±δ} in the MoO₃–Nd₂O₃ System: Synthesis, Crystal Structure, and Conducting Properties / J. J. Biendicho, H. Y. Playford, S. M. H. Rahman, et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57 (12). – P. 7025–7035.
16. Isomorphous substitutions and conductivity in molybdates Nd_{5-x}Ln_xMo₃O_{16+y} (y~0.5), where Ln = La, Ce, Pr / E. I. Get'man, K. A. Chebyshev, L. V. Pasechnik et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 686. – P. 90–94.
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, No. 10 – P. 1033–1038.
18. Синтез и уточнение структуры молибдата неодима, модифицированного иттрием / К.А. Чебышев, Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, et al. // *Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки*. – 2017. – № 4. – С. 114–121.
19. Исследование твердых растворов молибдата неодима, модифицированного эрбием / К.А. Чебышев, А.В. Игнатов, Л.В. Пасечник, Н.И. Селикова // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. – 2021. – № 4. – С. 25-32.

20. Синтез и электропроводность $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / К.А. Чебышев, Д.В. Коротина, Л.В. Пасечник, Л.И. Арданова // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А.: Естественные науки. – 2014. – №2. – С. 141–144.
21. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. A. – 1976. – V.32. – P. 751–767.

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

SUBSTITUTION OF NEODYMIUM FOR LUTETIUM IN THE $\text{Nd}_{5-x}\text{Lu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

К.А. Чебышев, Л.В. Пасечник, Н.И. Селикова, А.В. Игнатов

The isovalent substitution of neodymium for lutetium in the fluorite-like neodymium molybdate $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ has been studied. The samples were obtained by solid-phase synthesis at 1050 °C and studied by X-ray phase analysis and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy. The limit of substitution of neodymium for lutetium was determined. The crystal structure of solid solutions was studied using the Rietveld method.

Keywords: neodymium molybdate; solid solution; powder X-ray diffraction; fluorite-related structure, isomorphous substitutions.

Чебышев Константин Александрович

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

Chebyshev Konstantin Aleksandrovich

Researcher, Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk, DPR, RF.
E-mail: chebyshev.konst@mail.ru

Пасечник Людмила Валентиновна

старший научный сотрудник кафедры неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: lyudmilaps50@yandex.ru

Pasechnik Lyudmila Valentinovna

Senior Researcher, Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk, DPR, RF.
E-mail: lyudmilaps50@yandex.ru

Селикова Нелля Ивановна

старший научный сотрудник кафедры неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: Nelsel50@yandex.ru

Selikova Nellya Ivanovna

Senior Researcher, Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk, DPR, RF.
E-mail: Nelsel50@yandex.ru

Игнатов Алексей Владимирович

кандидат химических наук доцент, зав. кафедрой неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: 8051978@gmail.com

Ignatov Aleksey Vladimirovich

Candidate of Chemical Sciences, associate professor, Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk, DPR, RF.
E-mail: 8051978@gmail.com

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 502.572 : 504.05

ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОМЕТРИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДЕКОРАТИВНЫХ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ ИОНАМИ СВИНЦА

© 2022. *О.В. Фрунзе*

Установлены закономерности изменения длины корня и стебля, сырой и сухой биомассы проростков некоторых видов декоративных травянистых растений в условиях загрязнения почвы ионами свинца. Выявлены устойчивые к загрязнению почвы виды декоративных травянистых растений, которые можно рекомендовать для озеленения территорий техногенного региона.

Ключевые слова: техногенный регион, свинец, морфометрические показатели, устойчивость растений, озеленение.

Введение. Загрязнение окружающей среды ионами тяжелых металлов является одной из самых серьезных экологических проблем, с которыми приходится сталкиваться человечеству. Ухудшение качества окружающей среды происходит как в техногенных регионах, так и в сельскохозяйственных угодьях, где сосредоточены крупные промышленные объекты и большие фермерские хозяйства [1].

Свинец относится к группе наиболее токсичных тяжелых металлов, с которыми ежедневно сталкивается человек. Ионы свинца применяются в производстве сплавов (бронза, латунь), изготовлении и утилизации аккумуляторов, остеклении керамики, производстве красителей, ПВХ и пластмасс, каучуков, стекол, электрических кабелей, сварочных электродов и электрических пластин [9]. Он также используется в производстве огнестрельного оружия, удобрений и пестицидов, входит в состав топлива и в качестве добавки охлаждающего элемента после плавления [12]. Таким образом, свинец из-за его широкого применения может встречаться во всех средах в составе многих соединений [11, 13].

Концентрации свинца в почве возле автомобильных магистралей II типа с интенсивным трафиком и в зонах влияния промышленных предприятий всегда превышают предельно допустимые, что негативно сказывается на качестве окружающей среды. Свинец наносит большой ущерб как живым организмам, так и здоровью человека [2].

Многие исследователи показали высокую фитотоксичность свинца [2, 4, 5, 11, 12]. Ионы свинца токсичны для растений в концентрации более 5 мг/л ОДК с учетом фона 32 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 65 мг/кг для кислых (суглинистых и глинистых) почв, 130 мг/кг для близких к нейтральным и нейтральных (суглинистых и глинистых) почв. Аккумуляция свинца в почве в концентрациях, превышающих предельно допустимые, наносит ущерб развитию растений, поскольку его ионы накапливаются в тканях и органах растений. При поглощении растением ионы тяжелых металлов связываются его активными молекулярными комплексами и вызывают физиологические и биохимические нарушения, которые выражаются в нарушении процессов гомеостаза [6–8, 10]. У растений, произрастающих на

загрязненных свинцом почвах, появляются физиологические, биохимические и структурные нарушения, такие как хлороз листьев, ингибирование активности ферментов [10], нарушение физиологии прорастания семян [9], ингибирование фотосинтеза и модификация анатомических особенностей, уменьшение проницаемости мембран, увеличение количества устьиц, нарушение водного и гормонального баланса [13].

Материал и методика исследования. В качестве объектов исследований при проведении эксперимента были использованы декоративные травянистые растения: Клещевина обыкновенная (*Ricinus communis* L.), Рапс обыкновенный (*Brássica nápus* L.) Фацелия пижмолистная (*Phacelia tanacetifolia* Benth.), которые часто используются для озеленения Донецкого региона.

Исследования проводились по схеме полного однофакторного пятиуровневого эксперимента (табл. 1).

Таблица 1
Схема эксперимента влияния загрязнения почвы ионами свинца на некоторые виды декоративных травянистых растений

Вариант загрязнения	Концентрации загрязнителя
	Pb(NO ₃) ₂ , мг/кг (в перерасчете на Pb ²⁺)
1	0 (контроль)
2	16 (0,5 ПДК)
3	32 (1 ПДК)
4	48 (1,5 ПДК)
5	64 (2 ПДК)

В качестве загрязнителей использовался нитрат свинца по стехиометрическому отношению. Концентрации свинца составляли 0, 0,5 ПДК, 1 ПДК, 1,5 ПДК, 2 ПДК. Семена растений проращивались согласно их биологическим особенностям. Выращивание велось на протяжении тридцати дней, продолжительности светового дня 14 часов, температуре 20–22 °С и влажности почвы около 70 % полной влажности. В каждый сосуд вносилось по 350 г почвы, просеянной через почвенное сито с диаметром отверстий 3 мм, в который предварительно вносился нитрат свинца согласно схеме эксперимента.

При снятии результатов проростков измеряли длину надземной части, длину корней, сырую и сухую биомассу. Полученные данные обрабатывали статистически с помощью специально разработанных программ по методу Даннета [3].

Анализ результатов. Изучение влияния загрязнения почвы на ростовые процессы опытных растений показало неоднозначное влияние ионов свинца на исследуемые показатели. Так, загрязнение почвы свинцом в концентрации 0,5 ПДК не оказывало негативного влияния на рост корней проростков *Ricinus communis* L. (рис. 1). При внесении в почву ионов свинца в концентрации 1 ПДК прослежи-

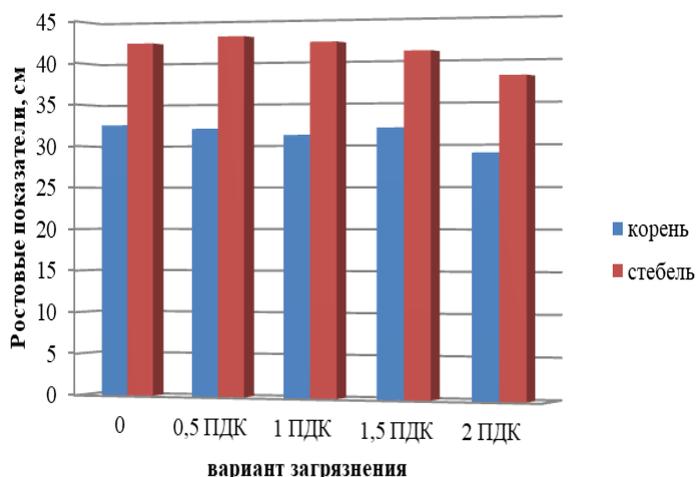


Рис. 1. Влияние загрязнения почвы ионами свинца на ростовые показатели проростков *Ricinus communis* L.

валось некоторое уменьшение длины корня, но эти изменения были статистически недостоверны. При дальнейшем увеличении концентрации свинца в почве до 1,5 ПДК ростовые показатели оставались на уровне контрольных растений и только при внесении в почву загрязнителя в концентрации 2 ПДК прослеживалось достоверное уменьшение роста корня на 18 %, в сравнении с контрольными растениями (1 вариант).

При внесении в почву 0,5 ПДК ионов свинца прослеживалось увеличение длины стебля проростков *Ricinus communis* L. на 11,5 % в сравнении с контролем, что может быть защитной реакцией растений на токсическое действие поллютанта. При дальнейшем увеличении концентрации свинца до 1 ПДК ростовые показатели надземной части растений оставались на уровне контроля. Негативное действие загрязнителя было отмечено при внесении в почву 1,5 и 2 ПДК при котором рост надземной части проростков уменьшился на 11–19,5 % в сравнении с контролем.

Загрязнение почвы ионами свинца в концентрации 0,5 ПДК не оказывало негативного влияния на рост корней проростков *Brássica nápus* L. (рис. 2).

При дальнейшем увеличении концентрации загрязнителя до 1 и 1,5 ПДК мы так же не прослеживали негативного влияния, средний показатель длины корня оставался на уровне контроля. Только при увеличении концентрации свинца до 2 ПДК мы отметили достоверное угнетение роста корней на 17%. Визуального угнетения ростовых процессов во всех вариантах загрязнения так же не было зафиксировано.

Противоположная тенденция была отмечена при изучении влияния загрязнения почвы ионами свинца на ростовые процессы корневой системы проростков *Phacelia tanacetifolia* Benth. (рис. 3–4).

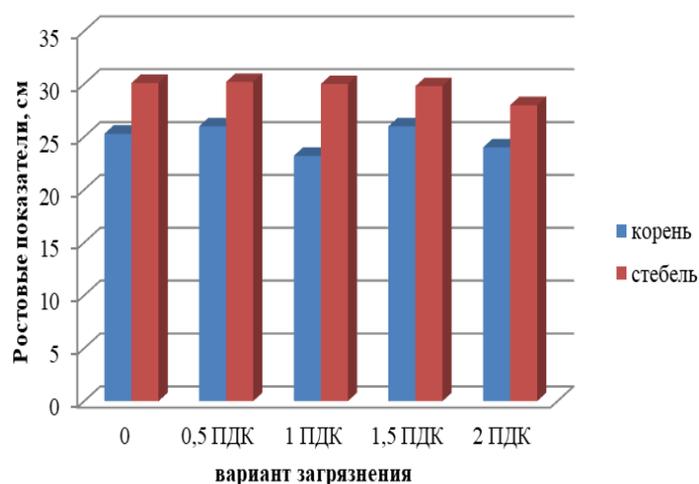


Рис. 2. Влияние загрязнения почвы ионами свинца на ростовые показатели проростков *Brássica nápus* L.

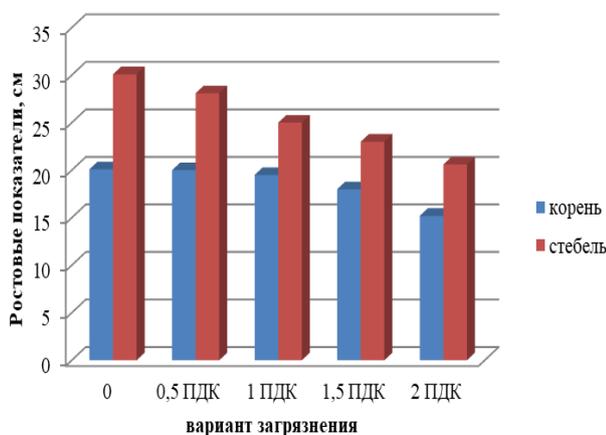


Рис. 3. Влияние загрязнения почвы ионами свинца на ростовые показатели проростков *Phacelia tanacetifolia* Benth.



Рис. 4. Реакция ответа проростков *Phacelia tanacetifolia* Benth. на избыток в почве ионов свинца

При внесении в почву 0,5 ПДК свинца прослеживалось уменьшение длины корня изученных проростков на 7 %, при дальнейшем увеличении концентрации токсиканта до 1 ПДК так же наблюдали достоверное уменьшение ростовых показателей корня, наибольший токсический эффект был зафиксирован при внесении в почву 1,5 и 2 ПДК, в условиях которого длина корня проростков уменьшилась на 18–23 % в сравнении с контрольными данными. Визуально угнетение ростовых процессов выражалось в некрозе листьев, уменьшении площади листовой пластины и торможении развития надземной части растений.

При внесении в почву 0,5 ПДК свинца прослеживалось уменьшение длины надземной части проростков изученных проростков *Phacelia tanacetifolia* Benth. на 12,5 %, при дальнейшем увеличении концентрации токсиканта до 1 ПДК так же наблюдали достоверное уменьшение ростовых показателей на 23 %. Наибольший токсический эффект был зафиксирован при внесении в почву 1,5 и 2 ПДК, в условиях которого длина стебля проростков уменьшилась на 25–33 % в сравнении с контрольными данными.

На накопление сырой массы проростками *Ricinus communis* L. загрязнение почвы свинцом при низких концентрациях не оказывало отрицательного влияния (рис. 5).

Внесение ионов свинца в концентрации 0,5 и 1 ПДК несколько снижало накопление сырой массы проростками, но данные изменения были статистически недостоверными. Только значительные концентрации свинца (1,5 и 2 ПДК) оказывали достоверное негативное влияние на накопление сырой массы проростками (данный показатель уменьшился на 21–28 %, по сравнению с контролем).

Была отмечена активация накопления сухой массы проростками *Ricinus communis* L. при внесении в почву токсиканта в концентрации 0,5 ПДК. Во всех остальных исследованных вариантах внесения с почву ионов свинца в концентрации 1, 1,5 и 2 ПДК прослеживалась тенденция уменьшения накопления сухой массы проростками.

Внесение в почву соединений свинца оказывало неоднозначное влияние на накопление биомассы проростками *Brássica nápus* L. (рис. 6).

На малые концентрации металлов растения реагировали некоторым повышением (при внесении 1 ПДК) или некоторым понижением (при внесении 0,5 ПДК) накопления сырой массы. При внесении в почву ионов свинца в концентрации 1,5 ПДК просле-

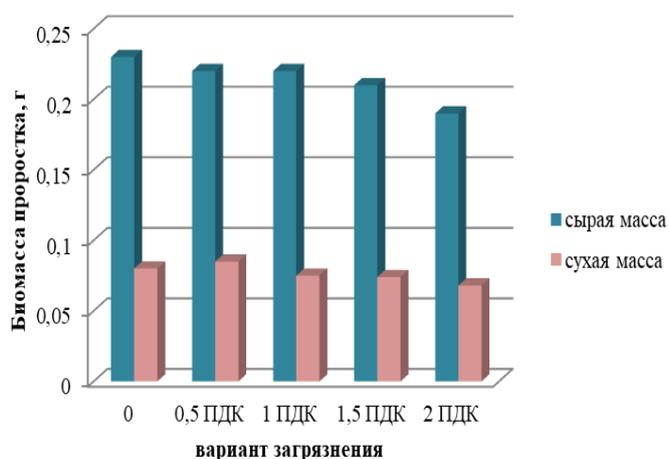


Рис. 5. Накопление биомассы проростками *Ricinus communis* L.

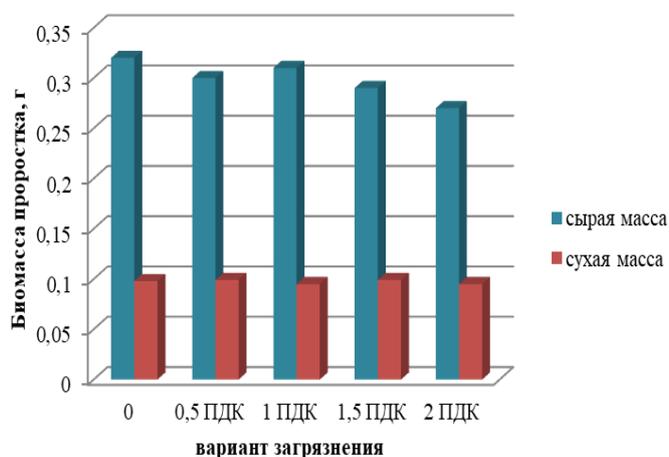


Рис. 6. Накопление биомассы проростками *Brássica nápus* L.

живалось уменьшение сырой массы проростков на 14,8 %, при увеличении концентрации поллютанта до 2 ПДК сырая масса проростков уменьшилась на 23 % в сравнении с растениями, выращенными на незагрязненной почве.

Практически все концентрации ионов свинца не вызывали достоверных изменений накопления сухой массы проростками *Brássica nápus* L. Во всех исследованных вариантах данный показатель практически не отличался от контрольного значения.

Следует отметить, что внесение в почву соединений свинца оказывало токсическое влияние на накопление сырой биомассы проростками *Phacelia tanacetifolia* Benth. (рис. 7).

При концентрациях ионов свинца в 0,5 ПДК мы наблюдали уменьшение сырой массы проростков на 8,5 %, по сравнению с контролем. При внесении в почву ионов свинца в концентрации 1 ПДК сырая масса проростков уменьшалась на 15,3 %. Наибольшее негативное влияние оказывало внесение в почву свинца в концентрации 1 ПДК, при котором сырая масса проростков уменьшилась на 22 %, а при дальнейшем увеличении концентрации токсиканта до 2 ПДК сырая биомасса снизилась на 33 % в сравнении с контрольным значением.

На накопление сухой биомассы проростками *Phacelia tanacetifolia* Benth. загрязнение почвы даже незначительными концентрациями свинца (0,5 ПДК) оказывало токсичное влияние, о чем свидетельствует уменьшение сухой массы проростками на 11,9 %. При внесении в почву ионов свинца в концентрации 1 ПДК сухая масса проростков уменьшилась на 24,1 %. Наибольшее негативное влияние оказывало внесение в почву свинца в концентрации 1 ПДК, при котором сухая масса проростков уменьшилась практически в два раза, а при дальнейшем увеличении концентрации токсиканта до 2 ПДК накопление сухой биомассы снизилось на 80% в сравнении с контрольным значением.

Таким образом, по данным проведенных исследований, устойчивыми к действию ионов свинца оказались проростки *Ricinus commúnis* L. и *Brássica nápus* L., у которых даже при высоких концентрациях поллютанта не прослеживалось достоверного угнетения ростовых процессов. Проростки же *Phacelia tanacetifolia* Benth. оказались чувствительными к действию ионов свинца, у них даже при низких концентрациях токсиканта было отмечено торможение ростовых процессов, которое визуально отражалось в торможении роста надземной части и корней, некрозах листьев и торможении развития.

Выводы.

1. Установлено, что загрязнение почвы соединениями свинца неоднозначно влияет на ростовые процессы проростков изученных видов декоративных травянистых растений. Их влияние зависит от физиологических особенностей вида, концентрации и свойств загрязнителя. На длину корня и стебля проростков *Brassica napus* L. и *Ricinus commúnis* L. загрязнение почвы свинцом не оказывает негативного влияния. На длину

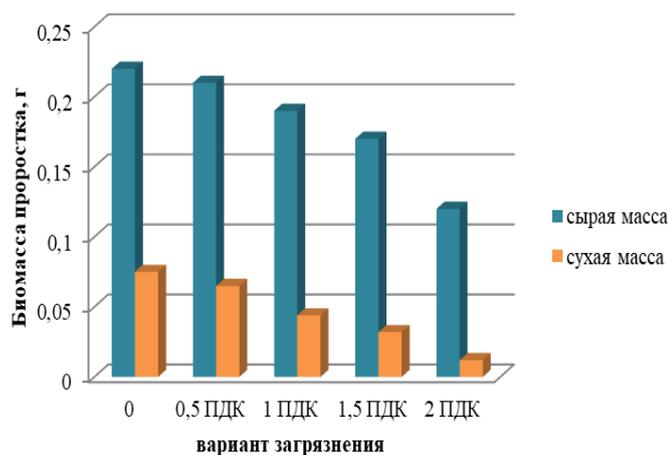


Рис. 7. Накопление биомассы проростками *Phacelia tanacetifolia* Benth.

корня и надземной части проростков *Phacelia tanacetifolia* Benth. загрязнение почвы ионами свинца оказывает угнетающий эффект.

2. Внесение в почву свинца не оказывает негативного влияния на накопление сырой и сухой массы проростками *Brassica napus* L. и *Ricinus communis* L., в то время как даже незначительные концентрации поллютанта вызывают уменьшение биомассы у проростков *Phacelia tanacetifolia* Benth.

3. Выделены устойчивые к загрязнению виды - *Brassica napus* L. и *Ricinus communis* L., которые можно рекомендовать для озеленения территорий техногенного региона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алемасова А.С. Тяжелые металлы в фитосубстратах – индикаторы антропогенного загрязнения воздуха в промышленном регионе / А.С. Алемасова, А.И. Сафонов // Лесной вестник. Forestry Bulletin. – 2022. – Т. 26. – № 6. – С. 5–13. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-6-5-13>
2. Высоцкий С.П. Фитореабилитация близлежащих к автомобильным трассам территорий / С.П. Высоцкий, О.В. Фрунзе // Вестник Автомобильно-дорожного института Донецкого национального технического университета: международный научно-технический журнал / Автомобильно-дорожный институт ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет». – Горловка: 2019. – Вып. № 2(29). – С. 59-65.
3. Приседский Ю.Г. Пакет програм для проведения статистической обработки результатов биологических экспериментов. Учебный пособие / Ю.Г. Приседский.– Донецк: ДонНУ, 2005. – 75 с.
4. Сафонов А.И. Морфологические тераты растений вследствие техногенного загрязнения / А.И. Сафонов // Биоморфология растений: традиции и современность: Матер. Междунар. научн. конф., 19–21 октября 2022 г. – Киров: ВятГУ, 2022. – С. 498–503.
5. Сафонов А.И. Новые виды растений в экологическом мониторинге Донбасса / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2020. – № 1. – С. 96–100.
6. Фрунзе О.В. Фиторемедиация почв, загрязненных ионами тяжелых металлов, с помощью древесных и кустарниковых растений / О.В. Фрунзе // Лесной вестник. Forestry Bulletin. – 2022. – Т. 26, № 6. – С. 92–98. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-6-92-98>
7. Фрунзе О.В. Фиторемедиация почв, загрязненных ионами кобальта, марганца и хрома / О.В. Фрунзе, А.Д. Колесникова, А.П. Качмар // Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы IV Международной научной конференции (Донецк, 31 октября 2019 г.). – Том 2: Химико-биологические науки / под общей редакцией проф. С.В. Беспаловой. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2019. – С. 347-349.
8. Фрунзе О.В. Изменение площади листовой поверхности у проростков некоторых видов декоративных травянистых растений в условиях загрязнения почвы ионами кобальта и марганца / О.В. Фрунзе, Н.К. Фифилова, М.Н. Гасанова // Донецкие чтения 2018: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы III Международной научной конференции (Донецк, 25 октября 2018 г.). – Том 2: Химико-биологические науки / под общей редакцией проф. С.В. Беспаловой. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2018. – С. 283-286
9. Grigoletto T. L. B. Lead in drinking water from Ribeirão Preto (SP): chemical, physical factors and possible correlations with the contamination of children. / Dissertation (Master in Chemistry) – University of São Paulo Paulo, São Paulo. – 2011. – 83 p.
10. Safonov A. Ecological scales of indicator plants in an industrial region // BIO Web Conf. – Vol. 43. – 2022. – 03002. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20224303002>
11. Kramer U. Phytoremediation: novel approaches to cleaning up polluted soils / U. Kramer // Current Opinion in Biotechnology. – 2015. – Vol. 16. – N 2. – P. 133-141.
12. Silva P. R. C. Evaluation of phyto-and genotoxicity of lead in *Lactuca sativa* L. / Dissertation (Master's degree in comparative Molecular Genetics and Technological) – University of Trás-os-Montes and Alto Douro, Vila Real. – 2014. – 180 p.
13. Wei W. Simple whole-cell biodetection and bioremediation of heavy metals based on an engineered lead-specific operon / X. Liu, P. Sun, X. Wang, H. Zhu, M. Hong, Z. Mao, J. Zhao // Environmental science & technology. – 2015. – Vol 48, N 6. – P. 3363-3371.

Поступила в редакцию 16.12.2022 г.

**CHANGES IN MORPHOMETRIC PARAMETERS OF ORNAMENTAL HERBACEOUS PLANTS
IN CONDITIONS OF SOIL CONTAMINATION WITH LEAD IONS**

O.V. Frunze

Regularities of changes in the length of the root and stem, raw and dry biomass of seedlings of some types of ornamental herbaceous plants under conditions of soil contamination with lead ions have been established. The types of ornamental herbaceous plants resistant to soil pollution have been identified, which can be recommended for landscaping the territories of a technogenic region.

Keywords: technogenic region, lead, morphometric indicators, plant resistance, landscaping

Фрунзе Оксана Валентиновна

Кандидат технических наук, доцент;
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: o.frunze@donnu.ru

Frunze Oksana Valentinovna

Candidate of Technical Sciences, Docent;
SEI HPE “Donetsk National University”,
Donetsk, DPR, RF.

УДК 582.284:577.151.52

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ОСАХАРИВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ШТАММАМИ *IRPEX LACTEUS* (FR.) FR.

© 2022. О.В. Чемерис

Осахаривание растительного сырья проводили с использованием ферментных препаратов целлюлаз штаммов *Irpex lacteus*. Полученные ферментные препараты штаммов *I. lacteus* характеризовались относительно высокой активностью эндоглюканазы и общей целлюлозолитической активности, однако проявляли специфичность по отношению к разным видам растительного сырья. При повышении температуры процесса осахаривания растительного сырья до 42 °С выход редуцирующих сахаров увеличивался более чем в два раза.

Ключевые слова: ферментативный гидролиз; осахаривание; растительное сырье; *Irpex lacteus*.

Введение. Биоконверсия – одно из направлений утилизации отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности, которое позволяет уменьшить экологическую нагрузку данных производств на окружающую среду и получать ценные вещества различного назначения, такие как кормовой и пищевой белок [1], сахара [2], органические кислоты, спирты [3], биотопливо, биологически активные соединения и др. [4]. Применение ферментов в качестве биокатализаторов позволяет существенно расширить сырьевую базу пищевой промышленности и кормопроизводства, повысить глубину переработки сырья, создать новые виды пищевых продуктов и кормов, а также улучшить усвояемость и органолептические свойства известных [5, 6]. Кроме того, переход от традиционных химических к биотехнологическим методам во многих случаях становится единственной возможностью для создания малоотходных технологий и экологически чистых производств [7]. Однако к настоящему времени процесс ферментативного гидролиза целлюлозосодержащего сырья не удается реализовать на промышленном уровне по ряду причин: высокая стоимость ферментных препаратов целлюлаз, отсутствие эффективного и недорогого крупномасштабного способа предобработки целлюлозосодержащих материалов, а также отсутствуют высокопроизводительные технологии биоконверсии в асептических условиях [6, 8].

Особое внимание уделялось и продолжает уделяться поискам новых штаммов-суперпродуцентов целлюлаз [9, 10]. Биоконверсия растительных отходов осуществляется под действием ферментных комплексов на основе мутантных штаммов низших грибов с применением как нативных, так и рекомбинантных белков [11]. Однако наибольший интерес вызывают высшие базидиальные грибы, которые продуцируют широкий спектр внеклеточных ферментов, позволяющих им утилизировать большой круг различных субстратов [9, 12, 13].

Лигноцеллюлазы базидиальных грибов могут быть эффективно использованы на всех стадиях процесса биоконверсии растительных отходов. Так, выход простых сахаров при осахаривании измельченной биомассы тополя, сосны и овсяницы тростниковой ферментным препаратом штамма *Armillaria gemina* SKU2114 составил от 27 до 60 % от теоретически возможного [14]. Кроме того, при комбинированном использовании культуральной жидкости *Laetiporus sulfureus* и *Fomitopsis pinicola*, содержащей ферменты, для деструкции сосновой щепы выход простых сахаров увеличился на 34 % [15]. Поэтому актуальными являются исследования

биотехнологического потенциала высших базидиальных ксилотрофов в процессах ферментативного гидролиза лигноцеллюлозного сырья.

Целью данной работы было исследование эффективности ферментных препаратов целлюлаз штаммов *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. в процессах осахаривания растительного сырья.

Методика эксперимента. Были использованы штаммы дереворазрушающего ксилотрофа *I. lacteus* 1080, 1082, 1631, 1632 и 2434 из коллекции культур кафедры физиологии растений ГОУ ВПО «ДОННУ» и Коллекции культур шляпочных грибов Института ботаники им. Н. Г. Холодного НАН Украины (ИВК).

Штаммы *I. lacteus* культивировали в условиях твердофазной ферментации на увлажненном кукурузном талаше в качестве лигноцеллюлозного субстрата. Внеклеточные ферменты целлюлозолитического действия экстрагировали холодной дистиллированной водой в течение 1 ч. Полученный экстракт ферментов центрифугировали при 3 000 об/мин в течение 5 мин для удаления частиц субстрата и мицелия.

Ферментные препараты целлюлаз штаммов *I. lacteus* получали путем осаждения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 100 % насыщении [16]. Полученный осадок диализировали против дистиллированной воды при температуре +4–5 °С в течение 20 ч с целью обессоливания и удаления низкомолекулярных соединений [17].

Активность полученных ферментных препаратов штаммов *I. lacteus* определяли относительно следующих субстратов: фильтровальная бумага (Filtrak, плотность 90 г/м²) – общая целлюлозолитическая активность, Na-карбоксиметилцеллюлоза (C5678, Sigma, США) – эндоглюканазная активность. Состав реакционных смесей для определения активности целлюлаз и условия проведения реакций соответствовали общепринятым методикам [18, 20, 21]. За единицу целлюлозолитической активности (Ед) принимали такое количество фермента, которое образовывало 1 μmol редуцирующих сахаров в течение 1 мин в условиях опыта (t = +37 °С). Удельную активность (Ед/мг) определяли отношением общей активности экстракта ферментов (Ед/мл) к содержанию белка в нем (мг/мл).

Ферментные препараты штаммов *I. lacteus* использовали для осахаривания следующих видов растительного сырья: солома пшеничная, солома ячменная, лузга подсолнечника и кукурузный талаш [18]. Редуцирующие сахара определяли методом Шомодьи-Нельсона (калибровочный график строили по глюкозе) [18, 20, 22]. Содержание белка определяли по методу Бредфорда [23].

Исследования проводили в трехкратной повторности. Статистическую обработку полученных данных осуществляли методом дисперсионного анализа [24].

Анализ результатов. Для осахаривания растительного сырья ферментные препараты целлюлаз штаммов *I. lacteus* получали путем их инкубации на кукурузном талаше в качестве источника углерода. Различные активности ферментов при культивировании штаммов *I. lacteus* на талаше показаны в табл. 1.

Таблица 1

Целлюлозолитическая активность штаммов *Irpex lacteus*

Штаммы <i>I. lacteus</i>	Активность экстракта ферментов, Ед/мг белка		Активность ферментных препаратов, Ед/мг белка	
	Общая целлюлозолитическая	Эндоглюканазная	Общая целлюлозолитическая	Эндоглюканазная
1080	0,11±0,01	9,69±0,19	1,46±0,11	33,19±1,78
1082	0,05±0,00	7,95±0,23	1,10±0,12	26,41±1,56
1631	0,08±0,00	12,05±0,34	2,51±0,23	51,97±2,05
1632	0,11±0,02	13,18±0,41	2,17±0,27	47,99±2,37
2434	0,08±0,01	11,48±0,37	1,85±0,21	42,21±1,87

Установлено, что экстракты целлюлозолитических ферментов и полученные ферментные препараты штаммов *I. lacteus* отличались по активности. Так, выявлены наименьшие значения целлюлозолитической активности по отношению к фильтровальной бумаге и Na-карбоксиметилцеллюлозы полученного экстракта целлюлаз и ферментного препарата для штамма *I. lacteus* 1082. Наиболее высокие значения целлюлаз экстракта целлюлозолитических ферментов отмечены для штамма *I. lacteus* 1632. Причем ферментный препарат данного штамма также характеризовался высокой общей целлюлозолитической и эндоглюканазной активностями. Экстракты целлюлаз штаммов *I. lacteus* 1080, 1631 и 2434 показали средний уровень ферментативной активности. Данная закономерность сохранялась и для ферментных препаратов, за исключением штамма 1631 – активность целлюлаз ферментного препарата достигала уровня ферментного препарата штамма 1632.

На рис. 1 показано содержание редуцирующих сахаров при осахаривании растительного сырья ферментными препаратами целлюлаз штаммов *I. lacteus* при 32 °С.

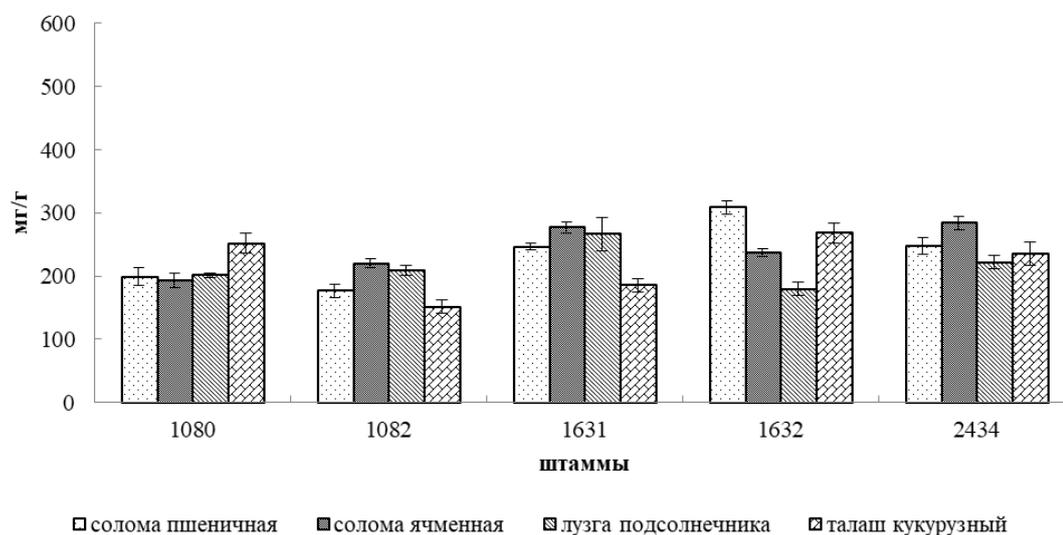


Рис. 1. Содержание редуцирующих сахаров при гидролизе растительного сырья ферментными препаратами целлюлаз штаммов *Irpex lacteus* при 32 °С

Выход редуцирующих сахаров после ферментативного гидролиза растительного сырья – соломы пшеничной и ячменной и лuzги подсолнечника ферментными препаратами штаммами *I. lacteus* 1080 и 1082 при 32 °С составлял ~ 176–219 мг/г сухой массы. Достоверно более низкие значения сахаров наблюдались при осахаривании кукурузного талаша данными ферментными препаратами. Высокое содержание редуцирующих сахаров выявлено при действии ферментного препарата *I. lacteus* 1080, наименьшее – при действии энзимов штамма *I. lacteus* 1082.

Использование ферментных препаратов целлюлаз *I. lacteus* штаммов 1631, 1632 и 2434 привело к высокому выходу редуцирующих сахаров при гидролизе соломы пшеничной и ячменной – от 237 до 309 мг/г сухой массы. Достаточно высокое содержание сахаров было выявлено при гидролизе ферментным препаратом *I. lacteus* 1631 лuzги подсолнечника – 266 мг/г сухой массы и энзимами штамма *I. lacteus* 1632 кукурузного талаша – 268 мг/г сухой массы.

При повышении температуры ферментативного гидролиза растительного сырья штаммами *I. lacteus* выход редуцирующих сахаров значительно увеличивался. Так, при

42 °С отмечено повышение выхода сахаров при ферментативном осахаривании соломы ячменной, лузги подсолнечника и кукурузного талаша (рис. 2). При использовании целлюлаз штамма *I. lacteus* 1631 повышение содержания редуцирующих сахаров составило более чем в 2 раза при гидролизе лузги подсолнечника и кукурузного талаша. Высокий выход сахаров отмечен при гидролизе соломы пшеничной ферментными препаратами *I. lacteus* 1631 и 1632.

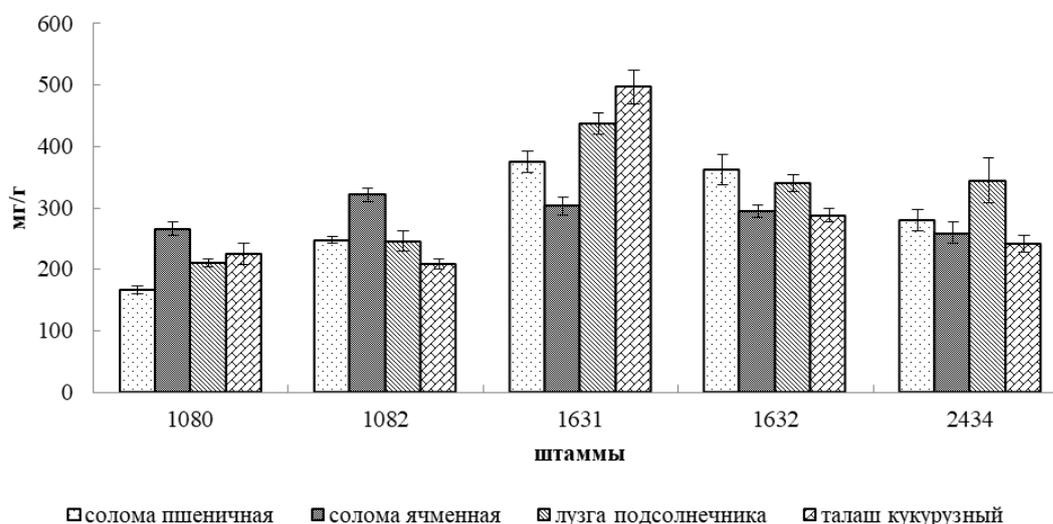


Рис. 2. Содержание редуцирующих сахаров при гидролизе растительного сырья ферментными препаратами целлюлаз штаммов *Irpex lacteus* при 37 °С

Дальнейшее повышение температуры ферментативного гидролиза растительного сырья привело к повышению выхода редуцирующих сахаров по отдельным вариантам субстратов (рис. 3).

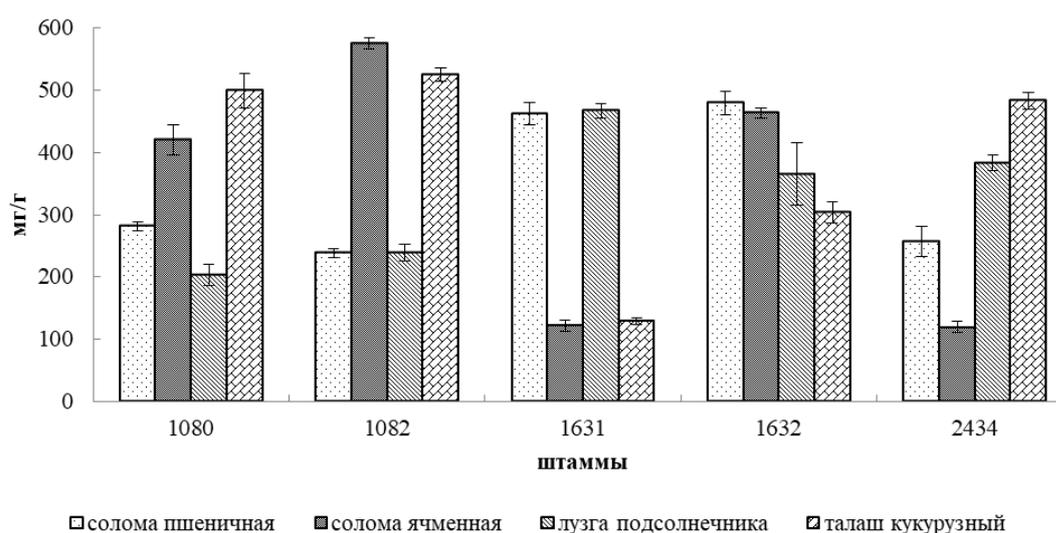


Рис. 3. Содержание редуцирующих сахаров при гидролизе растительного сырья ферментными препаратами целлюлаз штаммов *Irpex lacteus* при 42 °С

Установлено повышенное содержание редуцирующих сахаров (~500 мг/г сухой массы) при ферментативном гидролизе пшеничной соломы ФП штаммов *I. lacteus* 1631

и 1632. Значительное повышение выхода сахаров отмечено при осахаривании соломы ячменной и кукурузного талаша ферментными препаратами штаммов *I. lacteus* 1080, 1082 и 1632. А при использовании целлюлаз штаммов *I. lacteus* 1631 и 2434 выявлен значительно более низкий выход сахаров по сравнению с данными при 32 °С и 37 °С.

Выводы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что базидиомицет *I. lacteus* является перспективным продуцентом ферментов для осахаривания растительного сырья. Ферментные препараты штаммов *I. lacteus* показали относительно высокую активность эндоглюканазы и общей целлюлозолитической активности, однако проявляли определенную специфичность по отношению к разным видам растительного сырья. Целлюлазы штаммов *I. lacteus* могут быть использованы при температуре ферментативного гидролиза растительного сырья от 32 °С до 42 °С. Однако при повышении температуры процесса осахаривания до 42 °С выход редуцирующих сахаров увеличивается более чем в два раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазаревич А. Н. Технология получения кормового продукта на основе биоферментации соломы / А. Н. Лазаревич, О. В. Иванова // Сборник научных трудов Всероссийского научно-исследовательского института овцеводства и козоводства. – 2015. – Т. 1, № 8. – С. 184–186.
2. Предварительная обработка растительного сырья и отходов сельскохозяйственного производства с целью повышения выхода редуцирующих веществ / Р. М. Нуртдинов, Р. Т. Валеева, С. Г. Мухачев, М. В. Харина // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 9. – С. 264–267.
3. Байбакова, О. В. Биоконверсия лигноцеллюлозного субстрата мискантуса в этанол / О. В. Байбакова // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–13. – С. 2783–2786.
4. Биотехнологическая переработка отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности / М. М. Шамцян, Б. А. Колесников, А. А. Клепиков, О. В. Касьян // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2011. – Т. LV, № 1. – С. 17–25.
5. Кислухина О. В. Ферменты в производстве пищи и кормов / О. В. Кислухина. – М.: ДеЛи принт. – 2002. – С. 77–79.
6. Шубаков А. А. Биоконверсия целлюлозосодержащего сырья. Ферментативный гидролиз целлюлозы (обзор литературы) / А. А. Шубаков, Е. А. Михайлова, В. В. Мартынов // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2022. – № 4 (56). – С. 27–38. – DOI 10.19110/1994-5655-2022-4-27-38.
7. Araujo R. Application of enzymes for textile fibres processing / R. Araujo, M. Casal, A. Cavaco-Paulo // Biocatalysis and Biotransformation. – 2008. – Vol. 26. – N 5. – P. 332–349.
8. Селиванов, А. С. Стабильность ферментных препаратов в условиях, моделирующих распылительную сушку / А. С. Селиванов // Химия растительного сырья. – 2002. – № 2. – С. 121–127.
9. Древаль К. Г. Біотехнологічні особливості базидіальних грибів – продуцентів целюлозолітичних ферментів: автореф. дис. ... канд. біол. наук: спец. 03.00.20 Біотехнологія / К. Г. Древаль. – Одеса, 2014. – 20 с.
10. Мицелиальные грибы рода *Aspergillus*, *Fusarium* и *Alternaria* – продуценты целлюлолитических ферментов / Л. А. Иванова, Л. А. Чурмасова, И. А. Фоменко, Т. П. Кузьмичева // Наукосфера. – 2020. – № 5. – С. 37–42.
11. Study on regulation of growth and biosynthesis of cellulolytic enzymes from newly isolated *Aspergillus fumigatus* ABK9 / Das A., Paul T., Halder S. K. et al. // Polish Journal of Microbiology. – 2013. – Vol. 62, N 1. – P. 31–43.
12. Биотехнологический потенциал дереворазрушающих грибов для получения биотоплива / В. В. Володин, Н. Н. Шергина, В. В. Мартынов [и др.] // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. – 2021. – Т. 17, № 4. – С. 11–23.
13. Sanchez C. Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi / C. Sanchez // Biotechnology Advances. – 2009. – N 27. – P. 185–194.
14. Enzymatic hydrolysis of aspen biomass into fermentable sugars by using lignocellulases from *Armillaria gemina* / S. S. Dhiman, T. S. Kim, J. Li et al. // Bioresource technology. – 2013. – Vol. 133. – P. 307–314.
15. Enzymatic saccharification of biologically pretreated *Pinus densiflora* using enzymes from brown rot fungi / J. W. Lee, H. Y. Kim, B. W. Koo et al. // Journal of bioscience and bioengineering. – 2008. – Vol. 106. – N 2. – P. 162–167. – DOI: 10.1263/jbb.106.162.

16. Броницкая З. С. Высаливание белков серноокислым аммонием при низких температурах / З. С. Броницкая, В. П. Горетов // Прикладная биохимия и микробиология. – 1967. – Т. 3, № 6. – С. 707–710.
17. Кочетов Г. А. Практическое руководство по энзимологии / Г. А. Кочетов. – М.: Высшая школа, 1980. – С. 226 – 228.
18. Методы экспериментальной микологии: справочник / И. А. Дудка, С. П. Вассер, И. А. Элланская и др.: [отв. ред. В. И. Билай]. – К.: Наук. думка, 1982. – 552 с.
19. Сеницын А. П. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов: уч. пособие / А. П. Сеницын, А. В. Гусаков, В. М. Черноглазов. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 224 с.
20. Сеницын А. П. Методы изучения и свойства целлюлозолитических ферментов / А. П. Сеницын, В. М. Черноглазов, А. В. Гусаков // Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология. – 1993. – Т. 25. – 152 с.
21. Ghose T. K. Measurement of cellulase activity / T. K. Ghose // Pure Appl. Chem. – 1987. – V. 59, N 2. – P. 257–268.
22. Nelson N. A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of sugars / N. Nelson // J. Biol. Chem. – 1944. – V. 153, N 2. – P. 375–379.
23. Bradford M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding / M. M. Bradford // Anal. Biochem. – 1976. – Vol. 72. – P. 248–254.
24. Приседський Ю. Г. Статистична обробка результатів біологічних експериментів: навч. Посібник / Ю. Г. Приседський. – Донецьк : Кассіопея, 1999. – 210 с.

Поступила в редакцію 16.12.2022 г.

THE EFFICIENCY OF THE PROCESS OF SACCHARIFICATION OF PLANT RAW MATERIALS WITH STRAINS OF *IRPEX LACTEUS* (FR.) FR.

O.V. Chemeris

Saccharification of plant raw materials was carried out using enzyme preparations of cellulase strains of *Irpex lacteus*. The obtained enzyme preparations of *I. lacteus* strains were characterized by relatively high endoglucanase activity and general cellulolytic activity, however, they showed specificity in relation to different types of plant raw materials. When the temperature of the saccharification process of vegetable raw materials increased to 42 ° C, the yield of reducing sugars increased more than twice.

Keywords: enzyme hydrolysis; saccharification; plant raw materials; *Irpex lacteus*

Чемерис Оксана Вячеславовна

кандидат биологических наук;
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: chemeris07@rambler.ru

Chemeris Oksana Viacheslavovna

Candidate of Biological Sciences;
SEI HPE “Donetsk National University”,
Donetsk, DPR, RF.

Научное издание

**Вестник Донецкого национального университета.
Серия А: Естественные науки**

2022. – № 4

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,
283001, г. Донецк, ДНР, РФ.
Тел: (062) 302-92-56, 302-09-92.
E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>
