

# ЕВРАЗИЙСКИЙ СОЮЗ УЧЕНЫХ (ЕСУ)

Ежемесячный научный журнал

№ 8 (53) / 2018

3 часть

Редакционная коллегия:

д.п.н., профессор Аркулин Т.В. (Москва, РФ)

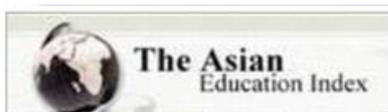
Члены редакционной коллегии:

- Артафонов Вячеслав Борисович, кандидат юридических наук, доцент кафедры экологического и природоресурсного права (Москва, РФ);
- Игнатъева Ирина Евгеньевна, кандидат экономических, преподаватель кафедры менеджмента (Москва, РФ);
- Кажемаев Александр Викторович, кандидат психологических, доцент кафедры финансового права (Саратов, РФ);
- Кортун Аркадий Владимирович, доктор педагогических, профессор кафедры теории государства и права (Нижний Новгород, РФ);
- Ровенская Елена Рафаиловна, доктор юридических наук, профессор, заведующий кафедрой судебных экспертиз, директор Института судебных экспертиз (Москва, Россия);
- Селиктарова Ксения Николаевна (Москва, Россия);
- Сорновская Наталья Александровна, доктор социологических наук, профессор кафедры социологии и политологии;
- Свистун Алексей Александрович, кандидат филологических наук, доцент, советник при ректорате (Москва, Россия);
- Тюменев Дмитрий Александрович, кандидат юридических наук (Киев, Украина)
- Варкумова Елена Евгеньевна, кандидат филологических, доцент кафедры филологии (Астана, Казахстан);
- Каверин Владимир Владимирович, научный сотрудник архитектурного факультета, доцент (Минск, Белоруссия)
- Чукмаев Александр Иванович, доктор юридических наук, профессор кафедры уголовного права (Астана, Казахстан) (Астана, Казахстан)

Ответственный редактор

д.п.н., профессор Каркушин Дмитрий Петрович (Москва, Россия)

Международные индексы:



Ответственный редактор:

Главный редактор:

Завальский Яков Андреевич (Россия), доктор психологических наук, профессор

Международный редакционный совет:

Научный редактор: Игнатьев Сергей Петрович (Россия), доктор педагогических наук, профессор  
Ответственный секретарь редакции: Давыдова Наталия Николаевна, кандидат психологических наук, доцент.

Арсеньев Дмитрий Петрович (Россия),

доктор психологических наук, профессор, заведующий лабораторией

Бычковский Роман Анатолиевич (Россия),

доктор психологических наук, профессор, МГППУ

Ильченко Федор Валериевич (Россия),

доктор психологических наук, профессор, заведующая лабораторией психологии

Кобзон Александр Владимирович (Россия),

доктор педагогических наук, профессор

Панов Игорь Евгеньевич (Россия),

доктор технических наук, профессор

Петренко Вадим Николаевич (Казахстан),

доктор психологических наук, профессор

Прохоров Александр Октябринович (Казахстан),

доктор педагогических наук, профессор

Савченко Татьяна Николаевна (Беларуссия),

кандидат психологических наук, доцент

Стеценко Марина Ивановна (США),

Ph.D., профессор

Строганова Татьяна Александровна (Украина),

доктор педагогических наук, профессор

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна. Материалы публикуются в авторской редакции.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Художник: Валегин Арсений Петрович  
Верстка: Курпатова Ирина Александровна

Адрес редакции:

г. Москва, Лужнецкая набережная 2/4, офис №17, 119270 Россия

E-mail: [info@euroasia-science.ru](mailto:info@euroasia-science.ru) ; [www.euroasia-science.ru](http://www.euroasia-science.ru)

Учредитель и издатель Евразийский Союз Ученых (ЕСУ)

Тираж 1000 экз.

Отпечатано в типографии г. Москва, Лужнецкая набережная 2/4, офис №17, 119270 Россия

# СОДЕРЖАНИЕ

## ВЕТЕРИНАРНЫЕ НАУКИ

**Байгазанов А.Н., Тлеубаева А.В.,  
Нуркенова М.К., Блейм Т.Н.,  
Омарбеков Е.О.**

ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ  
БЕШЕНСТВА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ  
ЖИВОТНЫХ И ДИКИХ ПЛОТОЯДНЫХ .....4

**Байгазанов А.Н., Тлеубаева А.В.,  
Нуркенова М.К., Блейм Т.Н.,  
Омарбеков Е.О.**

РОЛЬ ДИКИХ ЖИВОТНЫХ В ПРОЯВЛЕНИИ  
БЕШЕНСТВА .....6

## НАУКИ О ЗЕМЛЕ

**Гончар Ю.Н., Гудыменко Н.О.,  
Гудыменко В.А.**

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ РАДИОНУКЛИДНЫЙ СОСТАВ  
ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЮГО-ВОСТОКА И ВОСТОКА  
МОСКОВСКОГО РЕГИОНА .....10

**Denisenko A., Zuohan Zeng**

THE ANALYSIS OF THE CORRELATION BETWEEN  
CHANGES IN THE IONOSPHERE AND STRONG  
EARTHQUAKES .....13

**Сабодина Е. П.**

О СМЕНЕ ИСТОРИЧЕСКИХ ЭПОХ,  
ПРЕЕМСТВЕННОСТИ РАЗВИТИЯ И СТИЛЕ  
ОРГАНИЗАЦИИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ЛАУРЕАТА ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПРЕМИИ РФ  
Е.Д.НИКИТИНА НА ПРИМЕРЕ РАБОТЫ ОТДЕЛА  
ПРИРОДНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ И  
ПОЧВООБРАЗОВАНИЕ СЕКТОРА КОСМИЧЕСКОЕ  
ЗЕМЛЕВЕДЕНИЕ И РАЦИОНАЛЬНОЕ  
ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ МЗ МГУ ИМ.  
М.В.ЛОМОНОСОВА .....20

## ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ НАУКИ

**Тарабукина С.М.**

МЕРЫ УЛУЧШЕНИЯ ФИНАНСОВОГО СОСТОЯНИЯ  
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ОРГАНИЗАЦИЙ,  
РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ АРКТИКИ И КРАЙНЕГО  
СЕВЕРА .....25

## ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

**Алексеев Н.В.**

ОТРАЖЕНИЕ СВЕТА ПРОЗРАЧНЫМИ ПЛЕНКАМИ С  
ПОЗИЦИИ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ .....28

**Ведерников С.И.**

ПОЛНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ВЕЛИКОЙ ТЕОРЕМЫ  
ФЕРМА МЕТОДОМ ДЕЛЕНИЯ .....31

**Каменева С.В.**

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ГРУППОВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ В  
СЛУЧАЕ МНОГОМЕРНЫХ ДИСКРЕТНЫХ  
РАСПРЕДЕЛЕНИЙ .....35

**Мамедли Р.Э.**

КОЛЕБАНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ НЕОДНОРОДНЫХ  
СТЕРЖНЕЙ В УПРУГОЙ СРЕДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК .....39

**Shulman I.L., Sadovnikova Y.E.**

ON SPECTRAL PROPERTIES OF BI-DOPED SILICA OXIDE  
GLASS SYSTEM .....42

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

**Мурадов М.М., Гусейнова И.Г.,  
Гатамов М.М., Агаев А.А.**

ХЛОРИРОВАНИЕ 2,6 –ДИМЕТИЛФЕНОЛА В  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ .....49

**Рудометкина Т.Ф.**

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ФЕРРОМОЛИБДЕНЕ  
В ВИДЕ КОМПЛЕКСОНАТА МОЛИБДЕНА (V) .....53

**Павлов С.А., Павлов А.С.,  
Максимова Е.Ю., Павлов А.В.**

ПРИНЦИП ФЛОРИ И ЭНТРОПИЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В  
ПРОЦЕССАХ РОСТА ЦЕПЕЙ ПРИ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ .....57

# ВЕТЕРИНАРНЫЕ НАУКИ

## ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ БЕШЕНСТВА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ И ДИКИХ ПЛОТОЯДНЫХ

**Байгазанов Абдрахман Нурмухамбетович**

*Канд.вет.наук, зав. кафедрой «Ветеринарная санитария», г. Семей, Казахстан*

**Тлеубаева Александра Витальевна**

*К.б.н., доцент кафедры «Ветеринарная санитария», г. Семей, Казахстан*

**Нуркенова Марал Кариполлаевна**

*К.в.н., доцент кафедры «Ветеринарная санитария», г. Семей, Казахстан*

**Блейм Татьяна Николаевна**

*К.в.н., доцент кафедры «Ветеринарная санитария», г. Семей, Казахстан*

**Омарбеков Есенгельды Омарбекович**

*К.в.н., доцент кафедры «Ветеринарная санитария», г. Семей, Казахстан*

**АННОТАЦИЯ.** Исследования проводились с целью определения эпидемиологического значения бешенства животных. Определена динамика количества неблагоприятных пунктов и коэффициент корреляции бешенства диких плотоядных и домашних животных.

**ABSTRACT.** Studies were conducted to determine the epidemiological significance of rabies in animals. The dynamics of the number of unfavorable points and the correlation coefficient of rabies of wild carnivores and domestic animals are determined

**Ключевые слова:** Бешенство, корреляция, плотоядные.

**Keywords:** Rabies, correlation, carnivores.

По данным Всемирной организации здоровья животных (ВОЗЖ – МЭБ) рабическая инфекция входит в группу трансмиссивных болезней, воздействующих на общественную экономику и здравоохранение, как в отдельных странах, так и мире в целом.

Бешенство, требует постоянного широкомасштабного мониторинга – неотъемлемой части системы противозооотических и противозооэпидемиологических мероприятий [1]. Результаты мониторинговых исследований бешенства регулярно отражаются в международных специализированных изданиях Rabies bulletin Europe (RBE) и World survey of rabies (WSR).

В настоящее время обострилась эпидемио-эпизоотологическая ситуация по бешенству как в традиционно неблагоприятных регионах Казахстана (Южно – Казахстанская, Жамбылская, Кызылординская, Алматинская области), так и в Восточно-Казахстанской области. На фоне эпизоотологического неблагоприятия отмечен рост количества обротившихся за медицинской помощью людей, пострадавших от укусов животных – в 2016 году пострадали 4767 человек, 2565 (53,8%) из которых были покусаны безнадзорными животными, в основном собаками [2,3,4].

В эпизоотическую цепь стали интенсивно вовлекаются новые звенья, представленные хорь-

ками, куницами, барсуками, рысями, дикими кошками, крысами, ежами, бобрами, хомяками, ондатрами, нутриями и др.

К сожалению, стали обычными обитателями лесов бродячие собаки. поголовье безнадзорных собак и кошек, не имеющих иммунитета к бешенству, в Семейском регионе растет ежегодно.

За период с 2009 по 2017 год зарегистрировано 177 неблагоприятных пунктов, из них 125 (70,6%) – сельскохозяйственных животных, 33 (18,6%) – домашних плотоядные, 19 (10,7%) – дикие плотоядные.

Наблюдается цикличность заболевания крупного рогатого скота, пик заболеваемости приходится на 2012 и 2015 год, в 2017 году также идёт нарастание динамики бешенства в регионе. Наименьшее количество неблагоприятных пунктов и случаев заболевания сельскохозяйственных животных наблюдается в 2009 и в 2016 годах. Прослеживается прямая зависимость увеличения заболеваемости сельскохозяйственных животных с ростом заболеваемости домашних плотоядных в 2012 и 2015 годах и диких плотоядных в 2011, 2013 и 2015гг.

Динамика количества неблагоприятных пунктов бешенства диких плотоядных несёт волнообразный характер с увеличением их числа в среднем через год за весь период наблюдения (Рисунок 1).

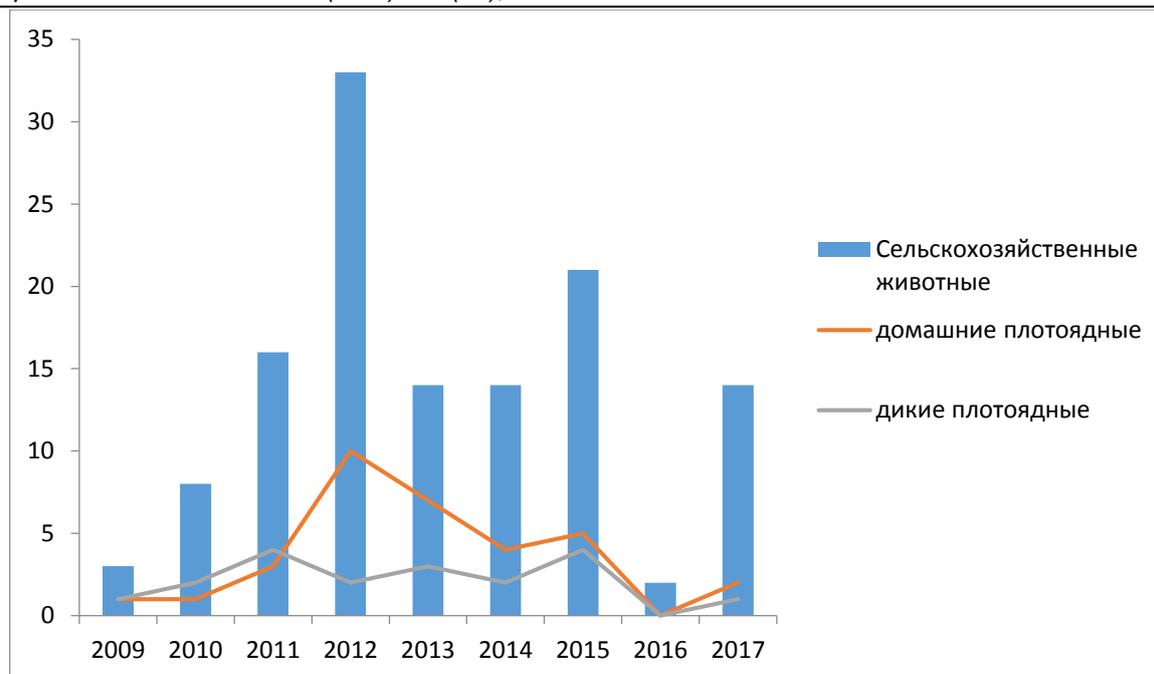


Рисунок 1 Динамика неблагополучных пунктов и случаев заболевания по видам животных в период 2009-2017гг. (Семейский регион Восточно-Казахстанская область).

При проведении корреляционного анализа по случаям заболевания бешенством в целевых популяциях (Таблица 1) нами выявлен высокий коэффициент корреляции случаев заболевания у сельскохозяйственных и домашних плотоядных (0,73), положительная корреляция между случаями бешенства сельскохозяйственных и диких плотоядных животных (0,15) и диких и домашних плотоядных животных (0,46).

Положительная корреляция между дикими и домашним плотоядными, дикими плотоядными и

сельскохозяйственными животными доказывает лишь общность эпизоотических факторов, влияющих на развитие эпизоотического процесса при бешенстве (затухание/нарастание случаев заболевания за определённый временной интервал), к которым, можно отнести биологические особенности бешенства, особенности биологии восприимчивых плотоядных, а также флуктуации основного биологического закона сохранения популяции (популяционной выживаемости вида).

Таблица 1 Коэффициент корреляции случаев заболевания

	Сельскохозяйственные животные	Домашние плотоядные	Дикие плотоядные
Сельскохозяйственные животные	-	0,73	0,15
Домашние плотоядные	0,73	-	0,46
Дикие плотоядные	0,15	0,46	-

Видимо, при дальнейшем изучении биологии бешенства, коэффициент корреляции может существенно измениться, так как выявляемость бешенства среди диких плотоядных животных и одичавших бездомных собак и кошек недостаточна, и требует дополнительных исследований. В частности необходимо проверять на бешенство всех отстрелянных собак кошек, проводить диагностический отстрел диких плотоядных, периодически исследовать на бешенство трупы хищных животных и грызунов собранные при маршрутных исследований.

Таблица 2

Таким образом, явно прослеживается тенденция к замене очагов природного и антропогенного типа на смешанный, что объясняется увеличением численности диких плотоядных и безнадзорных одичавших домашних плотоядных.

Обращаемость населения с укусами, оцарапыванием, ослюнением по видам животных представлена в таблице 2

Семейский регион	Всего обратилось с уку- сом, оцарапанием, ослушением	в т.ч. от живог- ных с устано- ленным диагно- зом бешенства		в т.ч. дикими плотоядными		в т.ч. домашними плотоядными		в т.ч. сельскохо- зяйственными животными		Прочие	
		всего	%	всего	%	всего	%	всего	%	всего	%
2009	3765	4	1,4	15	20,5	3711	23,6	17	4,5	22	14,0
2010	1701	11	4,0	2	2,7	1671	10,6	21	5,5	7	4,5
2011	2333	65	23,4	13	17,8	2278	14,5	40	10,6	2	1,3
2012	1850	52	18,7	4	5,5	1729	11,0	101	26,6	16	10,2
2013	2072	34	12,2	23	31,5	1985	12,6	51	13,5	13	8,3
2014	1819	102	36,7	5	6,8	1740	11,1	41	10,8	33	21,0
2015	1855	10	3,6	11	15,1	1689	10,7	107	28,2	48	30,6
2016	940	0	0,0	0	0,0	923	5,9	1	0,3	16	10,2
2017	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
Итого	16335	278	100,0	73	100,0	15726	100,0	379	100,0	157	100,0

Из 16335 обращений случаи подтверждённого бешенства составляют 278 или 1,7%. По видам животных большая доля случаев приходится на домашних плотоядных 15726 (96,2%), сельскохозяйственные животные – 379 (2,3), прочие – 157 (0,96). К прочим животным чаще всего относятся мелкие домашние грызуны.

По нашему мнению, более детальное изучение эпизоотологической ситуации в разрезе сельских округов, исследования динамики численности и заболеваемости диких плотоядных, учёт одичавших

бродячих собак, кошек и их экологические особенности для данного региона изменяют картину напряжённости бешенства в регионе.

#### Литература:

1. <http://www.oie.int>
2. <http://kooz.mz.gov>.
3. Уразаева С. Т. С соавт. «Заболеваемость Бешенством в Казахстане» International Scientific Journal. Медицинские Науки – 2015г.
4. Султанов А.А., Росляков А.А., Кутумбетов Л.Б., Жусупов Г.К., Шманов Г.С., Мырзахметова Б.Ш. Рекомендации по борьбе с бешенством в Республике Казахстан – Алматы – 2015 – 9с.

### РОЛЬ ДИКИХ ЖИВОТНЫХ В ПРОЯВЛЕНИИ БЕШЕНСТВА

**Байгазанов Абдрахман Нурмухамбетович**

*Канд.вет.наук, зав. кафедрой «Ветеринарная санитария», г.Семей, Казахстан*

**Глеубаева Александра Витальевна**

*К.б.н., доцент кафедры «Ветеринарная санитария», г.Семей, Казахстан*

**Нуркенова Марал Кариполлаевна**

*К.в.н., доцент кафедры «Ветеринарная санитария», г.Семей, Казахстан*

**Блейм Татьяна Николаевна**

*К.в.н., доцент кафедры «Ветеринарная санитария», г.Семей, Казахстан*

**Омарбеков Есенгельды Омарбекович**

*К.в.н., доцент кафедры «Ветеринарная санитария», г.Семей, Казахстан*

**АННОТАЦИЯ.** Исследования проводились с целью определения роли диких плотоядных в проявлении бешенства. Изучена динамика численности лисиц и корсаков, динамика неблагоприятных пунктов и случаев заболеваемости диких плотоядных.

**ABSTRACT.** Studies were conducted to determine the role of wild carnivores in rabies. Studied the population dynamics of foxes and Korsakov, the dynamics of the disadvantaged areas and cases the incidence of wild carnivores.

**Ключевые слова:** Бешенство, дикие плотоядные, резервенты, неблагоприятные пункты.

**Keywords:** Rabies, wild carnivores, reserves, unfavorable points.

В настоящее время бешенство зарегистрировано более чем в 160 странах мира от которого погибает ежегодно около 60 тыс. человек, имевших контакт как с дикими, так и с домашними животными [1].

Число случаев бешенства в Казахстане в 2006 г. составило 46, в 2007г. – 177, в 2008г. – 97, в 2009г. 86, в 2010г. – 151, в 2011г. – 216, в 2012г. – 109, в 2013г. – 174, а в 2014г. – 163, в 2016 году зарегистрировано 4 случая бешенства среди людей, из них среди детей 1 случай [2].

Бешенство в РК распространилось и укоренилось, сформировав устойчивые природные очаги, которые с периодичностью в 3,5 года расширяются с резким увеличением заболеваемости домашних животных после контакта их с дикими плотоядными животными, каковыми являются маркеры и временные резервенты вируса – лисицы, корсаки, волки, одичавшие и домашние плотоядные собаки [3,4,5,6].

Сложность прогнозирования эпизоотического состояния по бешенству объясняется синергетическими особенностями течения. Эпизоотическое неблагополучие очаговых территорий находится в прямой зависимости от тренда заболеваемости животных в предшествующем году от численности основного распространителя вируса – диких плотоядных и в обратной зависимости от численности мелких млекопитающих, состояние которой увеличивают или уменьшают подвижность этого хищника, а следовательно, степень его внутривидовых и межвидовых контактов [6].

В Семейском регионе основными резервентами бешенства среди диких животных являются

лисица и корсак. Лисица населяет все биотопы встречается в населённых пунктах, в том числе в крупных городах. Моногам, во время гона за одной самкой может следовать до 10 самцов, которые как правило дерутся между собой, что повышает риск распространения бешенства в популяции. Гон приурочен к январю-февралю. Щенение происходит в марте-апреле, в помёте обычно 4-6, иногда 13 лисят, половая зрелость наступает через 10 месяцев.

Корсак населяет сухие степи предпочитает места с холмистым рельефом, встречается по долинам рек, сухим руслам, на закреплённых песках. Моногам, чаще живёт семейными группами. Во время гона за самками следуют несколько самцов, которые дерутся между собой. Гон начинается в январе-феврале, щенение – марте-апреле, в помёте может быть до 16 щенков.

Данные о численности за 2009-2016 годы представлены в таблице 1. Динамика численности лисицы и корсака носит циклический характер и связан, по-видимому, с численностью мелких грызунов и толщиной снежного покрова.

Корсак в отличие от лисицы не «умеет» мышиковать, основной рацион составляет мелкие грызуны и зайцеобразные и в снежные зимы, корсак мигрирует на малоснежные территории.

Проследив динамику численности лисицы и корсака в регионе по данным государственного учёта, можно сделать вывод, что повышение числа случаев бешенства среди диких плотоядных напрямую связано с увеличением поголовья данных видов (Рисунок 1).

Таблица 1. Динамика численности лисицы и корсака в 2009 - 2017 гг.

вид	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.	2013 г.	2014 г.	2015 г.	2016г.	2017г.
	Численность по учетным данным								
лисица	12697	12385	16186	15276	17615	14378	15507	13244	13898
корсак	2411	2972	4091	4337	4675	2716	3997	3514	4034



Рисунок 1 Динамика неблагоприятных пунктов и случаев заболевания диких плотоядных в Семейском регионе

На рисунке 2 представлено сезонное распределение случаев бешенства диких плотоядных. Из анализа результатов видно, что бешенству диких животных свойственны летний минимум и три

подъёма: ноябрь-декабрь-январь, с пиком в декабре (КС - 4,9, ИС -1,1), февраль-март-апрель, с пиком в марте (КС - 3,9, ИС - 0,5), июль-август-сентябрь, с пиком сентября (КС-2,3 ИС-0,3).

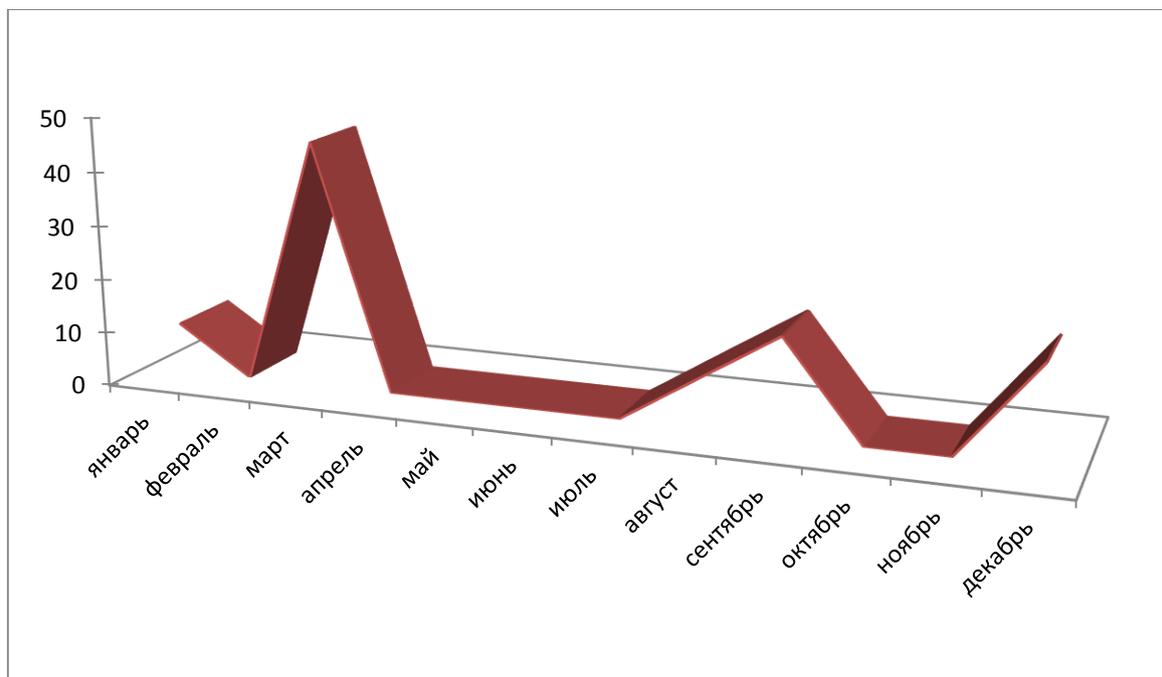


Рисунок 2 Годовая динамика бешенства среди диких плотоядных Семейского региона Восточно-Казахстанской области

Эти закономерности динамики интенсивности эпизоотического процесса вполне сочетаются с особенностями биологии лисицы – главного резервуара и источника рабического вируса. Известно, что в начале лета каждое семейство лисиц занимает определённый участок. При его защите животные обычно не вступают в борьбу и не охотятся на его территории, что ограничивает передачу болезни. В

конце лета подросший молодняк покидает семейные участки и расселяется. Контакты между лисицами учащаются, происходит борьба за участки обитания, чем объясняется весенне-зимний подъём заболевания. На зимние месяцы приходит период гона с обязательным соперничеством между самцами, что приводит к зимне-весеннему пику эпизоотии.

В заключение, хотелось бы отметить, что представленные рассуждения о связи рабической инфекции с определёнными социально-биологическими событиями скорее носят предположительный характер. Для более обоснованных выводов требуется дальнейшее всеобъемлющее изучение биологии возбудителя, более полная и детальная информация по каждому конкретному случаю (эпидемио-эпизоотическому очагу) данной болезни, с обязательным учётом всех видов диких животных участвующих в эпизоотической цепи (корсаки, хорьки, волки, барсуки).

**Литература:**

1. Основные факты о бешенстве - <http://www.who.int/topics/rabies/ru/>
2. <http://kooz.mz.gov>.
3. Уразаева С. Т. С соавт. «Заболеваемость Бешенством в Казахстане» International Scientific

Journal [Http://Www.Inter-Nauka.Com](http://Www.Inter-Nauka.Com). Медицинские Науки – 2015г.

4. Султанов А.А., Росляков А.А., Кутумбетов Л.Б., Жусупов Г.К., Шманов Г.С., Мырзахметова Б.Ш. Рекомендации по борьбе с бешенством в Республике Казахстан – Алматы – 2015 – 9с.

5. Г. Н. Сидоров, Е. М. Полещук, Д. Г. Сидорова «Видовая структура хозяев рабического возбудителя и эколого-синергетические особенности эпизоотического процесса бешенства в Омской области за 1962–2013 гг.»// Омский Научный Вестник - 2014 - №1 (128) — С. 115-119

6. Кабжанова А.М. «Воздействие изменения климата на распространение

бешенства животных»// Мат. Республиканской науч.-теорет. конф. «Сейфуллинские чтения –11: Молодежь и наука». – 2015. – т.1, ч.1. – С. 249-251

# НАУКИ О ЗЕМЛЕ

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ РАДИОНУКЛИДНЫЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЮГО-ВОСТОКА И ВОСТОКА МОСКОВСКОГО РЕГИОНА

*Юрий Николаевич Гончар,*

*Ген. директор, к.т.н.*

*Наталья Олеговна Гудыменко,*

*ст. эксперт ЛРИ, аспирант*

*Василий Анатольевич Гудыменко,*

*зав. ЛРИ, к.б.н.*

*ЗАО «Главный контрольно-испытательный центр питьевой воды»  
117571, Москва, проспект Вернадского, 86.*

### COMPARATIVE RADIONUCLIDE COMPOSITION OF THE GROUNDWATER OF THE SOUTH-EAST AND EAST OF THE MOSCOW REGION

*Yuri Nikolaevich Gonchar, the Director;*

*candidate of technical sciences*

*Natalia Olegovna Gudymenko,*

*the expert of the radiology laboratory; postgraduate*

*Vasily Anatolievich Gudymenko,*

*the manager of the radiology laboratory; candidate of biology*

*Closed Joint Stock Company «The main checkpoint testing centre of drinking water», 86, Vernadskogo prospectus, Moscow, 117571*

Увеличение объема использования питьевой воды требует поиска и освоения альтернативных источников водоснабжения. Для Московского региона наиболее приемлема эксплуатация запасов подземных вод. Но, в отличие от поверхностных источников, подземные воды нередко характеризуются повышенным содержанием природных альфа-излучающих радионуклидов (Ra-226, U-234, U-238, Po-210 и др.), что требует проведения радиоизотопных исследований.

The increase in the use of drinking water requires the search and development of alternative sources of water supply. For the Moscow region, the most acceptable exploitation of groundwater resources. But, unlike surface sources, groundwater is often characterized by a high content of natural alpha-emitting radionuclides (Ra-226, U-234, U-238, Po-210, etc.) that requires the radioisotope studies.

**Ключевые слова:** артезианские воды, природные альфа-излучатели, радионуклидный тип воды  
**Keywords:** artesian waters, natural alpha-emitting radionuclides radionuclide type of water

Все возрастающую роль в существовании человечества сегодня приобретает необходимость обеспечения населения чистой питьевой водой, являющейся важнейшим фактором нормального существования и здоровья человека. Усиление антропогенного воздействия на поверхностные воды (промышленное загрязнение бассейнов рек и водохранилищ), приведет к тому, что вода в них в ближайшее время не будет соответствовать санитарным требованиям. Одно из направлений в целях водоснабжения населения планеты качественной питьевой водой – все более интенсивное использование подземных, в том числе артезианских вод. Но в отличие от поверхностных, подземные воды нередко характеризуются повышенным содержанием природных альфа-излучающих радионуклидов (Ra-226, U-234, U-238, Po-210 и др.)

Особенно актуальна данная проблема для Московского региона, в котором за счет подземных

вод удовлетворяется более 93% потребности области в воде хозяйственно-питьевого назначения [Крутова В.З., 1999], при этом мощность зоны пресных вод достигает 300 м [Кравчинский Ф. И., 1999]. Несмотря на то, что современное водоснабжение г. Москвы базируется в основном на использовании поверхностных вод из водохранилищ, расширение границ столицы требует использования запасов артезианских вод на территориях Новой Москвы и Московского региона.

Естественная радиоактивность природных вод обусловлена, прежде всего, присутствием изотопов радона (222, 220), радия (226, 228, 224), урана (234, 238), К-40, реже - Po-210 и Pb-210. Техногенная радиоактивность обычно обусловлена присутствием Sr-90 и Cs-137 в поверхностных водах, и намного реже – в грунтовых.

Т.о., цель данной работы – определение радионуклидного состава артезианских вод двух районов

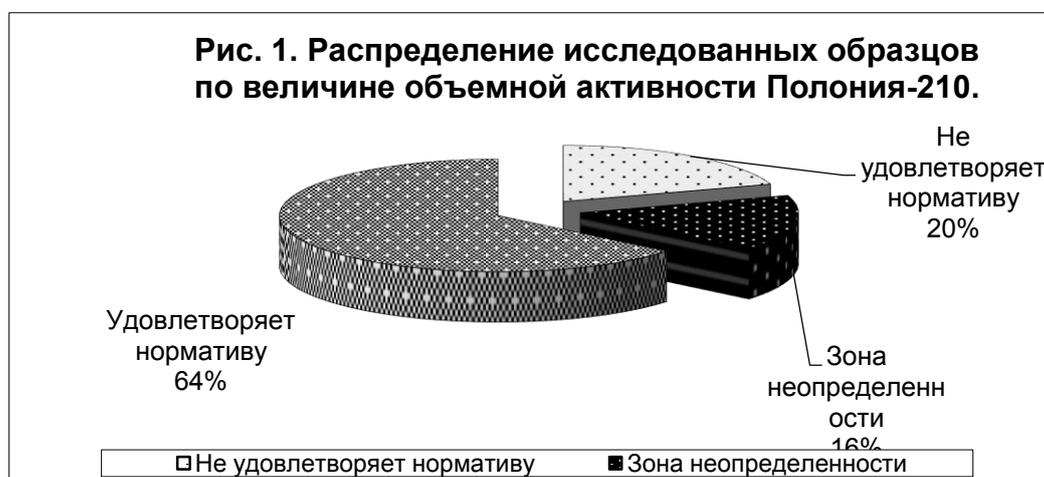
Московской области и определение типа воды по преобладающему радионуклиду.

В качестве материала использовали пробы подземных вод из 25 действующих артезианских скважин Люберецкого и 20 действующих артезианских скважин Орехово-Зуевского р-на Московской области.

Т.к. воду с повышенным содержанием радионуклидов невозможно идентифицировать по органолептическим и затруднительно по физико-химическим показателям, в работе использовали методы, основанные на полупроводниковой альфаспектрометрии (МКС-01А «Мультирад» с программным пакетом «Прогресс 5.1» и жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (СКС-07П-Б11 «Кондор» с программным пакетом «LiquidMaster2.0») с предварительным радиохимическим выделением интересующих радионуклидов по аттестованным методикам.

В работе рассмотрены пробы подземных вод с суммарной объемной альфа-активностью, превышающей 0.4 Бк/л, с максимальным ее значением 1,43 Бк/л. Максимальное значение суммарной бета-активности составило 0.63 Бк/л. Все представленные образцы потребовали проведения полного радионуклидного анализа, включающего определение Po-210, Pb-210, Ra-226,228 и U-234,238, согласно МУ 2.6.1.1981-05/ МУ 2.6.1. 2719 - 10.

По величине объемной активности Po-210 образцы вод из Люберецкого района распределились следующим образом, (см. Рис. 1): в пяти пробах (20%) достоверно превышен уровень вмешательства 0.11 Бк/л в соответствии с Приложением П-2 СанПиН 2.6.1.2523 – 09, (НРБ-99/2009). Четыре образца, (16%), находятся в зоне неопределенности (сумма объемной активности и погрешности превышает величину УВ) и 16 образцов (64%) удовлетворяют требованиям НРБ-99/2009.

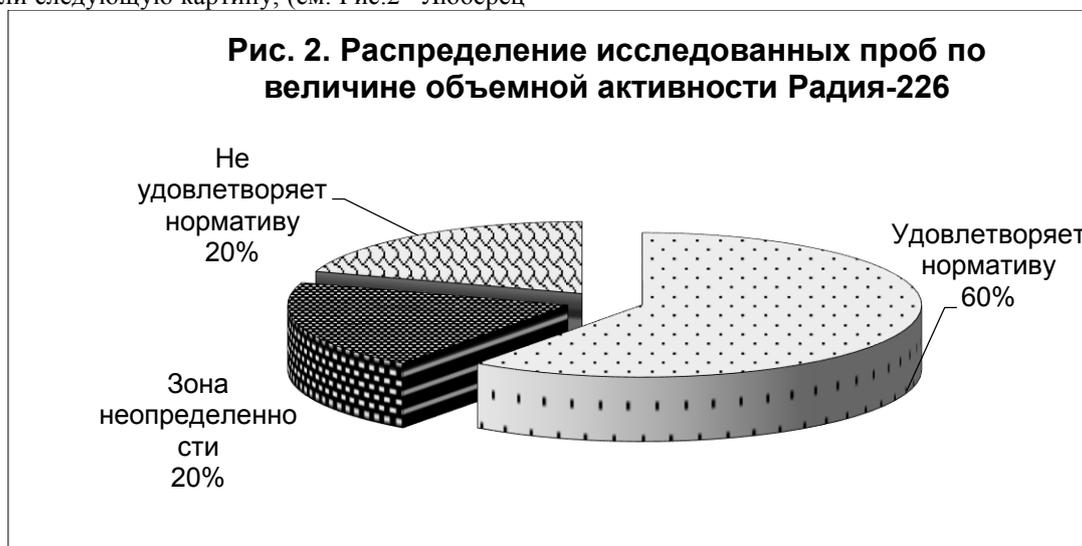


В водах Орехово-Зуевского района значимых активностей Po-210 не обнаружено (не превышают МИА в соответствии с методикой определения).

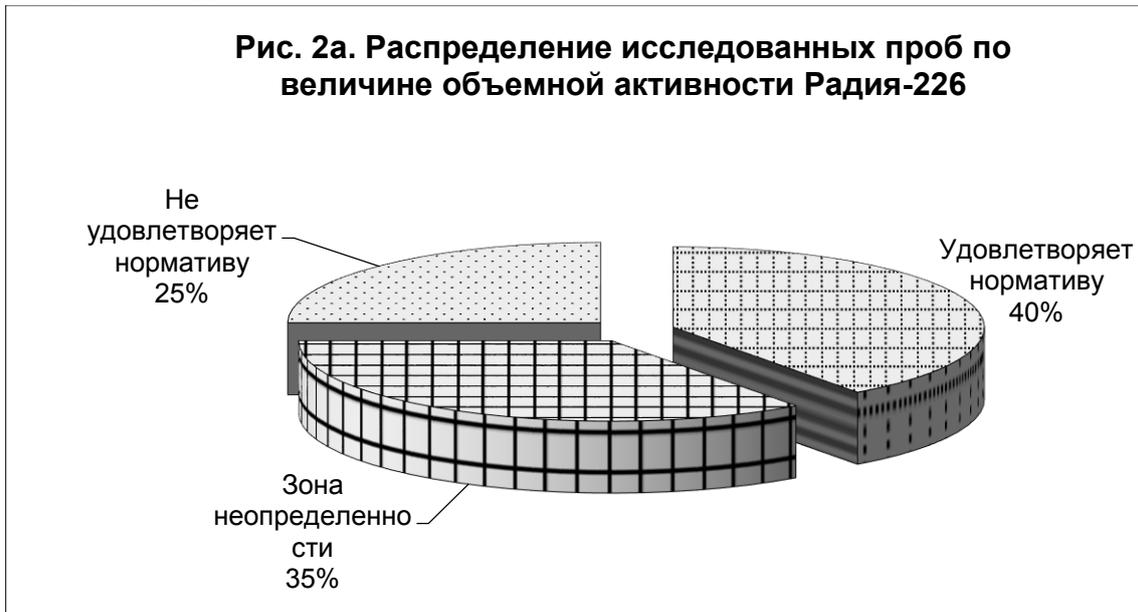
Объемная активность Pb-210 во всех исследованных пробах не превышает УВ 0.2 Бк/л. (НРБ-99/2009).

По величине объемной активности Ra-226 получили следующую картину, (см. Рис.2 –Люберец-

кий р-н, Рис.2а – Орехово-Зуевский р-н соответственно): в пяти пробах (20%) Люберецкого р-на и пяти пробах (25%) Орехово-Зуевский р-на достоверно превышен УВ 0.49 Бк/л (НРБ-99/2009). пять образцов (20%) Люберецкого р-на и семь (35%) Орехово-Зуевского р-на находятся в зоне неопределенности (см. выше).

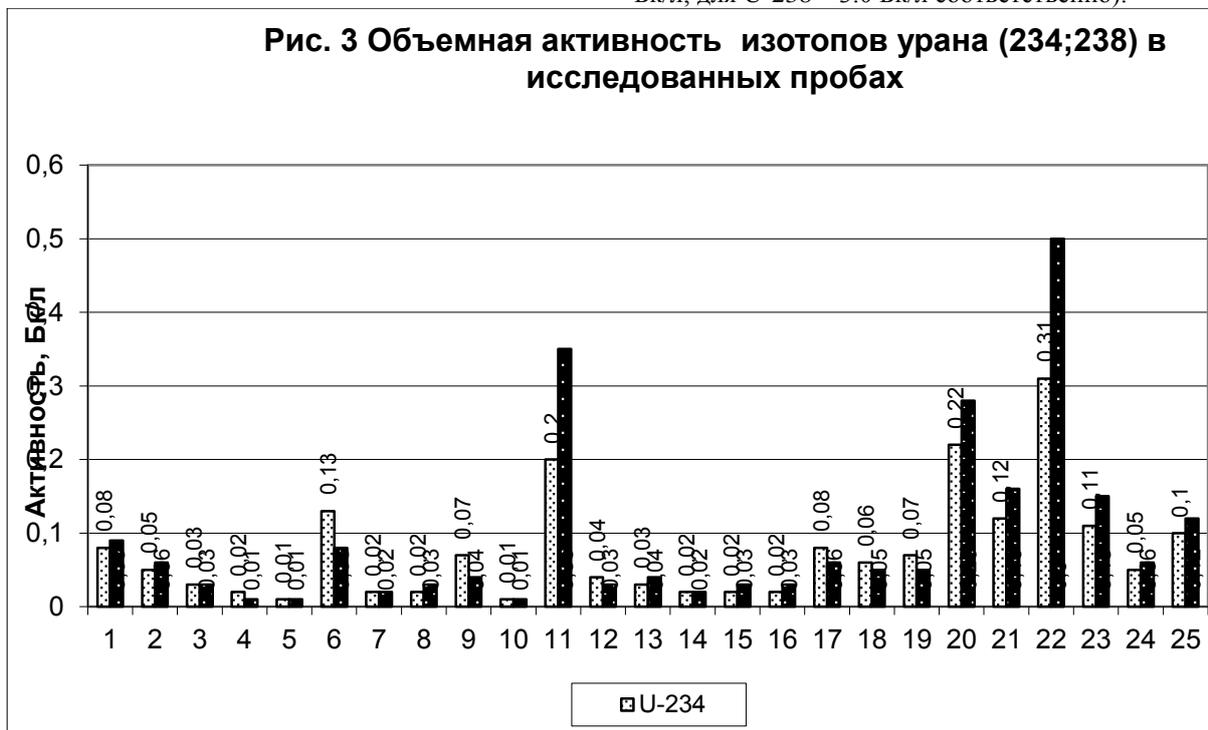


Пятнадцать образцов (60%) Люберецкого р-на и восемь (40%) Орехово-Зуевского р-на удовлетворяют требованиям НРБ-99/2009 по величине объемной активности Ra-226.



Объемная активность Ra-228 во всех исследованных пробах не превышает УВ 0.2 Бк/л (НРБ-99/2009).

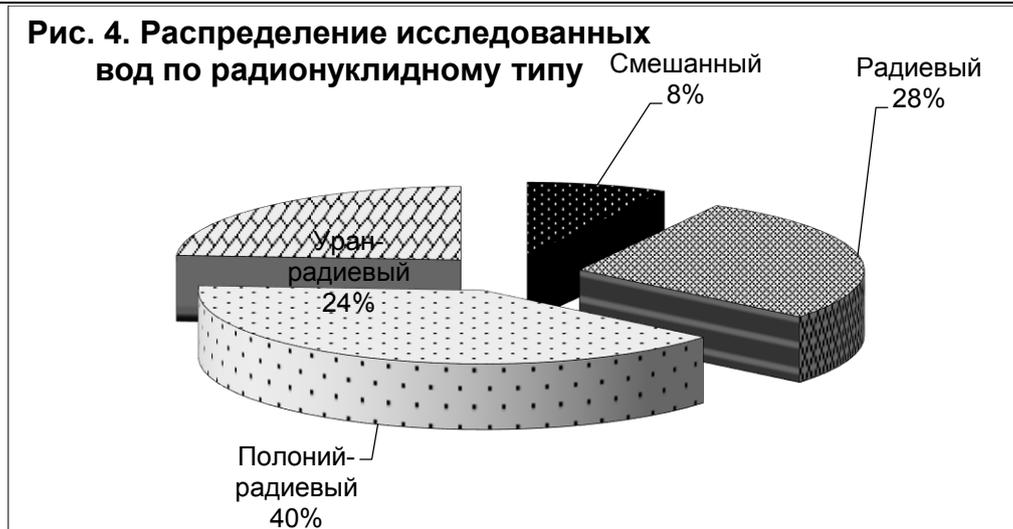
Превышение УВ изотопов урана (234,238) в образцах вод Люберецкого р-на (см. Рис.3) в соответствии с (НРБ-99/2009) не отмечено ни в одной из исследованных проб; (УВ для U-234 составляет 2.8 Бк/л; для U-238 – 3.0 Бк/л соответственно).



Что касается вод Орехово-Зуевского р-на, то максимальная величина активности U-234 составила 0,034 Бк/л, а U-238 – 0,031 Бк/л соответственно

В соответствии с работами лаборатории изотопных методов анализа ФГУП ВИМС, по радионуклидному составу природные воды можно разделить на пять основных типов: урановый, уран-радиевый, радиевый, полоний-радиевый и смешанный, в котором присутствуют все указанные изотопы.

**Рис. 4. Распределение исследованных вод по радионуклидному типу**



Исследованные образцы вод Люберецкого р-на по радионуклидному составу распределились следующим образом: 7 проб – радиевый тип (28%); 10 проб – полоний-радиевый тип (40%); 6 проб – уран-радиевый тип (24%) и 2 пробы смешанного типа (см. Рис. 4.), при этом все образцы вод Орехово-Зуевского р-на относятся исключительно к радиевому типу.

Т.о., основной вклад в суммарную альфа-активность исследованных проб артезианских вод восточных и юго-восточных районов Московского региона вносит изотоп радия-226.

#### Список использованных источников:

1. Бахур А.Е. Радиоактивность природных вод. АНРИ, № 2 (8), 1996/97, с. 32-39.
2. Кравчинский Ф.И. Минерализованные подземные воды в Московской области. Геологический вестник центральных районов России, №4, 1999(9).
3. Крутова В.З. Природные ресурсы Московской области и их состояние. Геологический вестник центральных районов России, №4, 1999(9).
4. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. Московский университет, 2000.

## THE ANALYSIS OF THE CORRELATION BETWEEN CHANGES IN THE IONOSPHERE AND STRONG EARTHQUAKES

*Alexandra Denisenko, Zuohan Zeng*

*School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*

**ABSTRACT:** We are taking into account the existence of correlational changes in the ionosphere before strong earthquakes triggered by geomagnetic storms. The ionospheric anomalies usually happen in D-layer, E-layer and F-layer. They may be observed from 1 to 10 days prior to the earthquake and stay until 1 to 2 days after the earthquake. Comparatively the ionospheric precursors, the geomagnetic indices Dst, Kp and AE-indexes have been selected for pre-earthquake disturbed states. We have considered four strong earthquakes that occurred in Papua New Guinea and Indonesia and geomagnetic storms that were recorded during March 2018.

**Keywords:** Ionospheric perturbations, earthquake, geomagnetic disturbances, geomagnetic storm, short-term precursor.

### 1. Introduction

In the present study we are taking into account the existence of correlational changes in the ionosphere before strong earthquakes triggered by geomagnetic storms. The ionospheric anomalies usually happen in D-layer, E-layer and F-layer. They may be observed from 1 to 10 days prior to the earthquake and stay until 1 to 2 days after the earthquake. Comparatively the ionospheric precursors, the geomagnetic indices Dst, Kp and AE have been selected for pre-earthquake disturbed states from other anomalies correlated to the geomagnetic activities, as well as the total electron content (TEC) and F<sub>2</sub>-peak density (N<sub>m</sub>F<sub>2</sub>). The precursor appeared as an increase in TEC and N<sub>m</sub>F<sub>2</sub> from six

days to ten hours before the earthquake. As well the Total Electron Content (TEC) is used to obtain the TEC changes in the geomagnetic storms of the latest solar activity cycle. Obtained data showed that there are perturbations in the TEC variations before strong earthquakes; these could be viewed as precursors to strong earthquakes. In general, the short-term behaviour of TEC shows clear positive and negative phases, a negative phase is observed during winter. There is a strong correlation between geomagnetic storms and ionospheric perturbations. The objective of this paper is to present a statistical analysis of the correlation between changes in the ionosphere and strong earthquakes. For this purpose we studied the ionospheric effects of the preparation processes during earthquakes M ≥ 6. We

took into account geomagnetic storms that occurred during March 2018 and connected to them to four strong earthquakes that occurred in Papua New Guinea and Indonesia. There was anomalous behavior in the ionosphere before the earthquakes occurred. Precursory activity had been observed for the two strong earthquakes in Papua New Guinea and these provide evidence about the existence of ionospheric perturbations before strong earthquakes. In the case of the three earthquakes ( $M > 6$ , with depths of less than 50 km) they clearly displayed precursor features in the ionosphere that depended on local time and latitude. With regards to the earthquake that occurred deeper it didn't show obvious variations.

Previous studies on earthquake prediction over the past few years have highlighted the existence of many earthquake precursors in the lithosphere, atmosphere and ionosphere. Therefore, there are perturbations generated from a few days to a few hours before earthquakes occur in the geomagnetic field. Nowadays, the main task of scientists is to describe the nature and behaviour of complex earthquake precursors. We are considering the precursors as phenomena which would allow for the solution of three forecasting problems: finding the place, strength and time of a seismic event. The purpose of this research is the estimation and definition of the parameters expected in strong earthquakes in short-term prediction.

This paper deals with ionospheric anomalies associated with strong earthquakes. As we know that numerous geophysical parameters are associated with strong earthquakes. Monitoring these parameters is one of the research tasks with a purpose to reduce the effects of expected hazards. Changes before a strong earthquake may have different physical effects on the lithosphere, atmosphere and ionosphere. These variations before the strong earthquakes are considered as earthquake precursors. The perturbations could be manifested in the form of negative or positive deviations from an undisturbed level. The ionosphere perturbation takes place in all heights of the ionosphere up to the magnetosphere [Pulinets, S.A. and Boyarchuk, K.A., 2004] and leads to height range changes.

Many scientists believe that there is a strong relationship between geomagnetic storms and ionospheric perturbations. Known as the "background" level of geomagnetic activity ( $K_p < 4$ ) it influences the TEC behavior [Jodogne and Stankov, 2002]. There is geomagnetic forcing during storms. The ionospheric storms go through an initial "positive" phase, at middle latitudes, when the electron density and the electron content are greater than the normal (median) values, followed by Table 1.

List of the earthquakes aimed for the data analysis

	Year	Month	Day	Hour	Minutes	lat.	lon.	Dep (km)	M
Papua New Guinea	2018	3	24	11	23	5.496°S	151.497°E	33	6,3
Indonesia	2018	3	25	20	14	6.655°S	129.866°E	171,5	6,4
Papua New Guinea	2018	3	26	9	51	5.462°S	151.396°E	40	6,6
Papua New Guinea	2018	3	29	21	25	5.532°S	151.500°E	35	6,9

In order to detect anomalies it is necessary to identify the normal and natural phase of the phenomenon. Using recorded geomagnetic and ionospheric data we

the main "negative" phase when the previously mentioned quantities are reduced below their normal prevent values [Araujo-Pradere et al., 2006]. Nevertheless, there are differences from storm to storm, and certain storm characteristics can significantly vary depending on latitude, season, local time, etc. [Akasofu and Chapman, 1972]. Each storm has its own individual characteristics.

The current investigation is dedicated to the study of disturbances in the total electron content (TEC) of the ionosphere during the preparation process of strong seismic events (earthquakes) [Stankov, S.M., Warnant, R., 2009]. The analysis of the correlation between changes in ionosphere and strong earthquakes and the estimation of the parameters of expected strong earthquakes would be studied in short-term prediction.

## 2. Data and methods

The proposed methods in this study are presented in four sections. A number of steps are required, in order to establish a reliable methodology (including features of earthquakes disturbances) for the short-term prediction of earthquakes.

*The first step* is to find regular features of precursor disturbances. In most cases, strong earthquakes ( $M > 6$ , with depths of less than 50 km) seem to show precursor features in the ionosphere that depend on local time and latitude. It seems that earthquakes that occur deeper do not show obvious variations.

*The second step* is to collect the following observational data: the concentration of electrons in the ionosphere, the Dst-index indicates the magnetic storms; the K-index quantifies disturbances in the horizontal component of the magnetic field, the A-index, and the Dst-index that is disturbance storm time. The geomagnetic data for the investigation is available at the Dourbes Geophysics Centre. The geomagnetic activity characterization is based on evaluation of the geomagnetic disturbances with two major types of indices in use – the K and Dst. We also will collect the critical frequency ( $f_0F_2$ ) measurements, peak density ( $N_mF_2$ ), Total Electron Content (TEC) and slab thickness. We are also studying this EQ using ground-based data  $N_mF_2$  and TEC in addition to satellite data.

*The third step* is to determine the mechanism of the earthquake-related ionosphere disturbance. In general, the TEC behaviour during extreme events is similar to the one during first-class events. We suppose that the positive phase is less pronounced and the negative phase should start immediately after the storm onset.

*The fourth step* is to find a feature that can be used to predict earthquakes, a common feature that appears before each earthquake.

have analyzed earthquake precursors to observe the normal deviations. The appropriate time showing the normal behavior could be considered to be about 30

days before the event. This time is long enough to analyze regular and irregular perturbations.

For the purpose of this study we took into account geomagnetic storms that occurred during March 2018. Four earthquakes occurred during this time; the first event took place on March 24, 2018 with a magnitude of 6.3 in Papua New Guinea, the second event took place on March 25, 2018 with magnitude of 6.4 in Indonesia and the third event took place on March 26, 2018 with magnitude of 6.6 in Papua New Guinea, the fourth event took place on March 29, 2018 with magnitude of 6.9 in Papua New Guinea (see Table 1).

Vertical TEC data for this study has come from the CODE (Centre for Orbit Determination in Europe) global ionosphere maps (GIM) generated from IGS (International GNSS Service) measurements. Geomagnetic data has been collected from Geomagnetic Data Service such as Dst- index, AE-index, Kp-index in real time [Stankov, S.M., 2009].

The storm-time (ST) begins with the storm onset. The storm onset is relatively easy to determine for storms with sudden storm commencement (SSC), however, there are many storms with gradual commencement or storms that occur during the recovery phase of

another storm. Here, for the SSC storms, the onset is set at the moment of the Dst peak and, for the non-SSC storms, at the moment just before a persistent decrease in Dst. In all cases the Dst minimum should be reached within 36 hours. If a period of increased geomagnetic activity shows multiple Dst minima, we assign these as two separate storm events provided that the two minima are separated by at least 24 hours [Stankov, S.M. and P.M. Mumhtarov, 2001].

The selected storms could be classified according to their intensity using the standard nomenclature: Class II (“moderate”, Dst minimum between -100 and -50 nT) and Class I (“intense”, Dst minimum -100 nT). Also, we describe the “extreme” storm class, Class X (Dst minimum -200 nT), which is in fact a sub-class of Class I. The ionospheric response to geomagnetic storms depends heavily on the season [Stankov, S.M., Stegen, K., Warnant, R., 2010].

### 3. Observational results

A major earthquake registered by the USGS as 6.3 hit 148 km east of Kimbe, Papua New Guinea at 11:23 UTC on March 24, 2018. The depth was 33 km. The epicenter of the earthquake of M 6.3 is shown in Fig.1.

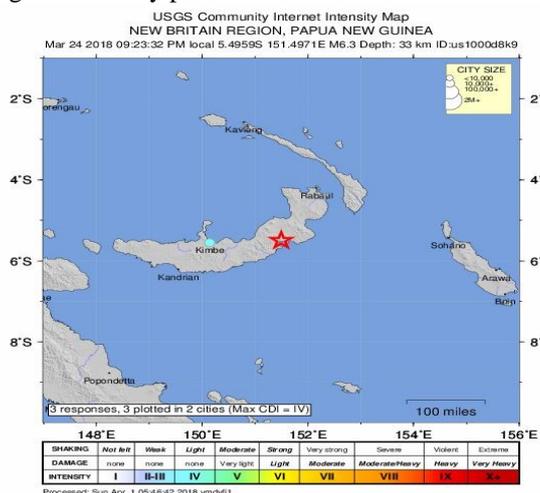


Fig.1. Intensity map of the earthquake on March 24, 2018 in Papua New Guinea.

The Australia-Pacific plate boundary is greater than 4000 km in length in its northern margin stretching west from the Sunda trench to the Solomon Islands in the east. The eastern section is over 2,300 km in length stretching from north eastern Australia to the east coast of Papua New Guinea.

The Australia and Pacific plates merge together along the South Solomon trench at the rate of roughly 95 mm per year. Seismicity along the Solomon trench

is related to subduction tectonics and massive earthquakes are frequent. The western end of the Australia-Pacific plate boundary is the most intricate section of the entire boundary, running from Eastern New Guinea to Indonesia.

Another strong earthquake registered by the USGS as 6.4 hit 241 km North-West of Saumlaki, Indonesia at 20:14 UTC on March 25, 2018. The depth was 169 km. The epicenter of the earthquake of M 6.4 is shown in Fig.2.

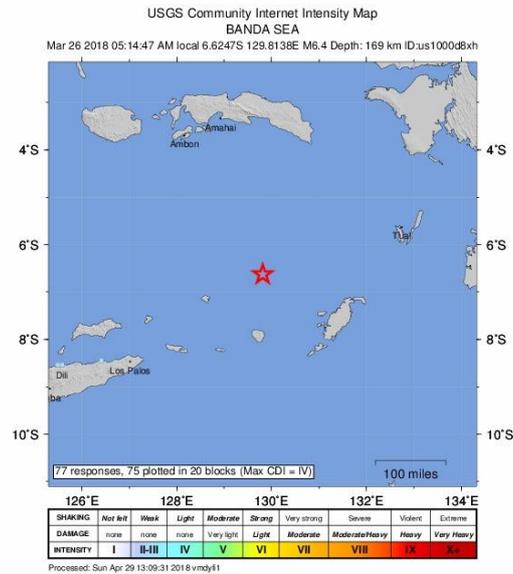


Fig.2. Intensity map of the earthquake on March 25, 2018 in Indonesia.

The third earthquake registered by the USGS as 6.6 hit 139 km East of Kimbe, Papua New Guinea at 09:51 UTC on March 26, 2018. The depth was 40 km. The fourth earthquake recorded by the USGS as 6.9 hit 150 km East of Kimbe, Papua New Guinea at 21:25 UTC on March 29, 2018. The depth was 35 km.

#### 4. Discussion

##### 4.1 Analysis of the correlation between ionospheric perturbations and strong earthquakes

We are taking into consideration four earthquakes that occurred during March, 2018. The first earthquake happened on March 24 at 11:23 UTC with M6.3, the second earthquake occurred on March 25 at 20:14 UTC with M6.4 and the third earthquake took place on March 26 at 09:51 UTC with M6.6, the fourth earthquake took place on March 29 at 21:25 UTC with a magnitude of 6.9 in Papua New Guinea.

The geomagnetic activity during the period between March 19 and March 22 was quiet, except for the period between March 22 and March 26. Some anomalies were observed on 23-24 March (20:00-02:00 UTC), on 25-26 March (22:00-01:00 UTC) and on 26 March (20:00-23:00 UTC).

The recorded geomagnetic disturbances can be qualified as a substorm (the Dst index did not exceed  $-50$ ) started on March 22 and all ionospheric stations from the region demonstrated the negative disturbance of the critical frequency. The changes in ionosphere were observed 2 days before the first earthquake. Thus anomalies in geomagnetic activity were considered as precursors of this seismic event. During the storm onset phase, the Dst-index decreased to minimum (negative) value. The Dst-index fell below  $-50$ nT (Class II-“moderate”). The corresponding data is shown in the Fig.5.

The Kp-index indicated a magnetic disturbance. The changes in the magnetic field started on March 22 at 21:00 UTC and on March 23 at 09:00 UTC, they were observed during these four earthquakes. Fig.3 shows the variation of Kp-index during these seismic events. The Kp-index had an active phase of more than

10 hours before the first earthquake. In response to this, the Kp-index was between 4 and 5. The Kp-index was moderate on March 24, with a value between 3 and 4. Therefore, it had the active phase with value between 4 and 5 on March 25 and March 26, it became ‘moderate’ on March 27. Before the earthquakes the geomagnetic field was active with a value of Dst  $[-32; -50]$ nT during March 18 and March 19 correspondingly.

In this investigation we are analyzing the ionospheric effects of a strong earthquake, before the earthquake AE-index increases, which is an indicator of magnetospheric substorm. The AE-index and the Dst-index are shown in the Fig.6. Dst-index was in decline since March 18 and it reached the peak at  $-50$  nT in the evening at 22:00 UTC. Two days before the first earthquake occurred there were some changes in the AE-index; they started about 19:00 UTC in the evening on March, 22, and ended of about 09:00 UTC on March, 26. These changes were observed during three strong earthquakes. The perturbations in the AE-index reached the maximum value on March 23 at 21:00 UTC  $[800]$ nT, on March 25 from 03:00 to 07:00  $[800]$ nT and it had some perturbations until March 27 in a range  $[-300; -150]$ nT.

Thus, exemplary results of K-index and AE-index operational production during recent minor geomagnetic events increased the geomagnetic activity. These events were analyzed as phenomena with magnetic storms. It could be assumed that the magnitude of these effects largely depended on the state of a continually varying ionosphere. These storms were quite exceptional in exhibiting a record increase in TEC (Fig.4), but not a particularly large event in terms perturbations of  $f_2F_2$ . This event therefore acquired the name “TEC storm.” Fig.6 clearly indicates the existence of the short-period variations within the ionosphere in the time interval preceding the earthquake.

From the relative TEC disturbances maps description and analysis provided above, one of them can be marked out as common pre-earthquake TEC variations features in all considered cases: TEC anomalies were

observed two days before the first event. The integration of earthquakes parameters retrieved from different precursors indicated that the seismo-generated zonal

geomagnetic field does not act alone. Thus, it is important to create a comprehensive database to describe the nature and behaviour of complex earthquake precursors.

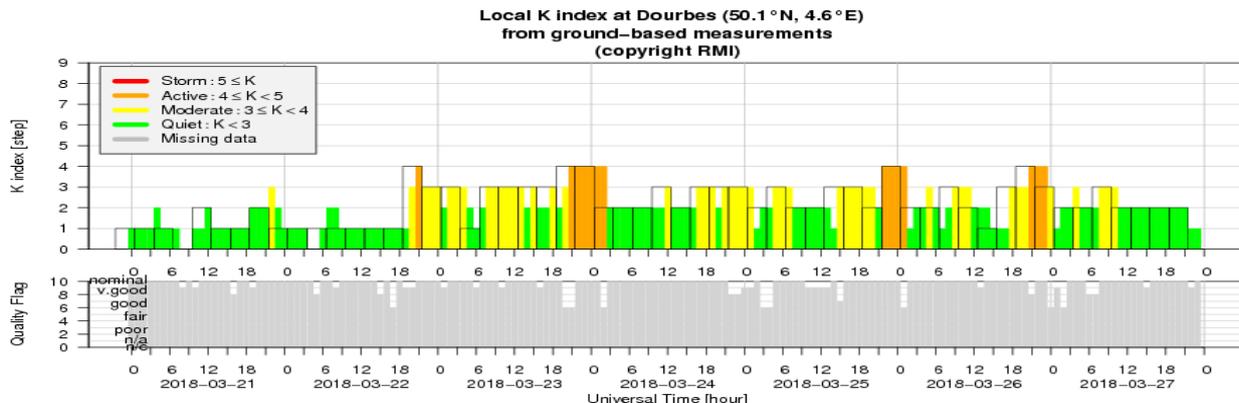


Fig.3. Geomagnetic K-indices, estimated in real time during March 2018.

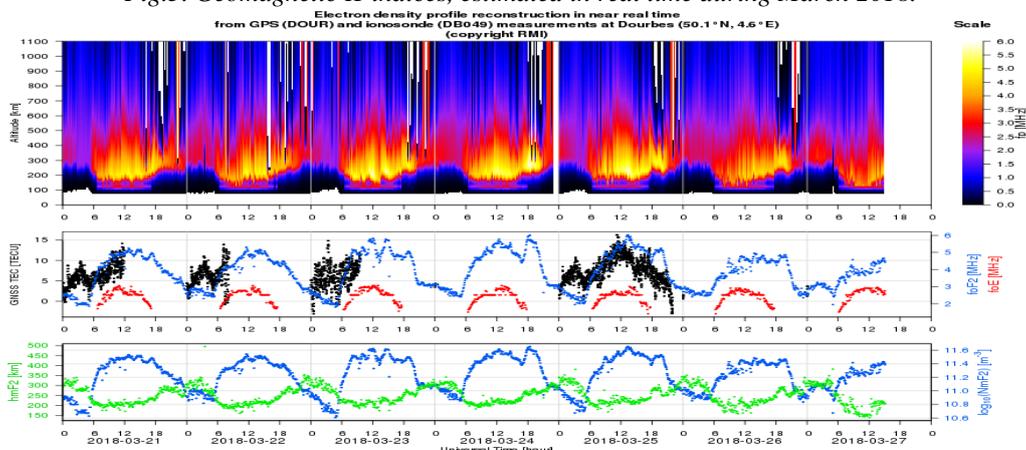


Fig.4. Electron density profile reconstruction in real time, a-Plasma frequency; b-Total Electron Content (TEC), critical frequencies- $f_oF_2$  (F2 layer),  $f_oE$  (E layer); Altitude of peak electron density ( $h_mF_2$ ).

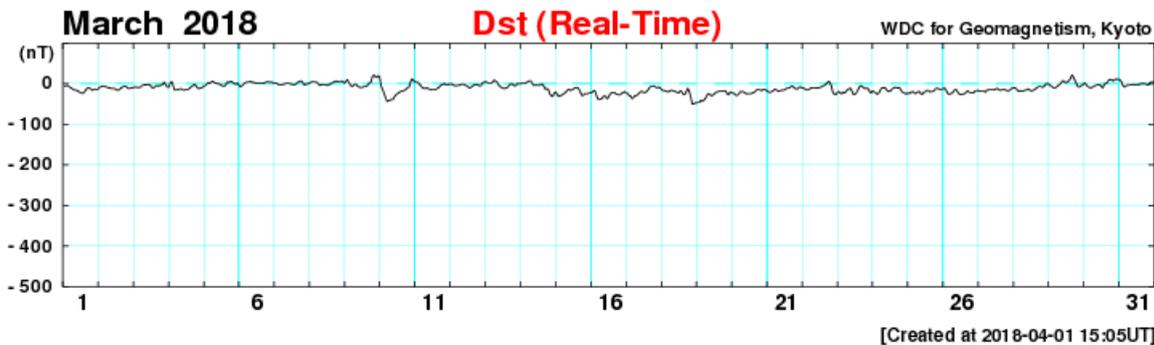


Fig.5. Distribution of  $D_{st}$ -index. WDC for Geomagnetism, Kyoto Hourly Equatorial  $D_{st}$ -Values (REAL-TIME).

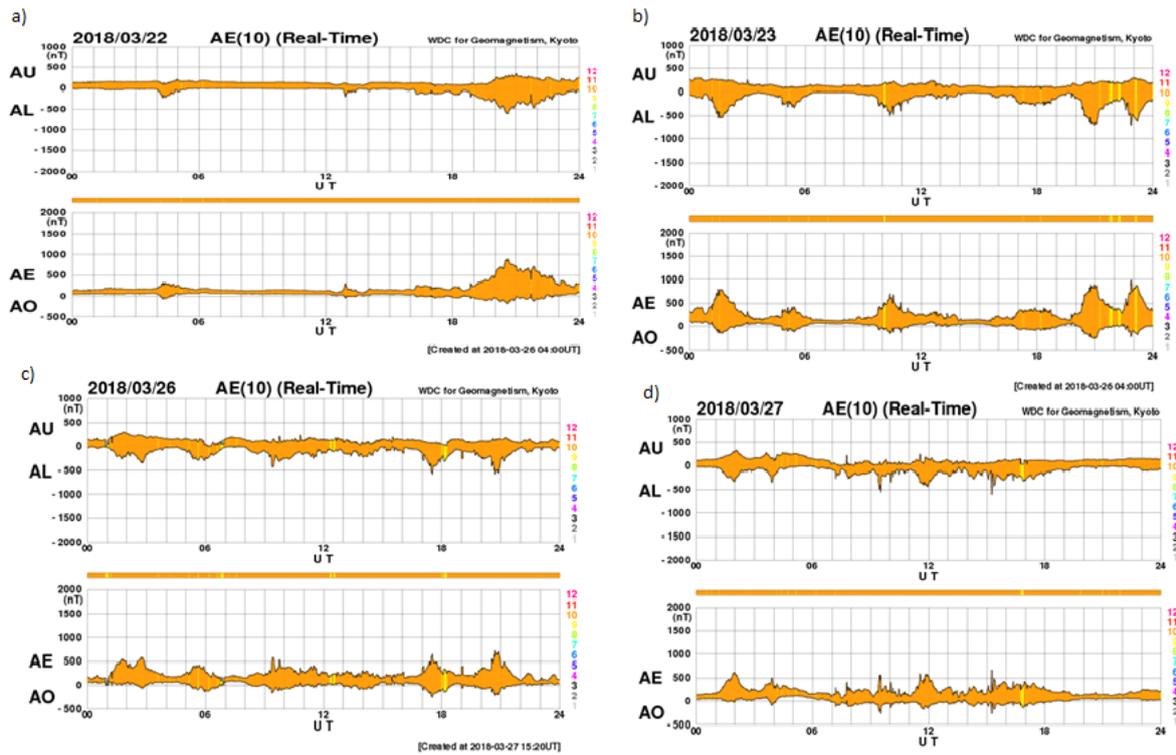


Fig.6. AE-indexes distribution, a) the perturbations occurred on March 22, 2017; b) the perturbations occurred on March 23, 2017; c) the perturbations occurred on March 26, 2017; d) the perturbations occurred on March 27, 2017.

**4.2 Analysis perturbations in real-time ionograms before strong earthquakes**

The Fig. 7 (a-b) presents the real-time autoscaled ionograms on March 24, 2018 from 5:40 UT to 22:15 UT. The ionograms don't show much activity until 09:25 UT (Fig.7a), when we observed the generation of several ionospheric disturbances two hours before the event (the strong earthquake that occurred on March 24,

2018 at 11:23 UTC in Papua New Guinea). There were strong perturbations in the ionosphere 7 minutes before the earthquake (Fig.7b). The perturbations in the ionosphere weren't observed until nine hours after the event. Thus, it's clear that there is correlation propagation of ionospheric perturbations associated with the earthquake.

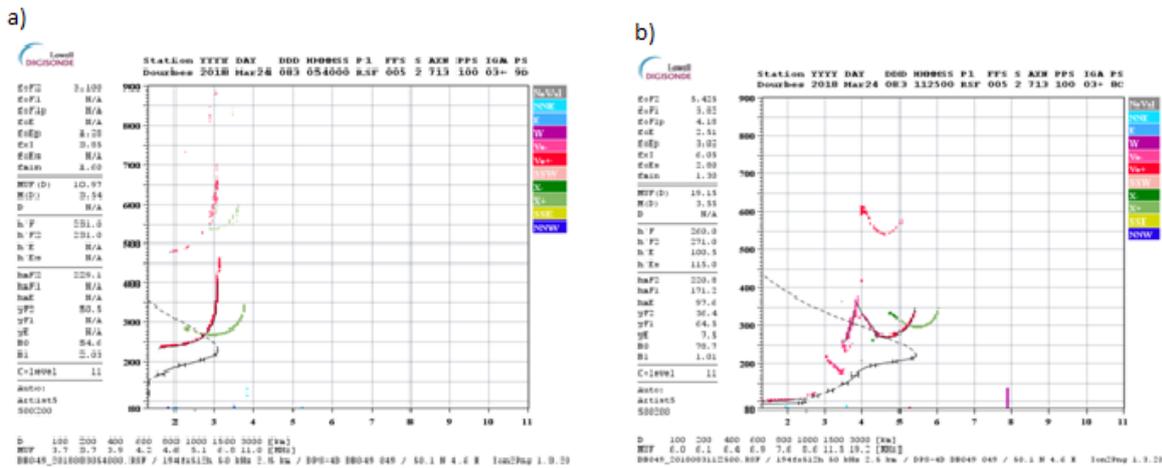


Fig.7. Real-time autoscaled ionograms: a) on March 24, 2018 at 05:40; b) on March 24, 2018 at 11:25.

The Fig. 8 presents the real-time autoscaled ionograms on March 25, 2018 from 05:40 UT to 20:15 UT. The ionograms don't show activity during the observation period because the earthquake wasn't shallow (Fig.8); the depth of the event was 171.5 km. The strong

earthquake occurred on March 25, 2018 at 20:14 UTC in Indonesia. In this case we couldn't find any correlation between ionospheric perturbations and the earthquake.

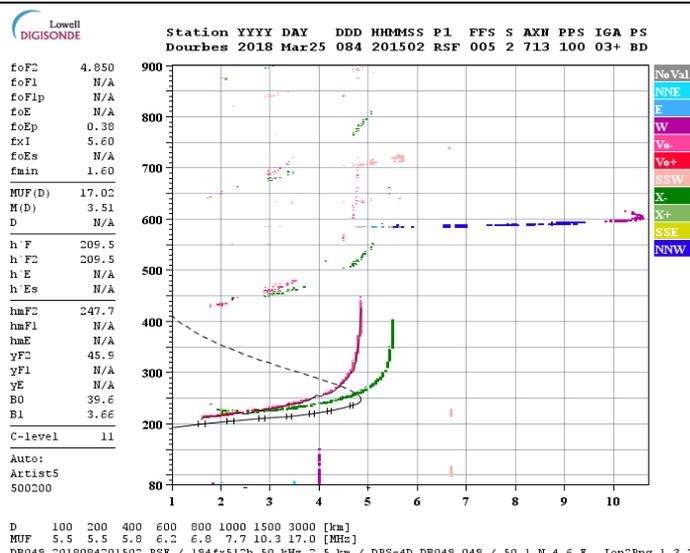


Fig.8. Real-time autoscaled ionograms on March 25, 2018 at 20:15.

The Fig. 9 (a-b) presents the real-time autoscaled ionograms on March 26, 2018 from 08:10 UT to 09:50 UT. The ionograms don't show much activity until 08:30 UT (Fig.9a), when we observed the generation of several ionospheric disturbances one hour before the event. The strong earthquake occurred on March 26,

2018 at 09:51 UTC in Papua New Guinea. There were strong perturbations in ionosphere 50 minutes before the earthquake (Fig.9b). As shown in this section there is correlation between ionospheric perturbations and the earthquake.

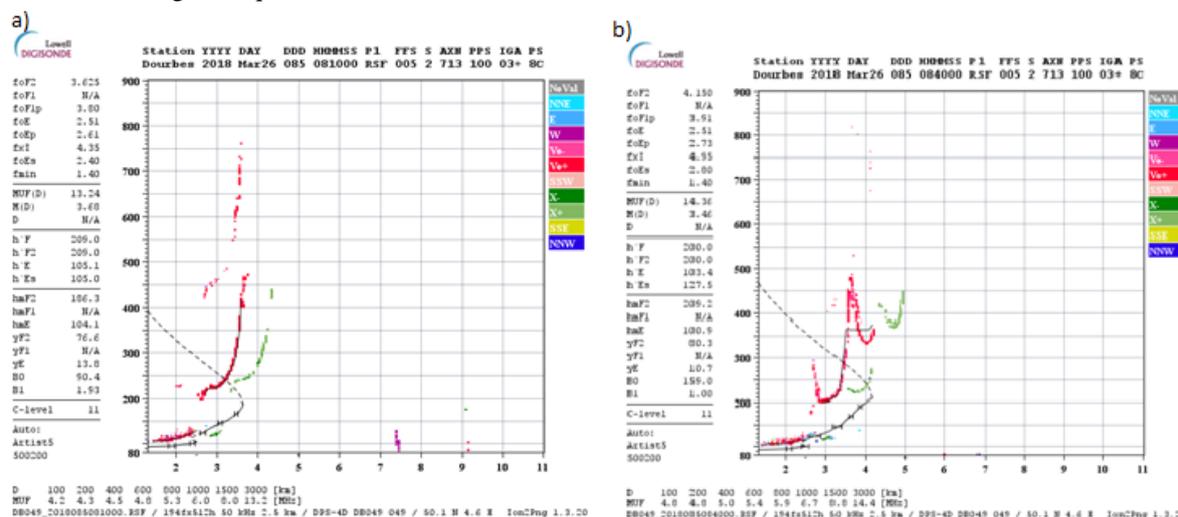


Fig.9. Real-time autoscaled ionograms: a) on March 26, 2018 at 08:10; b) on March 26, 2018 at 08:40.

**Conclusion**

For better estimation of earthquake parameters we assume that the earthquake parameters using any single precursor is associated with some uncertainties. Therefore, this study is concerned with the incorporation of different parameters of strong earthquakes.

This article analysed the strong earthquakes during March, 2018, here we found anomalous behavior of the ionosphere before the earthquakes. Precursory activity had been observed for the two strong earthquakes in Papa New Guinea and these provide evidence about the existence of ionospheric perturbations before strong earthquakes.

The hourly data from March 22, 2018 to March 29, 2018 was analysed in the present article. Regular features were observed in the ionosphere during this pe-

riod. So far we have talked about the large-scale irregularities appearing in the ionosphere within the interval period of 1–6 days before the earthquakes. The ionospheric precursors within the interval 2 days before the seismic shock were registered for earthquakes with a magnitude more than 6. We can assume the magnitude of 6 as a threshold of ionosphere sensitivity for earthquake preparation.

The geomagnetic disturbances were observed on 23-24 March (20:00-02:00 UCT), on 25-26 March (22:00-01:00 UTC) and on 26 March (20:00-23:00 UTC). The geomagnetic substorm started on March 22 with the negative disturbance of the critical frequency. The changes in ionosphere were observed 2 days before the first earthquake. Subsequently, the geomagnetic activities were classified as Class II with means 'moderate' with the Dst-index – 50nT. The changes in the

magnetic field were observed in the variation of Kp-index, Dst-index and AE-index. We assume that there is a correlation between changes in the ionosphere and the preparation process of the strong earthquake triggered by the geomagnetic storms.

Therefore, we can consider them as precursor disturbances. In the case of the three earthquakes ( $M > 6$ , with depths of less than 50 km) they clearly displayed precursor features in the ionosphere that depended on local time and latitude. With regards to the earthquake that occurred deeper it didn't show obvious variations. The real-time ionograms were analysed to find the correlation between ionospheric perturbations and strong earthquakes. As previously mentioned there are regular features in the ionosphere before strong earthquakes. The integration of earthquakes parameters retrieved from different precursors indicated that the seismo-generated zonal geomagnetic field does not act alone. Thus, it is important to create a comprehensive database to describe the nature and behaviour of complex earthquake precursors.

Understanding the nature of earthquake precursors could contribute to earthquake hazard reduction. We believe that the present study will help to describe the nature and behaviour of complex earthquake precursors, because it is important to promptly and reliably determine the location, intensity and time of the expected earthquake, for the purpose of real-time prediction of seismic hazards. Thus, to control or reduce the occurring earthquake, it is necessary to develop effective methods of geomonitoring of complex precursors such as recording, processing and the analysis of observational data expected in strong earthquakes for the preparation process for the selected focal area, the creation of models describing the mechanisms of earthquake precursors. It could help to develop the technology for rapid evaluation of seismic hazards.

*Acknowledgements.* This research was accomplished at the China University of Geosciences in Wuhan. I would like to thank the Silk Road Institute and my supervisor for the given opportunity to finish this current research. The data was taken from the Dourbes Geophysics Centre (geomagnetic field data, critical frequency ( $f_0F_2$ ) measurements, peak density ( $N_mF_2$ ), Total Electron Content (TEC) and global ionosphere map data) and the USGS.

## References

1. Akasofu, S.-I., Chapman, S. Solar-Terrestrial Physics. Oxford University Press, Oxford, p. 901, 1972.
2. Araulo-Pradere, E.A., Fuller-Rowell, T.J., Spencer, P.S.J. Consistent features of TEC changes during ionospheric storms. J. Atm. Sol.-Terr. Phys. 68 (16), 1834–1842, doi:10.1016/j.jastp.2006.06.004, 2006.
3. Jodogne, J.C., Stankov, S.M. Ionosphere–plasma response to geomagnetic storms studied with the RMI-Dourbes comprehensive database. Ann. Geophys. 45 (5), 629–647, 2002.
4. Kim, V.P., Khegel, V.V., and Illich-Svitych, P.V., On the possible formation of the layer of metal ions in the nighttime midlatitude ionospheric E region before strong earthquakes, Geomagn. Aeron., 1993, vol. 33, no. 5, pp. 114–119.
5. Kim, V.P. and Hegal, V.V., A possible presage of strong earthquakes in the night\_time mid\_latitude F2 region ionosphere, in Atmospheric and Ionospheric Electromagnetic Phenomena Associated with Earthquakes, Hayakawa, M., Ed., Tokyo: Terra Sci. Publ., 1999, pp. 619–627.
6. Klimenko, M.V., Klimenko, V.V., Zakharenlova, I.E., Pulinets, S.A., ZHAO, B., and TSIDILINA, M.N. Formation mechanism of great positive TEC disturbances prior to Wenchuan earthquake on may 12, 2008, Adv. Space Res., 2011a, vol. 48, no. 3, pp. 488–499.
7. Namagaladze, A.A., Klimenko, M.V., Klimenko, V.V., and Zakharenlova, I.E., Physical mechanism and mathematical modeling of earthquake ionospheric precursors registered in total electron content, Geomagn. Aeron., 2009, vol. 49, pp. 252–262.
8. Pulinets, S.A. and Boyarchuck, K.A., Ionospheric precursors of earthquakes, Berlin: Springer, 2004.
9. Rhoades, D.A., Muller, C., Buxtton, K., Gerstenderger, M., GNS, Science Consultancy Report, April 2015.
10. Stankov, S.M., Jakowski, N., Tsybulya, K., Wilken, V. Monitoring the generation and propagation of ionospheric disturbances and effects on GNSS positioning. Radio Sci. 41, RS6S09, 2006.

---

## О СМЕНЕ ИСТОРИЧЕСКИХ ЭПОХ, ПРЕЕМСТВЕННОСТИ РАЗВИТИЯ И СТИЛЕ ОРГАНИЗАЦИИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛАУРЕАТА ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПРЕМИИ РФ Е.Д.НИКИТИНА НА ПРИМЕРЕ РАБОТЫ ОТДЕЛА ПРИРОДНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ И ПОЧВООБРАЗОВАНИЕ СЕКТОРА КОСМИЧЕСКОЕ ЗЕМЛЕВЕДЕНИЕ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ МЗ МГУ ИМ. М.В.ЛОМОНОСОВА.

---

*Сабодина Е. П.,*

*к.ф.н., научный сотрудник МЗ МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва; Мельников Ю. С. инженер МЗ МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва.*

**АННОТАЦИЯ:** в работе проанализированы диалектические аспекты исторического развития на примере истории МЗ МГУ им. М.В.Ломоносова и вклада работы Музея в развитие почвоведения. Показаны

базовые теоретические положения создателей МЗ МГУ Ю.К.Ефремова, Г.В.Добровольского, Е.Д.Никитина в их связи с принципами российской цивилизации и в их сопоставлении с положениями сообществ, ориентированных на рыночные приоритеты.

**Ключевые слова:** фундаментальное почвоведение, учение об экологических функциях почв, Красная книга почв, принципы российской цивилизации.

**ABSTRACT:** the paper analyzes the dialectical aspects of historical development on the example of the history of the Moscow state University. M. V. Lomonosov and the contribution of the Museum to the development of soil science. Shows the basic theoretical principles of the creators of MOH, Moscow state University Yu. K. Efremov, G. V. Dobrovolskii and E. D. Nikitin in relation to the principles of the Russian civilization and their juxtaposition with the provisions of the communities, market-oriented priorities.

**Key words:** fundamental soil science, the doctrine of ecological functions of soils, the Red book of soils, the principles of Russian civilization.

**Одним из отличительных признаков великого народа служит его способность подниматься на ноги после падения. Как бы ни были тяжки его унижения, но пробьет урочный час – он соберет свои растерянные нравственные силы и воплотит их в одном или нескольких великих людях, которые и выведут его на покинутую им временно прямую историческую дорогу.**

Василий Осипович Ключевский

Диалектика исторического бытия предполагает изменение материальных и идеальных исторических объектов, которое не есть простое механическое перемещение, но которое является историческим саморазвитием, пролонгированным в историческом времени переходом на более высокие ступени организации. Историческое развитие (движение) подлежит осмыслению и его законы, при их постижении позволяют предвидеть и предвосхитить предстоящие преобразования. Когда совершается переход от этапа к этапу, то подразумевает ли этот переход полный отказ от предыдущего или существует некое ядро, которое никогда не подлежит переформатированию, и позволяет оставаться некому развивающемуся качеству? В вопросе этнического развития можно ли обнаружить такое ядро, позволяющее народу оставаться самим собой, в своем личностном бытии, что в этом ядре остается неизменным и есть ли в МЗ МГУ им. М. В. Ломоносова, микрокосмосе Великой России некая грань, переступив через которую, Музей станет оболочкой без содержания? Любая теория, фундаментальное знание разворачивается из первоначальной идеи-принципа, порождающей несколько положений, из которых разворачивается вся система. Так из понятия точки и нескольких положений Эвклида развернуто огромное полотно геометрии. Обратим наше внимание к русскому народу, с тем, что бы увидеть этническое первоначало и сопутствующие ему принципы. У истоков современной российской цивилизации и государства стоит Александр

Невский. Историк Султан Талевич Катанчиев пишет: «Необходимо было позорное иго обратить в школу исторического воспитания русского народа»[5, с.117]. Русский народ рождается в условиях тяжелейшего поражения Киевской Руси, в которых огненный вихрь страданий должен был сжечь остатки народа, говорящего на русском языке, но стал очистительным огнем закалывания русского духа. С. Т. Катанчиев продолжает: «В нем (Александре Невском) в удивительном согласии сочетались три величайшие доблести: практический, трезвый взгляд, гибкий, изобретательный и широкий ум, способный обнимать разнородные предметы и обстоятельства во всей их сложности и, проникая в будущее, намечать новые формы жизни, с соединении с несокрушимой волей и самообладанием» [5, с.117]. Зарождение народа и государства состоялось под руководством лидера, заложившего основы государственного управления на столетия вперед. Александр жертвует своим спокойствием, всеми выгодами своего положения, всеми личными интересами для Отечества, он осознает неадекватность старых способов управления, формирует новые, и, несмотря на личные страдания и унижения, добивается их установления. Какими наиболее важными идеями руководствуется Александр Невский? Рассмотрим эти идеи: 1. жертвенное служение Отечеству; 2. осторожность, умение выждать, не вступая в бой с непобедимыми на тот момент татарами; 3. четкое понимание намерений лидеров западной цивилизации как смертельной опасности, в военном, и особенно в культурном отношении для Руси, неприемлемости для русских католичества; 4. способность к философскому решению в духе Спинозы, то есть противопоставления двух природных сил в лице католического Запада и монгол друг другу и обретение свободы через познанную необходимость подчинения монголам для сохранения русского народа. Эти идеи-принципы позволили Александру Невскому быть тем, о ком сказано: «Побеждал, но был непобедим». Качества, необходимые государственному лидеру России заложил Александр Невский, а качества необходимые народным массам создавались подвижничеством Сергия Радонежского: «Устанавливается в обители общежитие. ... Повелел он твердо следовать заповеди святых отцов: ничем собственным не владеть никому, ничто своим не называть, но все общим считать...»[3, с.88]. Общественная собственность на средства производства,

выраженная в этой заповеди обусловлена природными условиями экстремального земледелия и необходимостью сплотить народные силы в период тяжелейших испытаний. Ещё одним важным принципом Радонежского будет следующее правило: «Кто не работает, тот не ест». Работа монахов сергианских монастырей – это труд с молитвой на земле, обработка почвы, расширение пахотных угодий. Из этого труда рождается ещё один принцип: «Святая русская земля». Выше изложенные положения являются принципами, определившими направление культурного развития русского народа и народов, вовлеченных в орбиту российской цивилизации. Проявляются ли эти фундаментальные принципы в развитии российской науки и образования, в частности по отношению к Московскому государственному университету им. М.В.Ломоносова и его части Музею Землеведения? Рассмотрим некоторые аспекты поставленного вопроса.

Рождение фундаментального почвоведения как важнейшего естественно-научного направления происходит в условиях земледельческой катастрофы, периодического голода конца девятнадцатого - начала двадцатого века. Л. Н. Толстой: «Разве теперь, когда люди, как говорят, мрут от голода, помещики, купцы, вообще богачи изменили свою жизнь, перестали требовать от народа для удовлетворения своих прихотей губительного для него труда, разве перестали богачи убирать свои палаты, есть дорогие обеды, обгоняться на своих рысаках, ездить на охоты, наряжаться в свои наряды? Разве теперь богачи не сидят со своими запасами хлеба, ожидая еще больших повышений цен, разве фабриканты не сбивают цен с работ? Разве чиновники перестают получать жалование, собираемое с голодных? Разве все интеллигентные люди не продолжают жить по городам – для своих, послушаешь их, самых возвышенных целей, пожирая там, в городах, эти свозимые для них туда средства жизни, от отсутствия которых мрет народ?»[11]. В этих строках, написанных великим русским писателем, отражена трагедия российской цивилизации конца девятнадцатого века. Бурно обрабатываемая степная, в первую очередь, зона России, способная давать наибольшие урожаи, а значит и прибыль, оскудевала. Создание и развитие В.В.Докучаевым и его последователями, в том числе Г.В.Добровольским и Е.Д.Никитиным фундаментального почвоведения и практической реализации его идейных оснований положило предел оскудению земли и человеческим страданиям от голода в нашем Отечестве уже к концу 60-х годов. Обратимся к некоторым основополагающим принципам почвоведения. В.В.Докучаев: «Чёрнозем может и должен быть назван «царем почв»; это, так сказать идеальная почва. Известный немецкий ученый агроном-химик Кноп, определяя теоретически, что назвать лучшей почвой в мире, дает нам такую схему, под которую вполне подходит наш русский чернозём, таким образом это и есть идеальная, лучшая из лучших почв. ... чёрноземная зона с ее степями имеет свою типичную фауну, главным образом в виде многочисленных грызунов, каковы суслики, сурки, земляные

зайцы, слепцы, мыши, крысы и др., живущие обычно в земле, перерабатывающие её, т. е. принимающие весьма деятельное участие в образовании самой почвы. Ковыльные и кустарниковые растения покрывают чёрноземные степи обыкновенно в форме шаров; они жмутся к земле от жгучего ветра и солнца, как на севере кустарниковые ивы жмутся от холода. Это разного рода «перекати – поле» сопровождающие все девственные степи России, Венгрии и Северной Америки (прерии); я встречал их и на Кавказе, на высоте от 4000 до 8000 футов. Таким образом, климат, почва, растительный и животный мир идут рука об руку! Вот почему я ещё в прошлом году высказал мысль, что в мире царствует, к счастью, не один закон великого Дарвина, закон борьбы за существование, но действует и другой, противоположный закон любви, сотрудничества, взаимопомощи особенно ярко проявляющийся в существовании наших зон, как почвенных так и естественно-исторических»[2, с. 500]. Что это, как не преобразованные научной мыслью принципы Сергея Радонежского? Любовь к родной земле стала источником рождения фундаментального почвоведения, созданного В.В.Докучаевым и его последователями, прежде всего Г.В.Добровольским и Е.Д.Никитиным, чьи трудовые подвиги имеют непосредственное отношение к Музею Землеведения МГУ им. М.В.Ломоносова.

Г.В.Добровольский и Е.Д.Никитин, будучи руководителями отрасли, проявили в своих действиях те качества, которые были заложены в русской культуре ещё Александром Невским, т.е. прожили жизнь, полную подвижнического труда, жертвуя благами своего высокого положения, реализуя в организации научной работы целых коллективов принципы, заложенные деятельностью лидеров XIII века. Требуя от своих подчинённых максимальной отдачи в научном труде, они сами были примером научного подвижничества. Так, Е.Д.Никитин значительную часть своей заработной платы тратил на финансирование коллективных научных исследований и научных публикаций. Е.Д.Никитин, понимая неадекватность существующих форм защиты природы, создает совместно с Г.В.Добровольским учение об экологических функциях почв[2], которое станет теоретической основой создания Красной книги почв России[1], и Комплексной Красной книги природы и ноосферы[7,8], как новых форм защиты природы, реализация которых позволит предотвратить как планетарный голод, так и глобальную культурную деградацию. Вышесказанное является доказательством того, что Московский университет в лице Музея землеведения действует в русле фундаментальных принципов, лежащих в основе нашего Отечества. Принципов, которые нельзя изменить или уничтожить системы. Но есть ли такие идеи и их реализация, которые противодействуют этим принципам и стремятся сокрушить систему. Несомненно, такие идеи и действия имеются, и они были хорошо известны ещё Александру Невскому и Сергию Радонежскому. Трудный выбор в поисках союзника в пользу Орды, и несогласие Сергея Радонежского с

предложением московских лидеров допустить генуэзцев к торговле пушниной вплоть до Великого Устюга обернулись, в конечном счете, такими благами для Отечества как государственный суверенитет, экономическое и духовное могущество. И наоборот ошибки в выборе союзников и наивность в ожидании благ от основанных на господстве частной собственности, безудержной эксплуатации природы и человека цивилизаций не раз приносили беды Отечеству. В контексте нашей темы следует отметить, что уход от принципов музейного служения, заложенных создателями МЗ МГУ Ю.К.Ефремовым, Г.В.Добровольским, Е.Д.Никитиным недопустим, так как наносит урон самой системе и может привести к искажению фундаментального научного содержания. Из наиболее опасных идей следует указать идею рассматривать Музей как предприятие для извлечения прибыли и оценки деятельности сотрудников с этой точки зрения. Другой опасной идеей является попытка достичь дополнительного финансирования за счёт привлечения средств тех мировых организаций, которые не могут быть доброжелателями России. Нам необходимо чётко обозначить водораздел между фундаментальными научно-философскими достижениями отечественной и зарубежной науки и как бы научными направлениями, предназначенными для иных, ненаучных целей. Мы должны помнить, что в условиях новой холодной войны наш противник будет использовать любые способы для дезорганизации нашего сознания, подрыва наших базовых принципов. В качестве одного из тревожных симптомов сошлемся на работу Макеевой В. М., Смурова А. В. «Хартия Земли, её принципы, их реализация в Татарстане и в Музее Землеведения МГУ» [6], в которой сообщается, что «Музей землеведения МГУ занимает активную позицию в реализации и развитии идей, инициированных Хартией Земли» [6, с. 211]. Одним из ведущих создателей Хартии Земли является Стивен Рокфеллер, он же занимает пост сопредседателя Международного совета Хартии Земли. Как в зарубежной, так и в отечественной научной мысли существует серьёзная критика, как идейной составляющей Хартии Земли, так и основанной на этих идеях деятельности [10,11].

Рассмотрим некоторые положения Хартии:

«...Беспрецедентный рост населения вызвал перегрузку социальных и экологических систем. Основы глобальной безопасности под угрозой.

...Необходимы фундаментальные изменения в нашей системе ценностей, институтах и образе жизни» [13] - данные идеи являются ярко выраженным мальтузианством и в принципе не совместимы с демографией РФ, испытывающей демографический кризис недостатка населения.

«...Гарантировать всеобщий доступ к здравоохранению, обеспечивающему репродуктивное здоровье и регулируемое воспроизводство» - данное положение применительно к РФ ведёт к обострению демографической ситуации.

«... Принимать такие образы жизни, которые придавали бы особое значение уровню жизни и материальному достатку в нашем имеющем предел мире» [13] - косвенно отрицается право небогатого человека на жизнь.

«...12. Защищать права всех людей, без дискриминации, на природную и социальную среду, поддерживающую их достоинство, здоровье тела и духовное благоденствие, уделяя особое внимание правам коренного населения и меньшинств. ... Искоренять дискриминацию во всех ее проявлениях: расовую, ... по сексуальной ориентации, религиозную, национальную, этическую или социальную» [13] - мы воочию наблюдаем, что реализация основанных на данных положениях программ в Европе приводит к серьёзным негативным последствиям и дезорганизации общества.

«...Формировать культуру толерантности, ненасилия и мира.

...Демилитаризовывать системы национальной безопасности...» [13] - данное положение в силу очевидности его антигосударственного содержания можно оставить без комментариев.

«В Музее Землеведения МГУ им. М. В. Ломоносова на протяжении многих лет происходит реализация принципов Хартии Земли...» [6, стр. 210] сообщают директор МЗ МГУ им. М. В. Ломоносова Смуров А. В. и его соавтор Макеева В. М. Возможны различные причины столь однозначных сообщений. Например, кандидат биологических наук Н. А. Соколова, анализируя реалии современного мира, пишет «Не менее радикально меняется сущность науки в современном мире. В данной сфере осуществляется разрыв между истинностью и научностью. Учёный часто ищет не истину, а спонсора, беспокоясь о коммерческой стороне дела» [10, стр. 117]. В данном случае речь идет о той самой грани, переход через которую может превратить МЗ МГУ в оболочку без содержания, потому что стремление к получению прибыли присуще не научной, а предпринимательской деятельности. Студенты, стремящиеся в университет со всего мира, полагают получить образование, а не приобщиться к предпринимательской деятельности. Университет рынком никогда не станет, но наличие в нем на руководящих постах и в студенческо-преподавательской среде рыночно ориентированных индивидов наносит науке и образованию ущерб, выхолащивает идею творцов-основателей, как создателя МГУ М.В.Ломоносова, так и создателей МЗ МГУ Ю.К.Ефремова, Г.В.Добровольского, Е.Д.Никитина.

Таким образом, в деятельности сотрудников МЗ МГУ как в капле воды отразились важнейшие российские проблемы XXI века. Эти проблемы заключаются в необходимости сохранить принципы, заложенные создателями российской государственности ещё в XIII веке и проявленные через всю нашу историю, в том числе через историю МГУ им. М.В.Ломоносова и его части Музея Землеведения. В истории нашего Отечества одна эпоха сменяет другую, но следование основным фундаменталь-

ным принципам, как это делали лидеры почвоведения Г.В.Добровольский и Е.Д.Никитин приводит к переходу с одной ступени развития на другую, более высокую и совершенную, что и было доказано развитием фундаментальной естественнонаучной дисциплины – почвоведения. Поступательный ход российской истории не должен быть прерван в силу любых обстоятельств. Вклад российской науки в данном контексте является весьма актуальным, что определяет необходимость развития тех научных направлений, которые заданы Г.В.Добровольским и Е.Д.Никитиным, в том числе и в процессе музейной и научной работы сотрудников отдела Природная зональность и почвообразование[9], руководителем которого долгие годы был Е.Д.Никитин.

#### Литература:

1. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Красная книга почв России: объекты Книги и кадастра особо ценных почв М., 2009, 576 с.
2. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Экология почв. Учение об экологических функциях почв. Классический университетский учебник. М. 2006, 362с.
3. Докучаев В.В. Избранные труды. Ред. акад. Б. Б. Полянова Изд. Акад. Наук СССР. 1949, 646 с.
4. Житие Сергия Радонежского // Орлов А. С., Георгиев В. А., Георгиева Н. Г., Сивохина Т. А. Хрестоматия по истории России. Москва 2016.
5. Катанчиев С. Т. Александр Невский - правнук кипчакского (половецкого) хана Котьяна Нальчик, изд-во «Эльбрус», 2008, 246 с.
6. Макеева В. М, Смууров А. В. Хартия Земли, её принципы, их реализация в Татарстане и в Музее Землеведения МГУ // Жизнь Земли. Междисциплинарный научно-практический журнал М., изд-во МГУ, с. 206 – 212.
7. Никитин Е.Д., Щеглов Д.И., Никитина О.Г., Сабодина Е.П. О создании Комплексной Красной книги природных и природно-культурных объектов // В журн. Вестник Воронежского государственного университета 2007, №2, с.75-78.
8. Никитин Е.Д., Сабодина Е.П., Скворцова Е.Б. Комплексная Красная книга и ее значение для СНГ. // Вестник Исык-Кульского университета, 2011, т.1, №30, с. 93-95.
9. Сабодина Е.П., Мельников Ю.С. К вопросу о необходимости завершения цикла краснокижских и близких к ним научно-философских работ по особой охране почв на примере научной и экспозиционной деятельности отдела «Природная зональность и почвообразование» МЗ МГУ им. М.В.Ломоносова // В сб. II Международная научно-практическая конференция. Новое слово в науке: стратегия развития. Чебоксары, 2017, с.12-14.
10. Соколова Н. А. Движение Нью Эйдж и контроль деторождения в России // Энциклопедия русской мысли т.14. Доклад русскому физическому обществу. М. Изд-во «Общественная польза» 2012 стр. 41 – 113.
11. Соколова Н. А., Пылькин А. А. От тоталитаризма к обществу потребления: метаморфозы тотального контроля. // Научно – технические ведомости СПб ГПУ Гуманитарные и общественные науки. СПб 2017, т.8, с. 113 – 121.
12. Толстой Л. Н. О голоде // Л. Н. Толстой Собр. Соч. в 22 тт. Т. 17. С. 139 – 170.
13. Хартия Земли 16с. // [http://www.socionauki.ru\\_pdf](http://www.socionauki.ru_pdf)

# ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 615 (571.56-37)

## МЕРЫ УЛУЧШЕНИЯ ФИНАНСОВОГО СОСТОЯНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ОРГАНИЗАЦИЙ, РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ АРКТИКИ И КРАЙНЕГО СЕВЕРА

*Тарабукина Сардана Макаровна*

*кандидат фармацевтических наук, доцент медицинского института ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К.Аммосова», tctx@mail.ru, Игнатъева Елена Петровна – старший преподаватель медицинского института ФГАОУ ВО «СВФУ им.М.К.Аммосова»,ignateva\_elena@inbox.ru, Абрамова Яна Ильинична кандидат фармацевтических наук, доцент медицинского института ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К.Аммосова»*

**АННОТАЦИЯ:** Представлены результаты финансово-экономической деятельности фармацевтических организаций, работающих в условиях Крайнего Севера и Арктики. Выявлено наличие недостаточности оборотных средств в аптечных организациях для надлежащего выполнения функций по лекарственному обеспечению населения. Путем социологического опроса выявлены факторы, оказывающие наибольшее влияние на доступность лекарственной помощи для населения арктических и северных территорий. Обоснована необходимость разработки мер государственной поддержки фармацевтических организаций, работающих в арктических и северных территориях.

**Ключевые слова:** Арктика, лекарственное обеспечение, фармацевтические организации, доступность, рентабельность, транспортная схема, инфраструктура

**Введение:** Система показателей финансовых результатов хозяйствующих субъектов включает в себя абсолютные и относительные показатели. Одним из важных результатов предпринимательской деятельности является рентабельность деятельности. Рентабельность обеспечивает потребности как самой организации, так и государства в целом. Необходимым условием качественного и доступного лекарственного обеспечения (далее – ЛО) является наличие надежной системы ЛО в виде рентабельных фармацевтических организаций.

Система ЛО северных и арктических территорий испытывает на себе неблагоприятные факторы для ведения предпринимательской деятельности: низкая плотность населения, сложная транспортная схема, недостаточно развитая социальная инфраструктура и др. Результаты финансового анализа деятельности фармацевтических организаций в данных условиях, показывают, что финансовое состояние весьма неустойчивое.

В связи с этим, вопросы рентабельности фармацевтических организаций, работающих в условиях Крайнего Севера и Арктики требуют внимания и тщательного изучения.

**Материалы и методы:** Объектом исследования явились муниципальные аптечные организации и территориально-обособленные подразделения центральных районных больниц в 13 северных и арктических районов Республики Саха (Якутия). В процессе исследования использованы отчетные данные по финансово-хозяйственной деятельности аптечных организаций, статистические данные, законодательные документы, нормативные акты, результаты социологического опроса (анкетирование).

### Результаты и обсуждение:

В основах государственной политики Российской Федерации Арктика рассматривается как северная физико-географическая область Земли, расположенная вокруг Северного ледовитого океана. В географическом смысле это в основном северная полярная область, включающая водный Арктический бассейн, окраинные моря с островами и прилегающими частями материковой суши.

Выделение Арктической зоны Российской Федерации в самостоятельный объект государственной политики обусловлено особыми национальными интересами в этом регионе и его яркой спецификой, которая определяет особенности строительства здесь инновационной экономики.[3]

Обладая яркими особенностями, Арктическая зона одновременно связана с остальной Россией, является неотъемлемой частью ее национальной идентичности, легендарного прошлого наследия и будущего развития. [3]

В соответствии с Указом Президента РФ от 2 мая 2014 года в №296 «О сухопутных территориях Арктической зоны Российской Федерации» в Арктическую зону Российской Федерации из территории Республики Саха (Якутия) входят 5 районов республики: Анабарский, Аллаиховский, Булунский, Нижнеколымский и Усть-Янский районы.[4]

Однако в качестве объекта особого государственного регулирования и стратегического планирования для обеспечения национальных интересов Российской Федерации в Арктике, к ней отнесена несколько более широкая территория Российской Федерации, которая охватывает еще и континентальную часть суши.

Республикой Саха (Якутия) было предложено в качестве критерия определения южной границы Арктической зоны определить линию Северного

полярного круга 66°33' северной широты с учетом включения южных границ муниципальных районов данной зоны, что определит зону экономического воздействия государственного регулирования и стратегического планирования Арктической зоны.

Таким образом, к арктическим и северным районам Республики Саха (Якутия) входят 13 районов Республики Саха (Якутия): Абыйский, Аллаиховский, Анабарский, Булунский, Верхоянский, Верхнеколымский, Жиганский, Момский, Нижнеколымский, Оленекский, Среднеколымский, Усть-Янский, Эвено-Бытантайский улусы (районы) Республики Саха (Якутия). [2]

В состав территорий Арктической зоны Республики Саха (Якутия) в настоящей комплексной программе отнесены территории 13 районов Республики Саха (Якутия).

По данным службы государственной статистики по Республике Саха (Якутия), Арктическая зона Якутии является одной из наиболее малонаселённых территорий Республики Саха (Якутия). Площадь территории Арктической зоны Республики Саха (Якутия) 1 608,8 тыс. кв. км (52,2% территории республики). Численность постоянного населения на начало 2015 года составила 68590 человек (7,3% населения республики). В сравнении с 2014 годом численность населения уменьшилась на 805 человек (2013г – 69395 чел). Данная территория имеет также наименьшую плотность заселенности. В среднем она составляет 0,05 человек на 1 кв. км.

По Республике Саха (Якутия) плотность населения составляет 0,31 человека на 1 кв. км.

Арктическая зона является одной из наиболее сложных, в транспортном обеспечении. Данная территория характеризуется отсутствием наземных круглогодичных путей сообщения, что вызывает широкое использование для перевозок грузов естественных (речных и морских) транспортных коммуникаций, а также временных дорог — автозимников. Транспортное обслуживание данных районов осуществляется предприятиями водного, автомобильного и воздушного транспорта. Помимо экстремальных и изменчивых метеоусловий, не позволяющих обеспечить регулярность и стабильность перевозок, деятельность транспорта ограничивают проблемы иного характера: не совпадение сроков действия речных и морских навигаций, большие расстояния перевозок, длительное пребывание грузов в пути с 2–4 перевалками, увеличивающимися расходы по завозу грузов. [1]

Но основным из трех транспортных путей является воздушный путь, т.к. он является единственным средством круглогодичного сообщения для отдалённых районов.

Всего на территории Арктики и Крайнего Севера республики функционируют 13 организаций розничной торговли лекарствами, считая все прикрепленные филиалы, что составляет 5,2 % от общего количества аптек. По процентному соотношению 76,9% занимает государственный сегмент, 23,1% - частный сегмент.

В населенных пунктах Арктики и Крайнего Севера, где нет аптечных организаций, лекарственное обеспечение осуществляется территориально-обособленными подразделениями центральных районных больниц – участковыми больницами, врачебными амбулаториями, фельдшерско-акушерскими пунктами.

В арктических и северных районах число территориально-обособленных подразделений - 60, что составляет 18% от всего количества по республике.

Для проведения анализа факторов, оказывающих наибольшее влияние на состояние лекарственной помощи в муниципальных образованиях Республики Саха (Якутия), был выбран социологический метод (анкетирование), ориентированный на сбор мнений специалистов с фармацевтическим образованием.

Всего в анкетировании подверглись 60 руководителей фармацевтических организаций. По данным анкетирования средний возраст руководителей варьировал от 45 до 55 лет – 56,7%. Стаж работы в среднем составляет 25 лет. По специальности «управление и экономика фармации» 58% провизоров имеют высшую квалификационную категорию.

Для оценивания факторов были отобраны основные показатели, по нашему мнению, влияющие на состояние лекарственной помощи в республике:

- Численность населения;
- Естественный прирост населения;
- Плотность проживания населения;
- Численность экономически активного населения;
- Процент занятости от количества численности экономически активного населения;
- Удаленность от центра (столицы) республики;
- Сложная транспортная схема внутри района;
- Регулярность транспортного сообщения и наличие сезонности транспортного сообщения;
- Численность врачей;
- Численность коечного фонда ЛПУ;
- Другие факторы (финансовое состояние фармацевтических организаций).

Фармацевтическим специалистам было предложено оценить их значимость по десятибалльной системе, при этом на 10 баллов оценивался самый важный фактор по мнению респондентов, а фактор, оказывающий наименьшее влияние оценивался на 1 балл.

Самыми важными факторами, имеющими наибольшее влияние на состояние лекарственной помощи в Республике Саха (Якутия) (10 баллов) респонденты считают следующие факторы:

«численность населения» – 22,9%, «удаленность от центра республики» – 37,3%, «сложная транспортная схема внутри района» - 29,5%, «регулярность транспортного сообщения и наличие сезонности транспортного сообщения» - 30,0% респондентов.

«Другие факторы (финансовое состояние фармацевтических организаций) 23,3% респондентов оценили на 10 баллов.

В связи с этим, проведен анализ финансовых результатов государственных (муниципальных) фармацевтических организаций северных и арктических районов республики.

Анализ финансового состояния государственных (муниципальных) фармацевтических организаций выявил их финансовую неустойчивость. Результаты анализа финансовой структуры капитала фармацевтических организаций показывают, что наибольшую долю в структуре капитала занимает заемный капитал. Он является основным источником формирования имущества, что ведет к увеличению степени финансовых рисков.

Недостаток общей величины основных источников формирования товарных запасов и затрат фармацевтических организаций в арктических и северных районах составляет 20578,0 тысяч рублей.

Коэффициент соотношения заемных и собственных средств имеет тенденцию к снижению. В северных и арктических аптечных организациях данный показатель в среднем 2 раза ниже, чем среднереспубликанский показатель. Убыточные организации не имеют возможности привлечения кредитных ресурсов. При недостатке оборотных средств, пополнение части запасов осуществляется за счет средств, образующихся в результате замедления погашения кредиторской задолженности. Основную долю в заемном капитале фармацевтических организаций северных и арктических районов составляет кредиторская задолженность.

Коэффициент текущей ликвидности, показывающий покрытие краткосрочной задолженности предприятия в 8 аптечных организациях, расположенных в арктических и северных районах имеет значение ниже 1.

Концептуальным основанием для проведения региональной политики в части государственной

поддержки аптечных организаций северных и арктических районов является наличие тесной связи между неблагоприятными социально-экономическими условиями и низкими показателями финансовой устойчивости.

На сегодня одной из форм государственной поддержки является создание устойчивых систем ЛО в северных и арктических районах республики, которые формируют единую инфраструктуру, обеспечивающую доступность качественной лекарственной помощи.

При определении оптимальной потребности в оборотных средствах рассчитывается сумма денежных средств, которая необходима для безубыточной деятельности.

Таким образом, для полного и бесперебойного лекарственного обеспечения существует необходимость разработки комплексных мер по финансовому оздоровлению состояния аптечных организаций, работающих в условиях Крайнего Севера и Арктики.

#### **Список использованной литературы:**

1.Егоров Т.П. Проблемы транспортного обеспечения арктической зоны Якутии/ Т.П. Егорова, К.И. Алексеев, Константинов Н.Н.//Проблемы современной экономики. – 2014. – №4(52).

2.Постановление Правительства Республики Саха (Якутия) от 15 августа 2014 г №251 «О комплексной программе Республики Саха (Якутия) «Социально-экономическое развитие арктических и северных районов Республики Саха (Якутия) на 2014 – 2017 годы и на период до 2020 года».

3.Стратегия развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2020 года.

4.Указ Президента РФ №296 от 2 мая 2014 года «О сухопутных территориях арктической зоны Российской Федерации».

# ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 535.14

## ОТРАЖЕНИЕ СВЕТА ПРОЗРАЧНЫМИ ПЛЕНКАМИ С ПОЗИЦИИ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

*Алексеев Николай Васильевич**Канд. техн. наук, нац. исслед. университет МИЭТ, Москва*

### АННОТАЦИЯ

Казалось бы, явления интерференции и отражения света прозрачными пленками рассмотрены и объяснены волновой теорией досконально, однако и для этих явлений есть расхождения теории с экспериментом. В этой статье рассмотрены эти случаи и дано их объяснение с позиции квантовой теории.

### ABSTRAKT

Cases of an incorrect explanation of the optic phenomena by the wave theory are considered. Explanations from a position of the quantum theory are given.

**Ключевые слова:** прозрачная пленка, интерферометр, отражение света, гашение волны, фотон, электрон, поглощение, излучение, эфир.

**Key words:** transparent film, interferometer, reflection of light, clearing of a wave, photon, electron, absorption, radiation, ether.

Волновая теория объясняет образование ярких радужных цветов при отражении белого света от тонких пленок несмешивающихся с водой жидкостей, разлитых на поверхности воды, разным интерференционным гашением и усилением световых волн разной длины в результате отражения их от двух поверхностей пленки. Радужную окраску приобретают и другие прозрачные тонкие пленки, например, оксиды на поверхности металлов, мыльные пузыри и т.п. Лучи, отраженные от верхней и нижней поверхностей пленки, суммируются и в зависимости от соотношения фаз их волн усиливаются или ослабляются. Для одной и той же толщины пленки одни световые волны при отражении усиливаются, а другие ослабляются. Это и создает окраску отраженного луча [4].

Все выглядит очень логично и правильно, но есть одна загвоздка: световые волны не могут ослаблять и гасить друг друга. Любые другие волны могут, а световые нет. В этом легко убедиться с помощью интерферометра. Монохроматический луч света, разделенный на два луча одинаковой интенсивности, после сведения этих лучей вместе не гаснет ни при какой разности фаз между ними. Интегральный световой поток на выходе равен сумме световых потоков обоих лучей при любой разности фаз между ними.

Кроме того, в объяснении механизма отражения света предполагается, что на поверхность пленки падает непрерывная монохроматическая плоская волна. В действительности падающий на пленку белый свет состоит из отдельных фотонов с разными длинами волн. При излучении фотонов фазы их колебаний совершенно произвольные, поэтому, казалось бы, никакой интерференции от них получить невозможно, а она наблюдается.

Это происходит благодаря тому, что большинство фотонов движется в волнах эфира, возбужденных передовыми фотонами [1]. С точки зрения

квантовой теории фотоны – это колеблющиеся частицы, обладающие внутренней энергией, импульсом и спином (моментом импульса, вращением), движущиеся с предельно возможной скоростью. Вся их энергия – кинетическая, энергия поступательного движения и энергия вращения. Фотоны каждой частоты колебаний подстраиваются под эфирные волны, вызванные передовыми фотонами такой же частоты. Это создает некоторую когерентность волн для каждой частоты колебаний. Поэтому волны каждой из представленных в луче длин могут интерферировать, но длина когерентности у них мала. Общий поток фотонов создает слишком много разных волн, которые могут ослаблять максимумы и увеличивать минимумы друг друга. Фотоны, следующие далеко позади передовых, перестают реагировать на ослабленные эфирные волны. Поэтому белый свет дает мало интерференционных максимумов и минимумов.

О том, что при отражении света от тонких пленок не происходит простого суммирования волн, говорят и результаты измерения интенсивности отраженных лучей. Рассмотрим отражение света от тонкой пленки SiO<sub>2</sub>, лежащей на поверхности кремния. Если бы гашение лучей имело место, для непрерывной монохроматической волны взаимно погаситься могли бы только две одинаковые по амплитуде волны, а значит одинаковые по интенсивности луча. Коэффициент отражения световых лучей видимого диапазона от верхней поверхности пленки SiO<sub>2</sub> при вертикальном падении равен 0,047. Для гашения этого луча требуется такой же по интенсивности луч, отраженный от границы раздела SiO<sub>2</sub> и кремния, пришедший в противофазе. При нулевом угле падения от кремния отражается 32% падающего света. Через пленку SiO<sub>2</sub> проходит 0,953 интенсивности падающего луча, поэтому от кремния отразится 0,305 интенсивности падающего луча. 4,7% ее отразится обратно вглубь пленки. Из пленки выйдет луч с интенсивностью

0,29. К этой интенсивности может добавиться или убавиться в зависимости от разности фаз максимум 0,047 интенсивности, т.е. интенсивность отраженного луча должна изменяться максимум на 9,4% от интенсивности падающего луча, от 0,34 до 0,24 его интенсивности.

Измерения, проведенные с помощью фотометра Фотон-1М, показали, что при вертикальном падении монохроматических лучей коэффициент отражения от структуры SiO<sub>2</sub>-Si изменяется в зависимости от толщины SiO<sub>2</sub> на 21% от 0,31 до 0,10 (см. табл.1), что не соответствует выводам волновой теории.

Таблица 1. Зависимость коэффициента отражения монохроматических лучей структурой SiO<sub>2</sub>-Si от толщины SiO<sub>2</sub> при нулевом угле падения.

Луч нм	0 (Si)	51 нм	80 нм	129 нм	167 нм	220 нм	308 нм	354 нм	429 нм	510 нм
648	0,32	0,22	0,13	0,10	0,20	0,31	0,17	0,11	0,29	0,15
602	0,32	0,23	0,15	0,14	0,27	0,30	0,10	0,13	0,29	0,12
540	0,32	0,23	0,15	0,20	0,29	0,25	0,13	0,20	0,25	0,14

Не в пользу волновой теории говорят и изменения коэффициентов отражения и пропускания света толстыми пленками. При наклоне стеклянной пластинки толщиной 210 мкм, установленной перпендикулярно падающему монохроматическому зеленому лучу, на 5 градусов изменение разности хода лучей, отраженных от обеих ее поверхностей составляет 1,93 λ. Следовательно, при медленном изменении угла наклона пластинки к лучу должно наблюдаться как усиление, так и ослабление отражения света пластинкой. Поскольку, согласно волновой теории, интенсивность лучей, отраженных обеими поверхностями примерно одинаковая, коэффициент отражения (и пропускания) при этом изменялся бы примерно на 9,4 %. Однако этого не наблюдается. При изменении угла падения в малых пределах коэффициенты пропускания и отражения света стеклянной пластинкой совсем не изменяются, т.е. гашения и усиления лучей при изменении разности их фаз не наблюдается. Коэффициент пропускания этой пластинки в данных условиях равен 0,93. Двумя поверхностями стеклянной пластинки отражается 7% падающего света.

Но для тонких пленок изменение интенсивности отраженных монохроматических лучей с изменением толщины пленки наблюдается. Если постепенно увеличивать толщину пленки, то можно заметить, что интенсивность отраженных монохроматических лучей изменяется все меньше и меньше, т.е. с ростом толщины пленки волны всех длин перестают усиливаться и ослабляться.

Волновая теория объясняет это тем, что в толстых пленках происходит интерференция высокого порядка, т.е. происходит смещение интерференционных полос на много периодов. Поэтому для не идеально когерентных лучей интерференция постепенно становится все менее заметной [3]. Это объяснение не верно. В этом можно убедиться с помощью интерферометра. Поставив на пути одного из его лучей толстую пластинку, мы не теряем интерференционную картину, а видим лишь небольшой сдвиг полос, хотя при этом также должно произойти смещение интерференционных полос на много периодов.

С позиции квантовой теории явление отражения света от прозрачной пленки выглядит так. Фо-

тоны не имеют заряда и практически не взаимодействуют с электрическими и магнитными полями, поэтому не могут быть отражены ими. Для отражения фотон должен быть поглощен и заново излучен в направлении отражения. Поглощение и излучение фотонов оптического диапазона осуществляется внешними электронами атомов на границе раздела сред. При этом электроны получают дополнительную энергию и выходят на орбиту, соответствующую их новой энергии. Находясь там, они взаимодействуют с электронными оболочками соседних атомов, переводя избыточную кинетическую и потенциальную энергию в свою внутреннюю энергию и приближаясь к своей прежней орбите. Там они излучают всю избыточную внутреннюю энергию в виде фотона точно такого же, как и поглощенный ранее. Не поглощенные на границе раздела сред фотоны оказываются в преломленном луче.

Для поглощения фотонов необходимо выполнение двух неперемных условий. Первое: направление скорости электрона в момент взаимодействия с фотоном должно совпадать с направлением скорости фотона. Если бы электрон мог поглотить встречный фотон, его скорость и полная энергия уменьшились бы, а энергия должна увеличиться, причем точно на энергию фотона. Это возможно только при полном совпадении направлений. Второе: электрон должен иметь возможность занять орбиту, соответствующую его новой энергии. При выходе на новую орбиту электрон переводит избыточную кинетическую энергию в потенциальную. Внутри диэлектрической прозрачной пленки такой возможности у него нет. Из-за плотного заполнения электронных оболочек соседних атомов электрон с увеличенной скоростью при взаимодействии с электронами соседнего атома потерял бы свою скорость, не увеличив своей потенциальной энергии. Его полная энергия уменьшилась бы, а это противоречит закону сохранения энергии. Поэтому внутри прозрачной среды фотоны не поглощаются.

Фотоны друг с другом практически не взаимодействуют и могут лишь незначительно смещаться вбок от направления своего движения под действием эфирных волн, созданных другими фотонами [1]. Гасить друг друга они не могут. Каждый

фотон несет свою порцию энергии, которая исчезнуть не может. Поэтому изменение интенсивности отраженного света может быть связано только с тем, что в большей или меньшей степени уменьшается количество поглощенных и заново излученных электронами фотонов.

Изменение вероятности поглощения фотонов на границах раздела сред происходит из-за того, что во время движения фотонов через пленку с ними по мере погружения в нее происходят определенные изменения. Но что же происходит с фотонами в

пленке? Фотон, как любая материальная частица, не может мгновенно изменить свою скорость при входе в более плотную среду. Это происходит постепенно, но не монотонно. При изменении скорости фотона происходит и изменение длины волны, создаваемой им в новой среде, а непосредственные измерения длин волн монохроматических лучей в пленке SiO<sub>2</sub> показали, что они изменяются волнообразно с затуханием колебаний [2]. По мере погружения фотонов вглубь пленки длины волн то уменьшаются, то увеличиваются (рис.1).

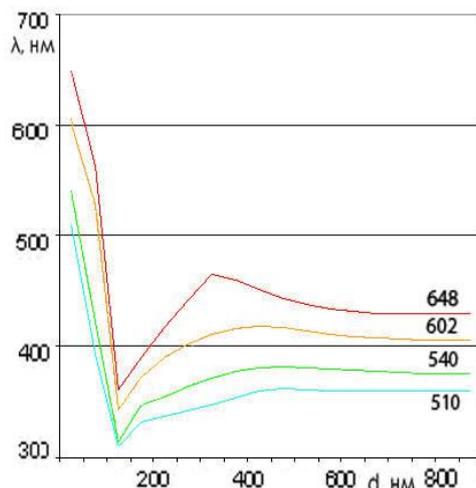


Рис.1 – Изменение длин волн монохроматических лучей в зависимости от толщины пленки

Измерения длин волн производились с помощью интерферометра Линника по сдвигу фаз отраженных лучей. Поскольку при этом лучи дважды проходили через пленку, стабилизация длин волн фотонов происходила при их погружении в SiO<sub>2</sub> на глубину приблизительно 1,6 мкм. Действительно, начиная с такой толщины пленки SiO<sub>2</sub>, отраженный от нее луч не имеет окраски.

Проходя через прозрачную среду, фотон сохраняет свою энергию и импульс, следовательно, там он ни с чем не взаимодействует, ведь результат любого взаимодействия – это изменение энергии или импульса. Свою скорость он уменьшает потому, что попадает в область повышенной плотности эфира, созданную скоплением атомов. В эфире повышенной плотности предельная скорость движения ниже. Поэтому установившиеся скорости всех фотонов должны быть одинаковы независимо от частоты их колебаний. Конечная скорость фотонов после их замедления определяется только плотностью эфира в той среде, в которой они движутся, а причина дисперсии совсем в другом [2].

При попадании фотона в плотную среду его поступательная скорость существенно уменьшается, а энергия практически не изменяется (малую часть энергии фотон передает среде, увеличивая плотность эфира в ней, а при выходе из нее возвращает обратно). Поэтому при вхождении фотона в пленку энергия поступательного движения перекачивается в энергию вращения. Достигнув скорости, соответствующей увеличенной плотности эфира, фотон какое-то время продолжает уменьшать ее,

поскольку материю нельзя мгновенно разогнать и затормозить. Потом начинается обратный процесс, в ходе которого скорость фотона снова увеличивается и опять проскакивает оптимальное значение. Изменение скорости вращения фотонов приводит и к изменению частоты их колебаний. Так возникает переходной колебательный процесс.

В вакууме и воздушной среде скорости поступательного и вращательного движений материи у фотона равны скорости света. При торможении фотона в плотной среде вследствие переходного процесса его скорость вращения становится то больше, то меньше оптимальной для эфира данной плотности. Это и является причиной того, что вероятность поглощения фотонов электронами на границе раздела сред уменьшается. Электроны хуже поглощают фотоны, имеющие скорости вращения, не соответствующие данной плотности эфира. Чем больше отличие, тем меньше вероятность поглощения фотонов. По мере погружения фотонов в пленку изменение скорости их вращения становится все меньше, поэтому в толстых пленках поглощение фотонов перестает зависеть от толщины пленки.

Уменьшение интенсивности отраженного луча происходит в основном за счет уменьшения поглощения фотонов на нижней границе тонкой пленки. Туда приходит много больше фотонов с разными скоростями вращения, чем приходит к верхней поверхности пленки из ее глубины. Фотоны, приходящие из глубины пленки к ее верхней поверхности

уменьшают суммарную интенсивность отраженного пленкой луча, если приходят к границе раздела с "правильной" скоростью вращения. В этом случае они лучше поглощаются электронами на поверхности пленки и не попадают в выходящий из нее луч.

#### Литература:

1. Алексеев Н.В. Эффект Доплера в оптике. Наука сегодня. Сборник научных трудов, часть 3, - окт. 2015, Вологда, ООО «Маркер», 2015, - 136 с. УДК 512.1

2. Алексеев Н.В. Измерение фазовой скорости света в тонких пленках, Эвенсис. Сборник научных трудов, выпуск 2, - дек. 2017, Тюмень, -26 с.

3. Борн М., Вольф Э. Основы оптики, М. Наука. -1973. -719 с.

4. Кузьмичев В.Е. Законы и формулы физики, Киев. Наукова думка. -1989. -862 с.

5. Савельев И.В. Курс общей физики, т.3, М. Наука. -1987. -320 с.

## ПОЛНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ВЕЛИКОЙ ТЕОРЕМЫ ФЕРМА МЕТОДОМ ДЕЛЕНИЯ

*Ведерников Сергей Иванович  
пенсионер.  
г. Москва*

**АННОТАЦИЯ:** великая теорема Ферма доказана двадцать лет назад. Как показал С. Сингх [1], от Пифагора до П. Ферма, от П. Ферма до Э. Уайлса знаменитое уравнение развивало математику. Казалось бы, тема закрыта, но многим, не только математикам, не даёт покоя тот факт, что ещё в 1637 году Пьер Ферма заявил, что нашёл «удивительное» решение своей теоремы, несмотря на то, что математические знания того времени были далеки от знаний нашего времени. В предлагаемой работе на базе школьных знаний показана невозможность разложения на целочисленные множители в уравнении при  $n > 2$ . Это значит, что теорема Ферма не имеет целочисленных решений. Ключевые слова: великая, теорема, Ферма, метод деления.

### THE PROOF OF FERMAT'S GREAT THEOREM BY THE METHOD OF DIVISION

*Vedernikov Sergey Ivanovich  
Retired.*

**ABSTRACT:** Fermat's Great Theorem was proven twenty years ago. As shown by Singh [1], from Fermat to Wiles, this famous equation developed math. It would seem that the topic is closed, but many people, not just mathematicians, is haunted by the fact that in 1637 Pierre de Fermat stated that he found "amazing" solution to his theorem, despite the fact that the mathematical knowledge of that time were far from the knowledge of our time. In this paper, on the basis of school knowledge, shows the inability of the decomposition of and for integer multipliers in the equation when  $n > 2$ . This means that Fermat's Great Theorem has no integer solutions. Keywords: Fermat's Great Theorem. Division method.

Теорема: для целого натурального числа  $n > 2$  уравнение  $X^n + Y^n = Z^n$  не имеет решений в целых положительных числах  $X, Y, Z$ .

Доказательство.

Имеется  $X^n + Y^n = Z^n$ , где  $X, Y, Z, n$  - натуральные положительные числа.  $Z > X > Y$  - взаимно простые числа,  $n > 2$ .

Исходя из того, что уравнение  $X^2 + Y^2 = Z^2$  является частным случаем уравнения  $X^n + Y^n = Z^n$  и в нём выделяются целочисленные значения  $X, Z$  и  $Y$ , можно утверждать, что если уравнение  $X^n + Y^n = Z^n$  при  $n > 2$  не имеет целочисленных множителей для  $X^n$  или  $Z^n$ , то оно не имеет решений в целых положительных числах.

Рассмотрим порядок выделения множителей числа  $Y^n$  и целочисленных  $Z, X$  на примере Пифагоровой тройки (5; 12; 13). [2] Имеем:  $X^2 + Y^2 = Z^2 \leftrightarrow 5^2 + 12^2 = 13^2$ . Преобразуем выражение:  $Z^2 - X^2 = Y^2 \leftrightarrow 13^2 - 5^2 = 12^2$ . (1) Разложим ф. (1) на множители:  $Z + X = Y_1 \leftrightarrow 13 + 5 = 18$ ; (2)  $Z - X = Y_2 \leftrightarrow 13 - 5 = 8$ . (3) Сложим почленно ф. (2) и ф.

(3):  $2 \cdot Z = Y_1 + Y_2 \leftrightarrow 18 + 8 = 26$ ; откуда  $Z = \frac{Y_1 + Y_2}{2} = \frac{2(9+4)}{2} = 13$ . (4) Вычтем почленно ф. (3) из ф. (2):  $2 \cdot X = Y_1 - Y_2 \leftrightarrow 18 - 8 = 10$ ; откуда:  $X = \frac{Y_1 - Y_2}{2} = \frac{2(9-4)}{2} = 5$ . (5)

Из ф. ф. (2) и (3), а также из ф. ф. (4) и (5) видно, что в случае  $n = 2$  уравнения  $X^n + Y^n = Z^n$  возможно выделение целочисленных множителей  $Y^n$  и целочисленных значений  $X$  и  $Z$ .

Произведём разложение на множители в уравнении  $X^n + Y^n = Z^n$  при  $n > 2$ . Есть общий случай и три частных, как дополнение к общему. Посыл общий для всех случаев: чётное число, имеющее множителем  $2^n$ , при  $n \geq 3$ , можно представить разностью квадратов двух нечётных чисел.

Известно, что  $Z$  в исходном уравнении при чётном  $n$  не может быть чётным числом, а  $X$  и  $Y$  одновременно нечётными, поэтому примем  $Z, X$  - нечётными числами,  $Y$  - чётным числом, поскольку принципиальной разницы между  $X$  и  $Y$  в данном случае нет. Доказательство невозможности чётного  $Z$  при нечётном  $n$  см. ниже Случай 3.

Рассмотрим «Общий случай» доказательства.

$$\text{Имеем: } X^n + Y^n = Z^n. \quad (1)$$

Возведём левую и правую части формулы в квадрат.

$$X^{2n} + 2 \cdot X^n \cdot Y^n + Y^{2n} = Z^{2n}.$$

Преобразуем полученную формулу следующим образом:

$$Z^{2n} - X^{2n} = Y^{2n} + 2 \cdot X^n \cdot Y^n = Y^n \cdot (Y^n + 2 \cdot X^n). \quad (2)$$

Разложим ф. (2) на множители.

$$Z^n + X^n = Y^n + 2 \cdot X^n; \quad (3)$$

$$Z^n - X^n = Y^n. \quad (4)$$

(Следует заметить, что ф. (3) можно получить, прибавив  $2 \cdot X^n$  к левой и правой частям формулы (4)).

В соответствии с ф. ф. (4) и (5) (См. ниже Случай 1) множители  $Y^n$  и  $(Y^n + 2 \cdot X^n)$  формулы (2) не могут иметь общих множителей, кроме одного числа 2, исходя из условия о взаимно простых  $X, Y, Z$ . Рассмотрим всё же этот момент отдельно.

Запишем ф. (3) и ф. (4) следующим образом:

$$Z^n + X^n = 2 \cdot (2^{(n-1)} \cdot Y_1^n + X^n);$$

$$Z^n - X^n = 2^n \cdot Y_1^n.$$

Примем условно  $2^{(n-1)} \cdot Y_1^n + X^n = Y_2^n$ , где  $Y_2^n$  целое нечётное число в степени  $n$ .

$$\text{Итак: } Z^n + X^n = 2 \cdot Y_2^n; \quad (5) \quad Z^n - X^n = 2^n \cdot Y_1^n. \quad (6)$$

Из почленного сложения ф. (5) и ф. (6) имеем:

$$2 \cdot Z^n = 2 \cdot Y_2^n + 2^n \cdot Y_1^n \quad \text{или} \quad Z^n = 2 \cdot \frac{Y_2^n + 2^{(n-1)} \cdot Y_1^n}{2}; \quad Z^n = Y_2^n + 2^{(n-1)} \cdot Y_1^n. \quad (7)$$

Из почленного вычитания ф. (6) из ф. (5) имеем:

$$2 \cdot X^n = 2 \cdot Y_2^n - 2^n \cdot Y_1^n \quad \text{или} \quad X^n = 2 \cdot \frac{Y_2^n - 2^{(n-1)} \cdot Y_1^n}{2}; \quad X^n = Y_2^n - 2^{(n-1)} \cdot Y_1^n. \quad (8)$$

Из ф. ф. (7) и (8) видно, что условия о взаимной простоте  $Z$  и  $X$  выполнимы только при отсутствии общих множителей в числах  $Y_2^n$  и  $2^{(n-1)} \cdot Y_1^n$ . Поэтому множители этих чисел должны быть в степени  $n$ . (Или целое  $Y_2^n$  должно быть  $n$ -ой степенью дробного числа.)

Рассмотрим этот момент на примере разложения на множители пифагоровой тройки (5; 12; 13), где  $Z = 13, X = 5, Y = 12$ .

Как показано в Случае 1 (См. ниже после ф. ф. (2) и (3)) сумма и разность двух нечётных чисел, числа чётные, но одно из них имеет множителем только одно число 2, а другое – минимум  $2^2$ , в общем же случае  $2^{n-1}$  при  $n > 2$ .

Разложение формулы  $Z^n - X^n = Y^n$  при чётном  $n$  выглядит так:

$$Z^{\frac{n}{2}} - X^{\frac{n}{2}} = Y^m \quad \text{и} \quad Z^{\frac{n}{2}} + X^{\frac{n}{2}} = Y^{n-m}.$$

Для разности квадратов пифагоровой тройки (5; 12; 13) разложение такое.

$$\text{Имеется: } X^2 + Y^2 = Z^2 \leftrightarrow 5^2 + 12^2 = 13^2. \quad (1a)$$

Преобразуем ф. (1a).

$$Z^2 - X^2 = Y^2 \leftrightarrow 13^2 - 5^2 = 12^2. \quad (2a)$$

Разложим на множители ф. (2a).

$$Z + X = 2 \cdot Y_1^2 \leftrightarrow 13 + 5 = 18; \quad (3a)$$

$$Z - X = 2^{(2-1)} \cdot Y_2^2 = 2 \cdot Y_2^2 \leftrightarrow 13 - 5 = 8. \quad (4a)$$

Число 18 ф. (3a) содержит только одно число 2, а число 8 ф. (4a) имеет вид  $2^3$ . Следовательно,

весь чётный сомножитель числа  $12^2 = 144$  составляет  $2^4 = 2^2 \cdot 2^2 = 4^2 = 16$ . Т. е. одно число 4 разделено пополам между числом 18 и числом 8.

Поделив 18 и 8 на 2, имеем  $9 = 3^2$  и  $4 = 2^2$ .

Это значит, что вторыми множителями чисел 18 и 8, кроме числа 2, являются квадраты чисел. Причём это свойство всех пифагоровых троек.

Рассмотрим ф. (5) как аналог ф. (3).

$$Z^n + X^n = Y^n + 2 \cdot X^n; \quad (3) \quad Z^n + X^n = 2 \cdot Y_2^n. \quad (5)$$

Нами условно принято, что  $Y_2^n$  является  $n$ -ой степенью целого нечётного числа, в противном случае уравнение (1) не имеет решения в целых числах. На анализе ф. (3a) и ф. (4a) разложения пифагоровой тройки (5, 12, 13) можно заключить, что сомножитель правой части ф. (2)  $2 \cdot Y_2^n$  имеет в некоторых случаях, как и в уравнении  $X^2 + Y^2 = Z^2$ , целочисленные значения  $Y_2$ . Следовательно, можно предположить, что уравнение  $X^n + Y^n = Z^n$  может иметь целочисленные решения.

Однако перемножим левые и правые части ф. ф. (5) и (6).

$$Z^{2n} - X^{2n} = 2 \cdot Y_2^n \cdot Y^n = 2 \cdot (Y_2^n \cdot Y^n). \quad (9)$$

Примем чётное, имеющее множителем  $2^n$ , где  $n \geq 3$ , число  $Y_2^n \cdot Y^n$  как  $Y_3^n$ . А любое чётное число, имеющее множитель  $2^n$  при  $n > 2$ , можно представить разностью квадратов двух нечётных чисел.

Запишем ф. (9) следующим образом:  $Z^{2n} - X^{2n} = 2 \cdot Y_3^n. \quad (10)$

Поскольку числа  $Y^{2n}$  и  $X^{2n}$  являются квадратами чисел  $Z^n$  и  $X^n$ , то в левой части имеется разность квадратов нечётных чисел, а в правой – результат, который должен раскладываться на целые множители в соответствии с левой частью.

Выразим число  $Y_3^n$  разностью квадратов чисел  $A$  и  $B$ .

$$Y_3^n = A^2 - B^2.$$

Формула (10) примет вид:

$$Z^{2n} - X^{2n} = 2 \cdot (A^2 - B^2) = (2 \cdot A^2 - 2 \cdot B^2).$$

Разложим на множители её левую и правую части.

$$(Z^n - X^n)(Z^n + X^n) \neq (\sqrt{2} \cdot A - \sqrt{2} \cdot B)(\sqrt{2} \cdot A + \sqrt{2} \cdot B). \quad (11)$$

Как видно из ф. (11) целочисленные значения её левой части не соответствуют результатам разложения правой части, поскольку правую часть ф. (10) невозможно разложить на целочисленные множители. Отсюда следует, что уравнение  $X^n + Y^n = Z^n$  не имеет решения в целых числах при целочисленном  $Y_3$ . (См. формулу (10).)

Снова рассмотрим формулу (9).

$$Z^{2n} - X^{2n} = 2 \cdot Y_2^n \cdot Y^n = 2 \cdot (Y_2^n \cdot Y^n), \quad \text{где } Y_2^n \cdot Y^n = Y_3^n.$$

Предположим, что  $Y_2$ , а тем самым и  $Y_3$  не являются целыми числами.

По аналогии со случаем  $X^2 + Y^2 = Z^2$  можно бы заключить, что уравнение  $X^n + Y^n = Z^n$  и тогда не имеет решений, но рассмотрим этот момент отдельно.

Запишем ф. (9) по-другому, приняв  $Y_2^n = k$ , где  $k$  - целое, нечётное число.

$$Z^{2n} - X^{2n} = 2 \cdot k \cdot Y^n. \quad (9a)$$

Поскольку  $Y^n$  можно выразить разностью квадратов, то запишем его как  $Y^n = (A_1^2 - B_1^2)$ .

Тогда ф. (9а) примет вид:

$$(Z^n - X^n)(Z^n + X^n) = 2 \cdot k \cdot (A_1^2 - B_1^2) = (2 \cdot k \cdot A_1^2 - 2 \cdot k \cdot B_1^2). \quad (9b)$$

Разложим правую часть ф.(9b) на множители.  $(Z^n - X^n)(Z^n + X^n) \neq (\sqrt{2} \cdot \sqrt{k} \cdot A_1 - \sqrt{2} \cdot \sqrt{k} \cdot B_1)(\sqrt{2} \cdot \sqrt{k} \cdot A_1 + \sqrt{2} \cdot \sqrt{k} \cdot B_1)$ . (9c)

Из ф. (9c) следует, что правую часть ф. (9а) невозможно разложить на целочисленные множители и при целом  $\sqrt{k}$ , и при иррациональном, поскольку  $k$  – нечётное число. Следовательно, уравнение  $X^n + Y^n = Z^n$  и в этом случае не имеет целочисленных решений.

Рассмотрим ф. (9а) в следующей позиции.

Имеем:  $Z^{2n} - X^{2n} = 2 \cdot k \cdot Y^n$ . Выразим  $Y^n = 2^n \cdot Y_0^n$  при  $n \geq 3$ .

В данном случае  $2^n \cdot Y_0^n$  можно выразить разностью квадратов двух нечётных чисел. Тогда разложение ф. (9а) будет соответствовать ф. (9b) и ф. (9c). Т. е. с отсутствием целочисленных решений.

При  $n = 2$  ф. (9а) будет выглядеть так:

$$Z^4 - X^4 = 2 \cdot k \cdot 2^2 \cdot Y_0^2 = 2^3 \cdot k \cdot Y_0^2.$$

Выразим  $2^3 \cdot k \cdot Y_0^2$  разностью квадратов нечётных чисел.

$$2^3 \cdot k \cdot Y_0^2 = (A_2^2 - B_2^2).$$

Тогда ф. (9а) будет такой:  $Z^4 - X^4 = A_2^2 - B_2^2$ . Следовательно, уравнение  $X^2 + Y^2 = Z^2$  может иметь решения в целых числах.

Приведённое доказательство является приемлемым, для всех трёх частных случаев «Полного доказательства Великой теоремы Ферма методом деления».

Рассмотрим первый случай, когда  $n > 2$  чётное число.

Случай 1.  $Z, X$  - нечётные,  $Y$  - чётное,  $n$  - чётное.

Имеется:  $X^n + Y^n = Z^n$ .

Преобразуем исходное уравнение:  $Z^n - X^n = Y^n$ . (1) Разложим на множители ф. (1).  $Z^{\frac{n}{2}} + X^{\frac{n}{2}} = Y^{(n-m)}$ . (2)  $Z^{\frac{n}{2}} - X^{\frac{n}{2}} = Y^m$ . (3)

Хотя абзац после ф.(5) разъясняет суть разложения на ф.(2) и ф. (3), поясним всё же этот момент. Сумма двух нечётных чисел и разность этих же чисел - числа чётные, но одно из них имеет множителем только одно число 2, другое - множителем  $2^2$ , а в общем случае  $2^{(n-1)}$ . Разложение на множители  $Z^n - X^n = Y^n$  при чётном  $n = 2k$  соответствует ф.(2) и ф.(3), но имеются два случая: когда  $Y^{(n-m)}$  имеет множитель 2, а  $Y^m$  множитель  $2^{(n-1)}$ , и когда  $Y^{(n-n)}$  имеет множитель  $2^{(n-1)}$ , а  $Y^m$  только один множитель 2. Вариантов разложения может быть несколько, но все они соотносятся с этими двумя случаями, отдельно друг от друга рассмотренными в Случай 1. (См. ф. (6) и ф. (13)).

Из почленного сложения ф. (2) и ф. (3) имеем:  $2 \cdot Z^{\frac{n}{2}} = Y^{(n-m)} + Y^m$ ;  $Z^{\frac{n}{2}} = \frac{Y^{(n-m)} + Y^m}{2}$ ; (4) а из почленного вычитания ф. (3) из ф. (2) имеем:  $2 \cdot X^{\frac{n}{2}} = Y^{(n-m)} - Y^m$ ;  $X^{\frac{n}{2}} = \frac{Y^{(n-m)} - Y^m}{2}$ . (5)

Из ф. ф. (4) и (5) видно, что при соблюдении условия о нечётности  $Z$  и  $X$  необходимо, чтобы одно из чётных чисел  $Y^{(n-m)}$  или  $Y^m$  имело множителем только одно число 2. Тогда другое число должно иметь множителем  $2^{(n-1)}$ , поскольку  $Y^n$ -число чётное и имеет множителем минимум одно число  $2^n$ . При этом  $Y^{(n-m)}$  и  $Y^n$  не могут иметь общих множителей, кроме оговорённых выше кратных 2, поскольку в противном случае такие множители должны иметь также  $Z^n$  и  $X^n$ , что противоречит условию о взаимной простоте  $Z, X$  и  $Y$ .

Поэтому  $Y^{(n-m)}$  и  $Y^m$  должны состоять из различных множителей числа  $Y^n$  в той же степени, в степени  $n$ , если исходить из предположения, что исходное уравнение имеет целочисленные решения.

Поскольку из ф. (4) и ф. (5) следует, что одно из чисел  $Y^{(n-m)}$  или  $Y^m$  должно иметь множителем только одно число 2, а оба должны быть в степени  $n$ , то примем ф. (2) и ф. (3) в виде: Место для формулы.  $Z^{\frac{n}{2}} + X^{\frac{n}{2}} = 2 \cdot Y_1^n$ ; (6)  $Z^{\frac{n}{2}} - X^{\frac{n}{2}} = 2^{(n-1)} \cdot Y_2^n$ ; (7) имея в виду, что  $Y_1^n$  - число нечётное.

Из ф. ф. (4) и (5) выразим значение  $Z^{\frac{n}{2}}$  и  $X^{\frac{n}{2}}$ , подставив вместо  $Y^{(n-m)}$  значение  $2 \cdot Y_1^n$ , а вместо  $Y^m$  значение  $2^{(n-1)} \cdot Y_2^n$ .

$$Z^{\frac{n}{2}} = \frac{2 \cdot Y_1^n + 2^{(n-1)} \cdot Y_2^n}{2} = Y_1^n + 2^{(n-2)} \cdot Y_2^n; \quad (8)$$

$$X^{\frac{n}{2}} = \frac{2 \cdot Y_1^n - 2^{(n-1)} \cdot Y_2^n}{2} = Y_1^n - 2^{(n-2)} \cdot Y_2^n. \quad (9)$$

Поскольку  $X^{\frac{n}{2}}$  является степенью числа  $X$  при чётном  $n \geq 4$ , то его можно разложить на множители. Разложим выражение (9) на множители по формуле для разности  $n$ -х степеней.  $X^{\frac{n}{2}} = (Y_1 - \sqrt{2^{(n-2)}} \cdot Y_2) \cdot (Y_1^{(n-1)} + \dots + 2^{\frac{(n-2)(n-1)}{n}} \cdot Y_2^{(n-1)})$ . (10) Очевидно, что  $X^{\frac{n}{2}}$  невозможно разложить на целочисленные множители по формуле разности  $n$  - х степеней.

Рассмотрим ф. (6) и ф. (7), которые удовлетворяют разложению на множители разности квадратов двух чисел при чётном  $n > 3$ .  $Z^n - X^n = Y^n$ .  $Y^n$  - чётное.  $Z^{\frac{n}{2}} + X^{\frac{n}{2}} = 2 \cdot Y_1^n$ ; (6)  $Y_1^n$  - нечётное.  $Z^{\frac{n}{2}} - X^{\frac{n}{2}} = 2^{(n-1)} \cdot Y_2^n$ ; (7)

Нужно заметить, что разложение на множители формулы  $Z^2 - X^2 = Y^2$ , соответствующее «пифагоровым тройкам», где  $Y^2$  - чётное число, даёт результатом один множитель, содержащий только одно число 2, а другой множитель кратен числу 8, при этом чётное число этих троекратно именно числу 4.

Рассмотрим разложение на множители ф. (7) при показателе  $n$  кратном 4 для иллюстрации «Общего случая доказательства».

Формула (7), на первый взгляд, тоже может удовлетворять условию кратности числу 8, однако преобразуем её правую часть. Преобразуем  $2^{(n-1)} \cdot Y_2^n$  следующим образом:

$$2^{(n-1)} \cdot Y_2^n = \frac{2^n \cdot Y_2^n}{2} = \frac{Y_3^n}{2}.$$

Выразим  $Y_3^n$  разностью квадратов двух нечётных чисел, поскольку чётное число, имеющее множителем  $2^2$  при  $n > 2$ , можно хотя бы один раз представить такой разностью, где первый множитель разложения разности квадратов, имеет только один множитель 2, а второй – множитель  $2^{(n-1)}$ .

Пусть:  $Y_3^n = A^2 - B^2$ .

$$\text{Тогда: } \frac{Y_3^n}{2} = \frac{A^2 - B^2}{2} = \frac{A^2}{2} - \frac{B^2}{2}. \quad (11)$$

Разложим ф. (11) на множители:

$$\frac{A^2}{2} - \frac{B^2}{2} = \left(\frac{A}{\sqrt{2}} - \frac{B}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{A}{\sqrt{2}} + \frac{B}{\sqrt{2}}\right). \quad (12)$$

(12a)

Из ф. ф. (12) и (12a) можно сделать вывод, что ф. (7), а также уравнение  $X^n + Y^n = Z^n$  при чётном  $n$ , кратном 4, не имеет решения в целых числах.

Допустим:  $Z^{\frac{n}{2}} + X^{\frac{n}{2}} = 2^{(n-1)} \cdot Y_4^n$ ; (13)  $Z^{\frac{n}{2}} - X^{\frac{n}{2}} = 2 \cdot Y_5^n$ . (14)

Очевидно, что ф. (14) не имеет целочисленных решений при  $n$  кратных 4, поскольку левая часть уравнения имеет множителем минимум  $2^3$ , а правая только 2 при нечётном  $Y_5^n$ .

Доказано, что корень  $k$  из целого числа является рациональным числом только тогда, когда число под корнем является  $k$ -ой степенью другого целого числа, в остальных случаях такой корень иррациональное число. [3] Поэтому  $\sqrt[n]{2^{(n-2)}}$  - число иррациональное, поскольку другим, меньшим  $2^n$ , может быть только 1.

Следовательно, опираясь на ф. (10), ф. (16) и результаты разложения правых частей ф. (7) и ф.(13), можно заключить, что  $X^{\frac{n}{2}}$  невозможно разложить на целочисленные множители, и уравнение  $X^n + Y^n = Z^n$  при чётном  $n > 2$  не имеет решения в целых положительных числах.

При этом особо нужно отметить, что для  $\sqrt[n]{2^{(n-2)}} = 2^{\frac{(n-2)}{n}}$  при нечётном  $\frac{n}{2} = 2k+1$ , характерен следующий ряд показателей:  $\frac{(n-2)}{n} \cdot \frac{0}{2}$ ;  $\frac{4}{6}$ ;  $\frac{8}{10}$ ;  $\frac{12}{14}$ ;  $\frac{16}{18}$ ;  $\frac{20}{22}$  ... , где первый показатель  $-\frac{0}{2}$  соответствует уравнению  $X^2 + Y^2 = Z^2$  при  $2^{\frac{0}{2}} = \sqrt{2^0} = \sqrt{1} = 1$ , что делает возможным его целочисленные решения при невозможности таковых для остального ряда показателей.

Случай 2.  $Z$ ;  $X$  - нечётные,  $Y$  - чётное,  $n$  - нечётное. Имеем:  $X^n + Y^n = Z^n$ .

Возведём левую и правую часть исходной формулы в квадрат.  $X^{2n} + 2 \cdot X^n \cdot Y^n + Y^{2n} = Z^{2n}$ .

Преобразуем полученную формулу следующим образом:

$$Z^{2n} - X^{2n} = Y^{2n} + 2 \cdot X^n \cdot Y^n = Y^n(Y^n + 2 \cdot X^n). \quad (1)$$

Разложим ф. (1) на множители.

$$Z^n + X^n = Y^n + 2 \cdot X^n; \quad (2)$$

$$Z^n - X^n = Y^n. \quad (3)$$

$Y^n$  - чётное число, поэтому выразим его как  $2^n \cdot Y_1^n$ .

Запишем ф. (2) и ф. (3) следующим образом:

$$Z^n + X^n = 2 \cdot (2^{(n-1)} \cdot Y_1^n + X^n);$$

$$Z^n - X^n = 2^n \cdot Y_1^n.$$

Примем  $Z^n + X^n = 2 \cdot (2^{(n-1)} \cdot Y_1^n + X^n)$  в виде  $Z^n + X^n = 2 \cdot Y_2^n$ , при нечётном  $Y_2^n$ , поскольку целое положительное число можно выразить  $n$ -ой степенью другого положительного числа.

Итак, имеем:

$$Z^n + X^n = 2 \cdot Y_2^n; \quad (4)$$

$$Z^n - X^n = 2^n \cdot Y_1^n. \quad (5)$$

(См. Общий случай для ф. ф. (4) и (5).)

Сложим почленно ф. ф. (4) и (5).

Откуда:

$$2 \cdot Z^n = 2 \cdot Y_2^n + 2^n \cdot Y_1^n, \text{ или}$$

$$Z^n = 2 \cdot \frac{Y_2^n + 2^{(n-1)} \cdot Y_1^n}{2};$$

$$Z^n = Y_2^n + 2^{(n-1)} \cdot Y_1^n. \quad (6)$$

Вычтем почленно из ф. (4) ф. (5).

$$2 \cdot X^n = 2 \cdot Y_2^n - 2^n \cdot Y_1^n.$$

$$X^n = 2 \cdot \frac{Y_2^n - 2^{(n-1)} \cdot Y_1^n}{2};$$

$$X^n = Y_2^n - 2^{(n-1)} \cdot Y_1^n. \quad (7)$$

Из ф. ф. (6) и (7) видно, что  $Y_2^n$  и  $Y_1^n$  не могут иметь общих множителей при сохранении условия о взаимной простоте  $Z, X, Y$ ; а ф. (6) и ф. (7), т. е.  $Z^n$  и  $X^n$ , можно разложить на множители по формулам разложения на множители разности  $n$ -х и суммы  $n$ -х степеней при нечётном  $n=2k+1$ .

Разложим на множители ф.(6) и ф.(7).

$$Z^n = (Y_2 + \sqrt[n]{2^{(n-1)}} \cdot Y_1)(Y_2^{(n-1)} - \dots + 2^{\frac{(n-1)^2}{n}} \cdot Y_1^{(n-1)}); \quad (8)$$

$$X^n = (Y_2 - \sqrt[n]{2^{(n-1)}} \cdot Y_1)(Y_2^{(n-1)} + \dots + 2^{\frac{(n-1)^2}{n}} \cdot Y_1^{(n-1)}). \quad (9)$$

Итак,  $X^n$  нельзя разложить на целочисленные множители, а значит уравнение  $X^n + Y^n = Z^n$  не имеет решений в целых положительных числах при нечётном  $n \geq 3$ .

Случай 3.

$X > Y$  - нечётные,  $Z$  - чётное,  $n$  - нечётное.

Кроме известного доказательства, что  $Z$  в уравнении  $X^n + Y^n = Z^n$  не может быть чётным числом при чётном  $n$ , заключающемся в неравенстве

суммы квадратов двух нечётных чисел и квадрата чётного числа, возможно ещё одно доказательство этого случая.

Имеется:

$$X^n + Y^n = Z^n. \quad (1)$$

Вычтем из левой и правой частей уравнения (1)  $2 \cdot Y^n$ .

$$X^n - Y^n = Z^n - 2 \cdot Y^n; \text{ где}$$

$$Z^n - 2 \cdot Y^n = 2^n \cdot Z_1^n - 2 \cdot Y^n = 2 \cdot (2^{(n-1)} \cdot Z_1^n - Y^n);$$

с нечётным  $(2^{(n-1)} \cdot Z_1^n - Y^n) = a$ .

Тогда:

$$X^n - Y^n = 2 \cdot a. \quad (2)$$

Поскольку  $n$  чётное по условию, то  $X^n - Y^n$  можно разложить, как разность квадратов. Пусть  $X^{\frac{n}{2}} + Y^{\frac{n}{2}} = 2 \cdot b$ , а  $X^{\frac{n}{2}} - Y^{\frac{n}{2}} = 2 \cdot c$ , поскольку  $X$  и  $Y$  нечётные числа.

Тогда:

$$X^n - Y^n = 2 \cdot b \cdot 2 \cdot c = 4 \cdot b \cdot c. \quad (3)$$

Сравним ф. (2) и ф. (3).

$2 \cdot a = 4 \cdot b \cdot c$ ; или  $a = 2 \cdot b \cdot c$ , т. к.  $a$  - нечётное число.

Итак: доказано, что  $Z$  в уравнении  $X^n + Y^n = Z^n$  не может быть чётным числом при чётном  $n \geq 4$  и целочисленных решениях уравнения.

Рассмотрим доказательство невозможности чётного  $Z$  при нечётном  $n$ .

$X > Y$  - нечётные,  $Z$  - чётное,  $n$  - нечётное.

Преобразуем уравнение  $X^n + Y^n = Z^n$ , вычтя из левой и правой его частей  $2 \cdot Y^n$ .

Имеем:

$$X^n - Y^n = Z^n - 2 \cdot Y^n = 2 \cdot (2^{(n-1)} \cdot Z_1^n - Y^n). \quad (4)$$

Отметим, что  $(2^{(n-1)} \cdot Z_1^n - Y^n)$  - нечётное число.

Примем  $2^{(n-1)} \cdot Z_1^n - Y^n = Z_2^n$ .

Тогда ф.(4) примет вид:

$$X^n - Y^n = 2 \cdot Z_2^n. \quad (5)$$

Представим уравнение (1) и уравнение (5) в качестве сомножителей разности квадратов  $X^n$  и  $Y^n$ :

$$(X^n + Y^n)(X^n - Y^n) = X^{2n} - Y^{2n} = 2 \cdot Z_2^n \cdot Z^n = 2 \cdot (Z_2 \cdot Z)^n. \quad (6) \quad (\text{См. Общий случай.})$$

Произведём почленное сложение и вычитание уравнения (1) и уравнения (5), откуда имеем:

$$2 \cdot X^n = Z^n + 2 \cdot Z_2^n.$$

Выразим  $Z^n = 2^n \cdot Z_3^n$ . Тогда:

$$X^n = \frac{Z^n + 2 \cdot Z_2^n}{2} = 2 \cdot \frac{2^{(n-1)} \cdot Z_3^n - Z_2^n}{2} = 2^{(n-1)} \cdot Z_3^n + Z_2^n; \quad (7)$$

$$2 \cdot Y^n = Z^n - 2 \cdot Z_2^n;$$

$$Y^n = \frac{Z^n - 2 \cdot Z_2^n}{2} = 2 \cdot \frac{2^{(n-1)} \cdot Z_3^n - Z_2^n}{2} = 2^{(n-1)} \cdot Z_3^n - Z_2^n. \quad (8)$$

Разложим ф. (7) по формуле разложения на множители суммы  $n - x$  степеней при нечётном  $n$ .

$$X^n = 2^{(n-1)} \cdot Z_3^n + Z_2^n = \left( \sqrt[n]{2^{(n-1)}} \cdot Z_3 + Z_2 \right) \left( 2^{(n-1)^2} \cdot Z_3^{(n-1)} - \dots + Z_2^{(n-1)} \right). \quad (9)$$

Разложим ф. (8) на множители по формуле разложения на множители разности  $n-x$  степеней, имея в виду, что  $Y^n$  нечётное число.

$$Y^n = 2^{(n-1)} Z_3^n - Z_2^n = \left( \sqrt[n]{2^{(n-1)}} \cdot Z_3 - Z_2 \right) \left( 2^{\frac{(n-1)^2}{n}} Z_3^{(n-1)} + \dots + Z_2^{(n-1)} \right). \quad (10)$$

Из ф.ф. (9) и (10) следует, что разложение  $X^n$  и  $Y^n$  на целочисленные множители невозможно, а значит  $Z$  не может быть чётным числом в уравнении (1), поскольку уравнение не имеет целочисленных решений.

Общий вывод: для рационального числа  $n \geq 3$  уравнение  $X^n + Y^n = Z^n$  не имеет решений в целых положительных числах  $X, Y, Z$ .

#### Список литературы:

1. Сингх С. Великая теорема Ферма. М.: МЦИМО, 2000 г.
  2. Серпинский В. Пифагоровы треугольники. М.: Учпедгиз, 1959 г.
  3. Гусев В. А., Мордкович А. Г. Математика: учебное пособие. М.: Высшая школа, 1984 г.
- © С. И. Ведерников, 2018

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ГРУППОВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ В СЛУЧАЕ МНОГОМЕРНЫХ ДИСКРЕТНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

*Каменева Светлана Владимировна*

*старший преподаватель кафедры высшей математики, ПГНИУ, г. Пермь*

### АННОТАЦИЯ

В данной статье представлены методы групповой и поточечной классификации, позволяющие исследовать вероятностные модели многомерных дискретных распределений. Построены оптимальные решающие правила для многомерного распределения Пойа, полиномиального распределения, многомерного гипергеометрического распределения. В качестве частных случаев приведены решающие правила поточечной классификации данных совокупностей. Рассмотрены статистические решающие правила групповой классификации, построенные на основе оценок максимального правдоподобия и несмещенных оценок, определена их эффективность.

### ABSTRACT

The methods of group and pointwise classification allowing investigate probability models of multivariate discrete distributions are presented in this article. Optimum decisive rules for a multivariate distribution of Polya, a polynomial distribution, a multivariate hypergeometric distribution are constructed. Decisive rules of pointwise classification of these distributions are given as special cases. The statistical decisive rules of group classification constructed on the basis of maximum likelihood estimates and unbiased estimators are considered. Their effectiveness is defined.

**Ключевые слова:** дискретные распределения, многомерное распределение Пойа, полиномиальное распределение, статистическая групповая классификация, статистическое моделирование.

**Keywords:** discrete distributions, multidimensional distribution of Polya, polynomial distribution, statistical group classification, statistical modeling.

Дискретные распределения служат математическими моделями для описания многих реальных задач и процессов. В медико-биологических исследованиях

широко используются такие многомерные распределения, как полиномиальное распределение и распределение Пойа. На основе полиномиального распреде-

ления строятся модели, позволяющие оценить эффективность новых сывороток и вакцин. Распределение Пойа широко используется при моделировании эпидемий заразных заболеваний, так как полностью описывает процесс заражения, при котором каждое заболевание увеличивает вероятность дальнейших заболеваний [6]. Многие из проблем, возникающих при подборе и анализе соответствующей модели распределения, описывающей реальный процесс, сводятся к задачам статистического оценивания, статистической проверки гипотез и статистической классификации. Поэтому их решение является весьма актуальным с теоретической и практической точки зрения при разработке и обосновании математических моделей реальных задач естествознания.

В данной статье исследован статистический подход к анализу дискретных данных с помощью методов статистической групповой классификации. Задачи групповой и поточечной классификации решались ранее в основном для совокупностей, имеющих непрерывные распределения. Реальные задачи классификации, как правило, сводятся к вероятностной модели, основанной на предположении о принадлежности рассматриваемой совокупности данных к известным и наиболее часто встречающимся параметрическим семействам распределений, к таким как многомерное нормальное распределение, многомерное распределение Стюдента, распределение Уишарта, экспоненциальное распределение.

$$P(X^{(1)} = x^{(1)}, \dots, X^{(k)} = x^{(k)} | n) = \frac{n!}{\prod_{i=1}^k x^{(i)}!} \cdot \frac{\prod_{i=1}^k (W^{(i)})^{\lfloor x^{(i)}/S \rfloor}}{W^{\lfloor n/S \rfloor}}. \quad (1)$$

Здесь  $x^{(i)}$  - число шаров  $i$ -го цвета ( $i = \overline{1, k}$ ) вынутых при  $n$  извлечениях,  $\sum_{i=1}^k x^{(i)} = n$ .

На практике более широко используется преобразованное распределение Пойа. Обозначим в

В статье разработаны методы групповой и поточечной классификации, позволяющие исследовать вероятностные модели дискретных распределений. Построены оптимальные решающие правила групповой классификации для многомерных дискретных распределений. В качестве частных случаев получены решающие правила поточечной классификации рассматриваемых многомерных совокупностей.

Далее приведем все теоретические выкладки на примере многомерного распределения Пойа, как наиболее распространенного на практике многомерного дискретного распределения.

Модель эксперимента, соответствующая распределению Пойа, впервые была введена в работе [5] в качестве примера зависимых друг от друга величин, к которым нельзя применить закон больших чисел. Многомерный аналог распределения Пойа задается следующей урновой схемой [3]. Пусть урна содержит  $W$  шаров, каждый из которых окрашен в один из  $k$  цветов, причем имеется  $W^{(i)}$  шаров  $i$ -го цвета ( $0 < W^{(i)} < W$ ,  $i = \overline{1, k}$ ,  $\sum_{i=1}^k W^{(i)} = W$ ). Каждый вынутый шар возвращается назад в урну вместе с  $S$  шарами ( $S > 1$ ) того же цвета.

В этом случае вероятность распределения будет иметь следующий вид:

формуле (1)  $\theta^{(i)} = \frac{W^{(i)}}{W}$ ,  $\alpha = \frac{S}{W}$  и получим многомерное распределение Пойа, для которого вероятность того, что вектор  $X = (X^{(1)}, \dots, X^{(k)})'$  примет фиксированное значение  $x = (x^{(1)}, \dots, x^{(k)})'$  задается формулой

$$P(X^{(1)} = x^{(1)}, \dots, X^{(k)} = x^{(k)} | n) = \frac{n!}{\prod_{i=1}^k x^{(i)}!} \cdot \frac{\prod_{i=1}^k (\theta^{(i)})^{\lfloor x^{(i)}/\alpha \rfloor}}{1^{\lfloor n/\alpha \rfloor}}. \quad (2)$$

Здесь вероятности  $\theta^{(i)}$  удовлетворяют условиям:  $0 < \theta^{(i)} < 1$ ,  $i = \overline{1, k}$ ,  $\sum_{i=1}^k \theta^{(i)} = 1$ ,  $\theta^{(k)} = 1 - \sum_{i=1}^{k-1} \theta^{(i)}$ .

В дальнейшем соотношение (2) будет использоваться как основная формула, задающая многомерное распределение Пойа.

Математические ожидания и дисперсия для распределения (2) находятся следующим образом:

$$M_{\theta^{(i)}}(X) = n\theta^{(i)}, \quad D_{\theta^{(i)}}(X) = n\theta^{(i)} \left(1 - \theta^{(i)}\right) \frac{1 + n\alpha}{1 + \alpha}, \quad i = \overline{1, k}.$$

Известно, что при  $\alpha = 0$  из распределения (2) следует полиномиальное распределение. В случае полиномиального распределения вероятность того, что вектор  $X = (X^{(1)}, \dots, X^{(k-1)}, X^{(k)})'$  примет фиксированное значение  $x = (x^{(1)}, \dots, x^{(k-1)}, x^{(k)})'$  задается формулой

$$P_{\theta}(X^{(1)} = x^{(1)}, \dots, X^{(k-1)} = x^{(k-1)}, X^{(k)} = x^{(k)} | n) = n! \prod_{i=1}^k \frac{(\theta^{(i)})^{x^{(i)}}}{x^{(i)!}}. \quad (3)$$

Здесь  $X^{(k)} = n - \sum_{i=1}^{k-1} X^{(i)}$ ,  $\sum_{i=1}^k x^{(i)} = n$ ;  $x^{(i)}$  - целые неотрицательные числа ( $i = \overline{1, k}$ ); вероятности  $\theta^{(i)}$  удовлетворяют условиям:  $0 < \theta^{(i)} < 1$ ,  $i = \overline{1, k}$ ,  $\theta^{(k)} = 1 - \sum_{i=1}^{k-1} \theta^{(i)}$ .

Также из распределения (2) при  $\theta^{(i)} = \frac{N^{(i)}}{N}$ ,  $0 < N^{(i)} < N$  ( $i = \overline{1, k}$ ),  $\sum_{i=1}^k N^{(i)} = N$ ,  $\alpha = -\frac{1}{N}$  следует многомерное гипергеометрическое распределение. Его вероятности задаются соотношением

$$P_{N^{(1)}, \dots, N^{(k)}}(X^{(1)} = x^{(1)}, \dots, X^{(k)} = x^{(k)} | N, n) = \frac{\prod_{i=1}^k \binom{N^{(i)}}{x^{(i)}}}{\binom{N}{n}}, \quad (4)$$

где  $N^{(i)}$  ( $i = \overline{1, k}$ ) – натуральные числа,  $N > n$ .

Построим оптимальные решающие правила групповой классификации для многомерного распределения Пойа (2). Так как случай  $M > 2$  классов сводится к последовательному решению задач классификации двух классов, то далее будут приведены правила групповой классификации полностью описанных двух классов  $\pi_1$  и  $\pi_2$ , подробно они изложены в работе [4].

При отсутствии какой-либо априорной информации о вероятностях заданных распределений  $P(\pi_{00} | \pi_s)$  ( $s = 1, 2$ ) оптимальное решающее правило групповой классификации, основанное на отношении функций правдоподобия будет иметь вид

$$\pi_{00} \subset \pi_1, \text{ если } \frac{L(\pi_{00} | \pi_1)}{L(\pi_{00} | \pi_2)} \geq V, \quad (5)$$

где  $V = \frac{q_2 C(1/2)}{q_1 C(2/1)}$  - заданный порог.

Если же априори известно, что условные распределения вероятностей  $P(\pi_{00} | \theta_s)$  зависят от некоторого параметра  $\theta_s$  ( $s=1, 2$ ), то оптимальное решающее правило групповой классификации строится как отношение условных распределений вероятностей достаточной статистики  $t$  вида

$$\pi_{00} \subset \pi_1, \text{ если } \frac{P(t | \theta_1)}{P(t | \theta_2)} \geq V. \quad (6)$$

Пусть объекты в совокупностях  $\pi_s$  ( $s=1, 2$ ) имеют многомерное распределение Пойа с вероятностями (2). При отнесении выборки  $\pi_{00}$  к одной из двух совокупностей  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  оптимальное решающее правило групповой классификации (5), построенное на основе отношения функций правдоподобия, запишется следующим образом

$$\pi_{00} \subset \pi_1, \text{ если } \frac{1^{[nn_0; \alpha_2]}}{1^{[nn_0; \alpha_1]}} \cdot \prod_{i=1}^k \frac{(\theta_1^{(i)})^{U_0^{(i); \alpha_1}}}{(\theta_2^{(i)})^{U_0^{(i); \alpha_2}}} \geq V, \quad (7)$$

обозначение  $U_0^{(i)}$  введенное ранее для обозначения  $i$ -й компоненты достаточной статистики используется для замены суммы, так как  $U_0^{(i)} = \sum_{j=1}^{n_0} x_{0j}^{(i)}$ ,  $i = \overline{1, k}$ .

Из правила (7) при  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$  следует оптимальное решающее правило групповой классификации для совокупностей, имеющих полиномиальное распределение (3) вида

$$\pi_{00} \subset \pi_1, \text{ если } \prod_{i=1}^k \left( \frac{\theta_1^{(i)}}{\theta_2^{(i)}} \right)^{U_0^{(i)}} \geq V. \quad (8)$$

При  $\theta_s^{(i)} = N_s^{(i)} / N$  ( $i = \overline{1, k}$ ;  $s = 1, 2$ ) и  $\alpha_1 = \alpha_2 = -\frac{1}{N}$ , то из правила (7) можно получить оптимальное решающее правило групповой классификации совокупностей, имеющих многомерное гипергеометрическое распределение (4), задаваемое соотношением

$$\pi_{00} \subset \pi_1, \text{ если } \prod_{i=1}^k \left( \frac{N_1^{(i)}}{N_2^{(i)}} \right)^{\left[ U_0^{(i)}, -\frac{1}{N} \right]} \geq V. \quad (9)$$

При  $n_0 = 1$  из правила (7) следует решающее правило поточечной классификации совокупностей, имеющих многомерное распределение Пойа вида

$$x \in \pi_1, \text{ если } \frac{1^{[n; \alpha_2]}}{1^{[n; \alpha_1]}} \cdot \prod_{i=1}^k \frac{(\theta_1^{(i)})^{[x^{(i); \alpha_1}]}}{(\theta_2^{(i)})^{[x^{(i); \alpha_2}]}} \geq V. \quad (10)$$

Аналогично методам построения правил групповой классификации, из правила (10) могут быть получены решающие правила поточечной классификации полиномиального и многомерного гипергеометрического распределений.

Если ранее распределения данных внутри совокупностей  $\pi_s$  ( $s = \overline{1, M}$ ) предполагались известными, то далее будем считать, что распределения данных известны лишь частично, т.е. содержат неизвестные параметры. В этом случае совокупности задаются только конечными подмножествами своих представителей  $\pi_{s0} = (x_{s1}, x_{s2}, \dots, x_{sN_s})$ , называемыми обучающими выборками объемов  $N_s$  из совокупностей  $\pi_s$  ( $s = \overline{1, M}$ ).

Пусть объекты в совокупностях  $\pi_s$  распределены в соответствии с вероятностями  $P(x | \theta_s)$ , которые зависят от неизвестного параметра  $\theta_s \in \Theta$ . Как и ранее, для простоты рассматривается случай, когда имеются только две совокупности  $\pi_1$  и  $\pi_2$ , заданные своими обучающими выборками  $\pi_{10}$  и  $\pi_{20}$ , соответственно, и выборка  $\pi_{00}$ , которую нужно отнести к одной из них.

В классической задаче распознавания образов по одному объекту (поточечной классификации) [2], решающие правила строились только по обучающим выборкам  $\pi_{s0}$  ( $s=1,2$ ). Это означало, что структурно они включают только отношения независимых величин. Позднее, в работе [1], был введен принципиально новый подход к решению задач статистической групповой классификации. Классифицируемая выборка  $\pi_{00}$  стала использоваться вместе с обучающими выборками  $\pi_{s0}$  для построения самих статистических решающих функций. При таком подходе возникает другая структура решающих правил, заключающаяся в том, что эти правила основаны на отношениях зависимых случайных величин. В данной статье, согласно вто-

рому подходу, состоятельные оценки и статистические решающие правила строятся на основе объединенной выборки  $\pi_{s0} \cup \pi_{00}$ . Как следствия из них, будут приведены статистические решающие правила, построенные на основе обучающих выборок  $\pi_{s0}$ .

Пусть объекты в совокупностях  $\pi_s$  имеют полиномиальное распределение (3) с неизвестным параметром  $\theta_s$  ( $s=1,2$ ). При отнесении выборки  $\pi_{00}$  к одной из совокупностей  $\pi_1, \pi_2$  статистическое решающее правило групповой классификации, основанное на отношении оценок максимального правдоподобия, построенных по объединенной выборке  $\pi_{s0} \cup \pi_{00}$  ( $s=1,2$ ), будет иметь вид

$$\pi_{00} \subset \pi_1, \text{ если } \prod_{i=1}^k \left( \frac{(N_2 + n_0) U^{(i)}_{N_1 + n_0}}{(N_1 + n_0) U^{(i)}_{N_2 + n_0}} \right)^{U_0^{(i)}} \geq V. \quad (11)$$

Статистическое решающее правило (11), основанное на отношении оценок максимального правдоподобия, построенных по обучающей выборке  $\pi_{s0}$  ( $s=1,2$ ) примет вид

$$\pi_{00} \subset \pi_1, \text{ если } \prod_{i=1}^k \left( \frac{N_2 \cdot U^{(i)}_{N_1}}{N_1 \cdot U^{(i)}_{N_2}} \right)^{U_0^{(i)}} \geq V, \quad (12)$$

где  $U_{N_1}^{(i)} = \sum_{j=1}^{N_1} x_{1j}^{(i)}$ ,  $U_{N_2}^{(i)} = \sum_{j=1}^{N_2} x_{2j}^{(i)}$ ,  $i = \overline{1, k}$ .

При  $n_0 = 1$  из правил (11), (12) получаются статистические решающие правила поточечной классификации для полиномиального распределения

$$x \in \pi_1, \text{ если } \prod_{i=1}^k \left( \frac{(N_2 + 1)(U^{(i)}_{N_1} + x^{(i)})}{(N_1 + 1)(U^{(i)}_{N_2} + x^{(i)})} \right)^{x^{(i)}} \geq V; \quad (13)$$

$$x \in \pi_1, \text{ если } \prod_{i=1}^k \left( \frac{N_2 \cdot U^{(i)}_{N_1}}{N_1 \cdot U^{(i)}_{N_2}} \right)^{x^{(i)}} \geq V. \quad (14)$$

В отличие от оценок максимального правдоподобия, несмещенные оценки существуют не для любых функций неизвестного параметра  $\theta$ , в частности, возможны ситуации, когда несмещенной оценки не существует даже для самого параметра  $\theta$ . Однако, во всех случаях, когда несмещенная оценка существует для заданной функции неизвестного параметра  $\theta$ , рекомендуется пользоваться именно ею, так как важное свойство асимптотической несмещенности оценки для нее выполняется автоматически. Также, в классе несмещенных оценок существует единственная оценка равномерно лучшая в этом классе в смысле минимума дисперсии и задача нахождения этой оценки имеет решение.

Далее построим статистические решающие правила групповой и поточечной классификации в случае полиномиального распределения (3) при неизвестном значении параметра  $\theta_s$  ( $s=1,2$ ), используя его несмещенные оценки.

Пусть объекты в совокупностях  $\pi_s$  имеют полиномиальное распределение (3), где параметр  $\theta_s$  неизвестен ( $s=1,2$ ). При отнесении выборки  $\pi_{00}$  к одной из совокупностей  $\pi_1, \pi_2$  статистическое решающее правило групповой классификации, основанное на отношении несмещенных оценок, построенных по объединенной выборке  $\pi_{s0} \cup \pi_{00}$  ( $s=1,2$ ) будет иметь вид

$$\pi_{00} \subset \pi_1, \quad \text{если} \quad \frac{(nN_1)! [n(N_2 + n_0)]! \prod_{i=1}^k U^{(i)}_{N_2}! U^{(i)}_{N_1+n_0}!}{(nN_2)! [n(N_1 + n_0)]! \prod_{i=1}^k U^{(i)}_{N_1}! U^{(i)}_{N_2+n_0}!} \geq V. \quad (15)$$

УДК 539.3

## КОЛЕБАНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ НЕОДНОРОДНЫХ СТЕРЖНЕЙ В УПРУГОЙ СРЕДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК.

*Мамедли Рамиль Эльман оглы*  
Нижевартовский Государственный Университет  
доцент кафедры ИиМПИ

### АННОТАЦИЯ

В статье исследуется задача собственных колебаний двухслойных неоднородных стержней при нахождении в неравномерном температурном поле под действием термомеханических сил.

Здесь предполагается, что слои стержня изготовлены из разных неоднородных изотропных материалов, и температура является непрерывной функцией координаты толщины. ( $T=T(z)$ ).

Для упругого основания принимается нелинейный модель и предполагается, что гипотеза плоских сечений справедлива для всей толщины элемента стержня. В общем виде получено уравнение колебаний рассматриваемого стержня и для конкретного случая найдена формула для собственной частота колебаний.

**Ключевые слова:** неоднородный двухслойный стержень, температура, колебания, собственная частота колебаний.

## THE VIBRATION OF NONHOMOGENEOUS TWO-LAYER RODS AGAINST THE EFFECT OF THERMO-MECHANICAL STRESSES IN AN ELASTIC FOUNDATION.

Mamedli R.E.

Nizhnevartovsk State University

### ABSTRACT

We study the problem of vibration two-layered nonhomogeneous rectilinear rods on an elastic foundation against the effect of thermo-mechanical stresses in this article.

It is assumed that the rod is in the uneven temperature field and the elasticity modules of the material layers depend on temperature.

For the elastic foundation of nonlinear model is accepted and it is assumed that the hypothesis of plane sections is valid for the entire thickness of the element of the rod. In general, we achieve the steadiness equation of the considered rod, and a formula is found for determining the frequency of vibration.

**Keywords:** nonhomogeneous two-layered rod, temperature, vibration, critical load.

### Введение

Многослойные стержни часто используются в качестве несущих элементов во многих сложных конструкциях, работающих в различных режимах нагружения. Такие конструкции в некоторых случаях находятся на нелинейно упругом основании и в неравномерном температурном поле.

В работах [1-4] исследованы колебания однослойных и многослойных стержней при нормальной температуре и под действием высокой температуры.

В данной работе исследуется задача собственных колебаний двухслойных неоднородных стержней при нахождении в неравномерном температурном поле под действием термомеханических сил.

### Постановка задачи

Рассмотрим собственных колебаний двухслойных неоднородных стержней при нахождении в неравномерном температурном поле под действием термомеханических сил.

Координатная система выбрана следующим образом: оси OY и OZ находятся в поперечном сечении стержня; ось OX – направлена по оси стержня.

Здесь предполагается, что слои стержня изготовлены из разных неоднородных изотропных материалов, и температура является непрерывной функцией координаты толщины (т.е.  $T_i = T_i(z)$ ).

Допустим, модули упругости материалов слоев зависят от температуры нижеследующим образом:

$$\begin{aligned} E_1(z) &= E_{10} - \beta(T - T_0) \\ E_2(z) &= E_{20} - \beta(T - T_0); \quad (T = T(z)). \end{aligned} \quad (1)$$

Предположив, что принцип плоских сечений справедлив для всей толщины стержня, соотношение между увеличениями нагрузок и деформаций будет:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma^1 &= [\overline{E}_{10} - \beta_1 T(z)](e + z\alpha), \quad -h_1 \leq z \leq 0 \\ \Delta\sigma^2 &= [\overline{E}_{20} - \beta_2 T(z)](e + z\alpha), \quad 0 \leq z \leq h_2 \end{aligned} \quad (2)$$

В этих формулах сделаны следующие замены:

$$\begin{aligned} \overline{E}_{10} &= E_{10} + \beta_1 T_0 \\ \overline{E}_{20} &= E_{20} + \beta_2 T_0 \end{aligned}$$

Тогда, увеличения нагрузки и момента определяются следующими формулами:

$$\begin{aligned} \Delta P &= \int_{-h_1}^0 \Delta\sigma^1 b dz + \int_0^{h_2} \Delta\sigma^2 b dz, \\ \Delta M &= \int_{-h_1}^0 \Delta\sigma^1 b z dz + \int_0^{h_2} \Delta\sigma^2 b z dz \end{aligned} \quad (3)$$

Подставляя выражения (2) в (3), получим для силы и момента:

$$\begin{aligned} \Delta P &= e[\overline{E}_{10} a_1^0 - \beta_1 A_1^0 + \overline{E}_{20} a_1^0 - \beta_2 A_1^0] + \\ &+ \alpha[\overline{E}_{10} a_1^1 - \beta_1 A_1^1 + \overline{E}_{20} a_1^1 - \beta_2 A_1^1], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta M &= e[\overline{E}_{10} a_1^1 - \beta_1 A_1^1 + \overline{E}_{20} a_1^1 - \beta_2 A_1^1] + \\ &+ \alpha[\overline{E}_{10} a_1^2 - \beta_1 A_1^2 + \overline{E}_{20} a_1^2 - \beta_2 A_1^2], \end{aligned} \quad (5)$$

В этих формулах сделаны следующие замены:

$$\begin{aligned} a_1^i &= \int_{-h_1}^0 b z^i dz, \\ \overline{a}_1^i &= \int_0^{h_2} b z^i dz, \\ A_1^i &= \int_{-h_1}^0 b T(z) z^i dz, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\overline{A}_1^i = \int_0^{h_2} b T(z) z^i dz, \quad (i = 0, 1, 2)$$

Используя разные модели упругой среды, можно получить уравнение равновесия для данного стержня.

В общем случае, уравнение движения стержня в среде, оказывающей сопротивление, будет в следующем виде:

$$\Delta P = 0$$

$$\frac{d^2(\Delta M)}{dx^2} + P \frac{d^2 W}{dx^2} + K(W) + m \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = 0, \quad (7)$$

Здесь  $m$  – представляет собой общую массу единицы длины стержня.  $K(W)$  – сила сопротивления среды.

**Получение уравнения равновесия.**

Подставляя выражения (4) в первое уравнение системы (7), получим:

$$e = - \frac{\overline{E}_{10}a_1^1 - \beta_1A_1^1 + \overline{E}_{20}\overline{a}_1^1 - \beta_2\overline{A}_1^1}{\overline{E}_{10}a_1^0 - \beta_1A_1^0 + \overline{E}_{20}\overline{a}_1^0 - \beta_2\overline{A}_1^0} \cdot \varepsilon$$

Подставив это выражение в (5), получим:

$$\Delta M = K\dot{I} \varepsilon \quad (8)$$

Здесь были сделаны замены с  $K\dot{I}$ :

$$K\dot{I} = \overline{E}_{10}a_1^2 - \beta_1A_1^2 + \overline{E}_{20}\overline{a}_1^2 - \beta_2\overline{A}_1^2 - \frac{(\overline{E}_{10}a_1^1 - \beta_1A_1^1 + \overline{E}_{20}\overline{a}_1^1 - \beta_2\overline{A}_1^1)^2}{\overline{E}_{10}a_1^0 - \beta_1A_1^0 + \overline{E}_{20}\overline{a}_1^0 - \beta_2\overline{A}_1^0} \quad (9)$$

Так как рассматриваем собственные колебания данного стержня, принимаем  $P=0$ . Тогда уравнение (7) будет:

$$K\dot{I} \frac{d^4W}{dx^4} + K(W) + m \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = 0, \quad (10)$$

Применяем метод Винклера для данной среды. Тогда сила сопротивления среды будет в виде:

$$K(W) = K_0W$$

Подставив это выражение в (10), получим частоту колебаний данного стержня:

$$K\dot{I} \frac{\partial^4 W}{\partial x^4} + m \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + K_0W = 0, \quad (11)$$

Когда концы стержня закреплены шарнирно, тогда решение уравнения (11) будет:

$$W(x, t) = W_1(x) \cos \omega t \quad (12)$$

Здесь  $\omega$  – собственная частота колебаний стержня. Подставляя (12) в (11), получим:

$$K_2\dot{I}W_{1}^{IV}(x) - m\omega^2W_1(x) - K_0W_1 = 0 \quad (13)$$

Приняв решение данного уравнения как:

$$W_1(x) = W_0 \sin \frac{\pi x}{e} \quad (14)$$

из (13) получим следующую формулу для собственной частотой колебаний:

$$\omega^2 = \left(\frac{\pi}{e}\right)^4 \cdot \frac{K\dot{I}}{m} + \frac{K_0}{m} \quad (15)$$

$K\dot{I}$  определяется по формуле (9)

Понятно, что для вычисления собственной частоты колебаний, надо знать распределение температурного поля.

### Решение задачи.

Допустим, что температура является непрерывной функцией координаты толщины. Тогда характеристики жесткости стержня определяются как:

$$\begin{aligned} a_1^0 &= bh_1, \overline{a}_1^0 = bh_2, \\ a_1^1 &= -b \frac{h_1^2}{2}, \overline{a}_1^1 = b \frac{h_2^2}{2}, \\ a_1^2 &= b \frac{h_1^3}{3}, \overline{a}_1^2 = b \frac{h_2^3}{3} \end{aligned} \quad (16)$$

$$A_1^0 = bT_1h_1 \left(1 - \frac{T_1^I}{2}\right), \overline{A}_1^0 = bT_1h_2 \left(1 + \frac{T_1^I}{2}\right)$$

$$A_1^1 = bT_1h_1^2 \left(-\frac{1}{2} + \frac{T_1^I}{3}\right), \overline{A}_1^1 = bT_1h_2^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{T_1^I}{3}\right)$$

$$A_1^2 = bT_1h_1^3 \left(1 - \frac{T_1^I}{4}\right), \overline{A}_1^2 = bT_1h_2^3 \left(1 + \frac{T_1^I}{4}\right)$$

$$T_1^I = \frac{T_2}{T_1}$$

и собственная частота колебаний вычисляется на основе формулы (15).

Приведены вычисления при разных значениях параметров, и полученные результаты показаны на рисунке 4.11:

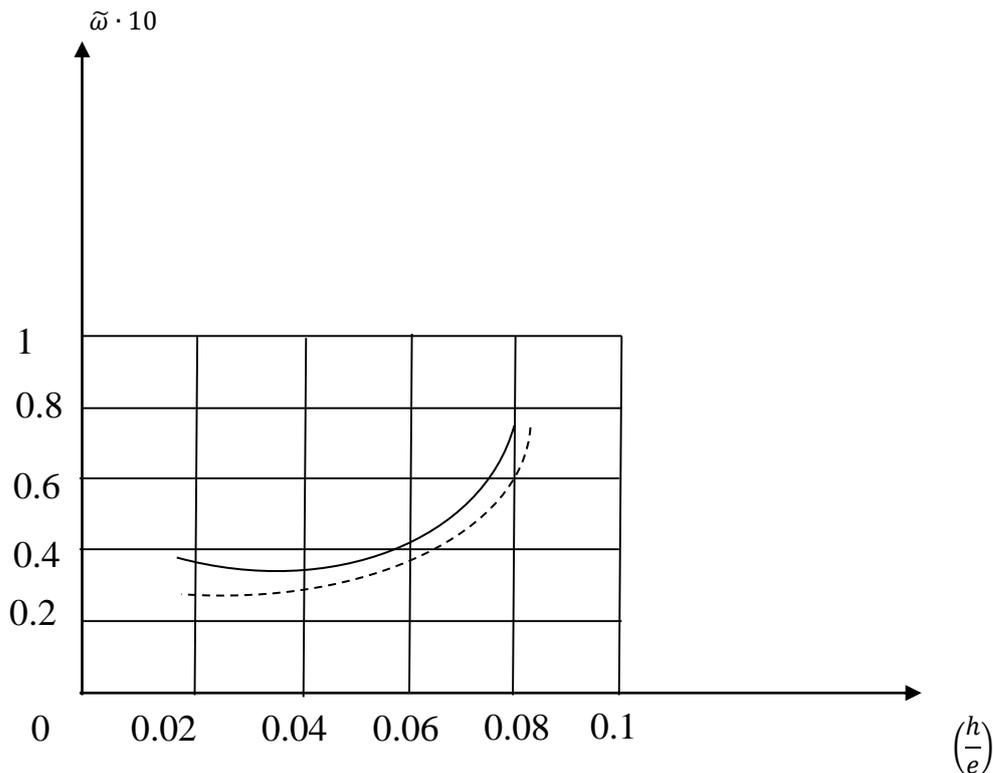


Рис. 4.11

$$E_{10} = 2 \cdot \frac{10^6 \text{ кг}}{\text{см}^2}; E_{20} = 1.6 \cdot \frac{10^6 \text{ кг}}{\text{см}^2}; E_0$$

$$= 1.8 \cdot \frac{10^6 \text{ кг}}{\text{см}}; \frac{h_1}{h_2} = 0.4; \frac{h}{b} = 0.5;$$

$$\beta_1 = 1000 \cdot \text{кг/см}^2 \cdot \text{град}; \beta_2$$

$$= 800 \text{ кг/см}^2 \cdot \text{град};$$

$$T_0 = 300\text{K}; T_1^1 = 300\text{K}; T_1^2 = 500\text{K};$$

$$\tilde{\omega} = \frac{\omega}{\frac{\pi^4 E_{10}}{12m}}; \frac{K_0}{\pi^2 E_0} = 0.001$$

#### Литература

1. Вольмир А.С. Устойчивость деформируемых систем. м.Наука, 1967, 984 с.
2. Ломакин В.А. Теория упругости неоднородных тел. м.Изд-во МГУ, 1976, 320 с.
3. Шаповалов Л.А. Влияние неравномерного нагрева на устойчивость сжатого стержня. ПММ, 1957, т. XXII, в.1., с.119-123.
4. Зубчанинов В.Г. Об упругопластической устойчивости слоистых стержней. Прикладная Механика, 1970, в.6, №2, с.127-129.
5. Yang Y.B., Lin T.J., Len L.I. Thermal effect on the Postbuckling Behavior of an elastic or elastoplastic truss. Journal of Mechanics, vol.134, №4, 2008, p. 330-338.
6. Amin Heydarpour and Mark Andrew Bradford. Nonlinear Analysis of Composite Beams with Partial Interaction in steel Frame Structures at Elevated Temperature. Journal of Structural Engineering. V.136, 2010, p. 968-978.
7. Voshoughi A.R., Malekzadeh P., Banan Mo.R. Thermal postbuckling of laminated composite skew plates with temperature-dependent properties. J.Thin Walled structures.47.N-7 .2011.p.804-811.
8. Thuç P.Vo, Huu-Tai Thai. Vibration and buckling of composite beams using refined shear deformation theory.International Journal of Mechanical Sciences.V.62.N1.2012.p.67-76.

---

## ON SPECTRAL PROPERTIES OF BI-DOPED SILICA OXIDE GLASS SYSTEM.

---

*Shulman I.L., Sadovnikova Y.E.*  
MIREA – Russian Technological University

**Abstract.** A new Bi-doped Mg-Al-silicate glass is suggested and investigated. The characteristic relaxation time of 300-800  $\mu\text{s}$  in combination with the high quantum yield and wide excitation spectrum makes this glass a promising laser material. The obtained quadratic dependence of visible absorption intensity is an argument in favor of the hypothesis that the absorption and IR luminescence in Bi doped glasses are caused by  $\text{Bi}_2$  dimers.

## Introduction

Since 2001 [1] bismuth and aluminum co-doped SiO<sub>2</sub> glass has been known to exhibit under optical excitation an unusually ultrabroadband (ranging from 1.0 to 1.6 microns) emission. The interest in this material has been greatly increased when the first laser action has been demonstrated in Bi and Al co-doped SiO<sub>2</sub> fibers fabricated by MCVD technology [2]. Unfortunately MCVD method is not suitable for bulk glass production.

Since 2001 similar ultrabroad luminescence has been discovered in quite various types of bismuth doped (phosphate, borate, germanate, chalcogenide) glasses [3-6], most of them containing aluminum. There was a number of communications about high optical on/off gain in bulk glass samples, but no lasing effect has been obtained in bulk glass till now.

Despite many investigations, the nature of the luminescent centers is still a question. The role of aluminum in formation of these luminescent centers is important but also not clear. For example, [1] attributes the IR luminescence to Bi<sup>5+</sup> and [3, 4] – to Bi<sup>3+</sup> ions. But the opinion about Bi<sup>5+</sup> ion contradicts with the fact that the luminescent centers are easily formed in reducing conditions. To the contrary, the addition of a strong oxidizer (CeO<sub>2</sub>) in the glass prevents the formation of the luminescent centers [7]. Alternative opinions connect the IR luminescence with Bi<sup>2+</sup> ions or some ion clusters. For instance, papers [8,9] attribute the visible range absorption and IR luminescence to Bi<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub><sup>-</sup> or Bi<sub>2</sub><sup>2-</sup> ion dimers.

The goal of this paper is to make a contribution to the above mentioned problems by:

- developing a glass composition with substantially lowered (in comparison with silica glass) melting temperature (i.e. suitable for bulk synthesis) combined with spectral properties close to that of MCVD –produced Bi and Al co-doped SiO<sub>2</sub> fibers;
- presenting some new experimental data that can shed some light on the origin and nature of the emitting centers.

## Glass composition choice, sample synthesis and preparation.

As it was already mentioned, in principle the IR emission can be observed in a very large variety of Bi-doped glass compositions. But not all of them are promising laser materials. For example, now we do not consider the aluminophosphate glass investigated in our

previous paper [7] as a good candidate for the bismuth laser host. The reasons are both technological (unstable replication of its spectral properties because of high volatility of its components) and spectral (that would be considered below).

SiO<sub>2</sub> glass (even with a few % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping) requires too high (>1700°C) melting temperature. For this reason it can't be fabricated with high optical quality in bulk by traditional crucible melting technology.

In the present study we deal with aluminosilicate glass with the basic composition 22.2%mol. MgO + 22.2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 55.6%SiO<sub>2</sub> + additional X% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping (X ranging from 0.25% to 2%). This composition can be synthesized at 1550 °C.

It is known that the luminescent properties of Bi-doped glass are highly sensitive to the synthesis conditions (temperature and reducing/oxidizing atmosphere). To ensure the identical thermal history of the samples series with varying Bi concentration they were prepared in a single run of the oven.

The samples (~50g each) were sintered starting from reagent-grade oxide powders in alumina crucibles in air. The synthesis at 1550 ±1°C lasted for 4 h. After the synthesis the crucibles were extracted from the oven and cooled in air. The resulting scatter- and inclusions-free pink-colored glass samples were annealed starting from 700°C. 2-mm thick polished plates were fabricated of the synthesized glasses. The optical quality of the plates was moderate because of striae inevitably present in non-stirred glass.

## Experiments.

### 1. Absorption spectra

Fig. 1 presents the transmission spectra of the Bi-doped Mg-Al-Si glass series in comparison with an example of Bi-doped aluminophosphate glass spectrum. The Mg-Al-Si glass samples demonstrate absorption peaks at 500 and 700 nm and a shoulder at 800 nm (same as SiO<sub>2</sub> glass doped by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]). The aluminophosphate glass has different spectrum. It has an intensive absorption peak at 450 nm and a peak at 700 nm. The difference in the absorption spectra indicates that the types of color centers can vary in different glasses. As it was shown in [10] the 450 nm absorption peak in aluminophosphate glass is not associated with IR luminescence.

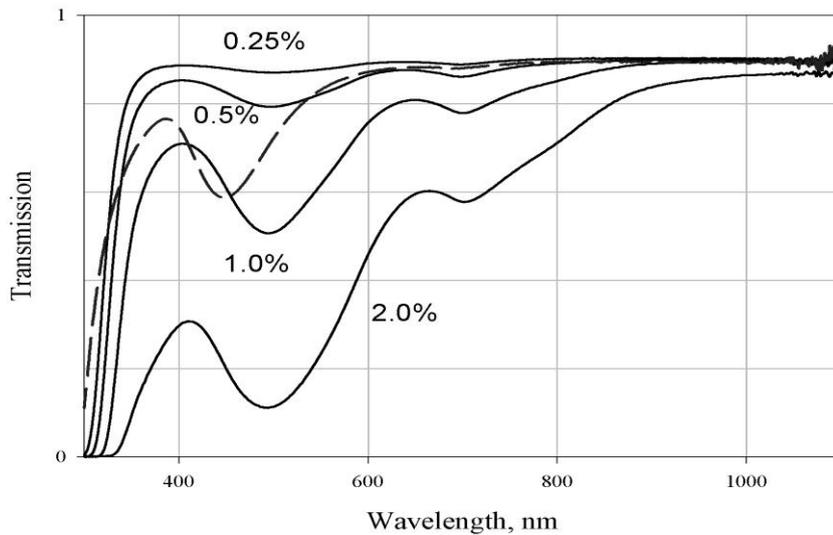


Fig.1. Transmission of the Mg-Al-Si glass sample series ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  concentration indicated) in comparison with that of aluminophosphate glass sample (dashed line).

The analysis of the absorption spectrum in the Bi concentration series of Mg-Al-Si glasses has shown that:

1. The Beer-Lambert law is not valid in this case. As it is shown in Fig.2, the optical density at the peak wavelength 500 nm is proportional to the square of Bi content. An important conclusion can be derived of this

fact. Quadratic concentration dependence is an argument in favor of the above-mentioned hypothesis that attributes the visible range absorption and IR luminescence to optical centers associated with  $\text{Bi}_2$  dimers. Their equilibrium concentration should be proportional to the square of Bi ions content in the glass.

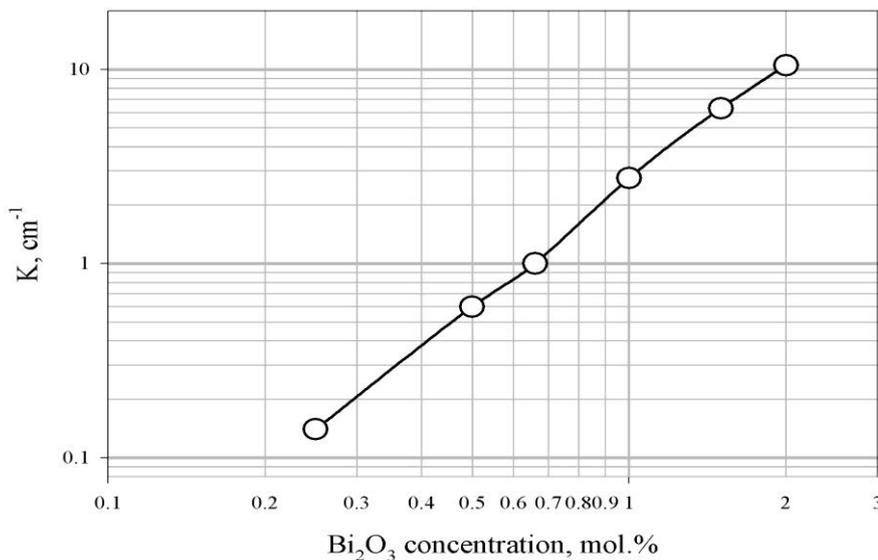


Fig.2. Extinction coefficients of Mg-Al-Si glass at the peak wavelengths 500 nm versus  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  concentration.

2. Each curve in the logarithmic plot of optical density versus wavenumber (Fig 3) can be brought into coincidence with another one by vertical shift (within the measurements accuracy). In other words, the shape of the Bi-associated spectra in the visible range (400-600 nm) is concentration-independent. Stability of the spectra shape means that:

- practically all the visible range absorption is caused by  $\text{Bi}_2$  dimers;  
 - the ratio between different types of centers associated with  $\text{Bi}_2$  (if any) remains constant in the concentration series of the samples synthesized at the same temperature.

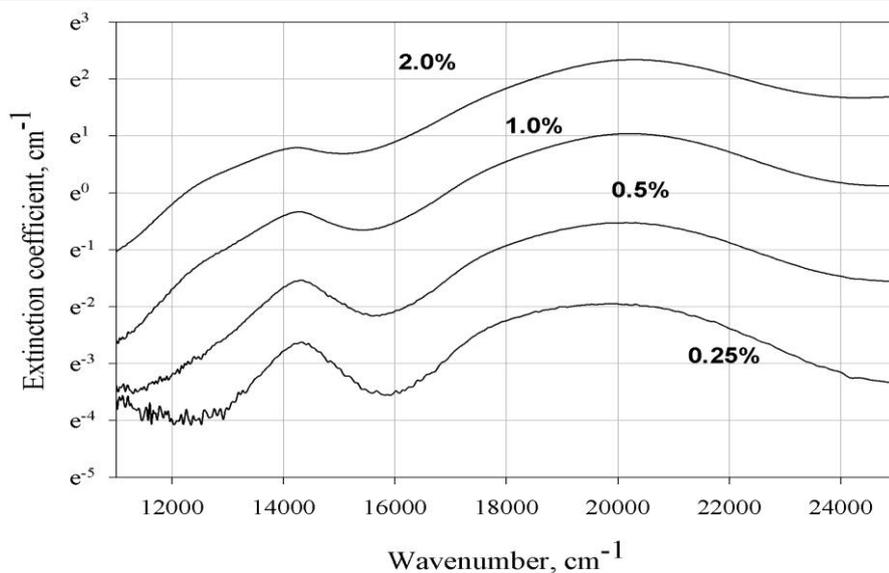


Fig.3. Extinction of Mg-Al-Si glasses versus wavenumber ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  concentration indicated).

Unfortunately the poor reproducibility of the phosphate glass spectral properties hampered the similar analysis of its concentration series.

## 2. Emission spectral properties.

It is well known that the emission spectra of Bi doped glasses are dependent on the excitation wavelength. Fig. 4 presents three examples of the Mg-Al-Si glass emission spectra under excitation into the different absorption peaks.

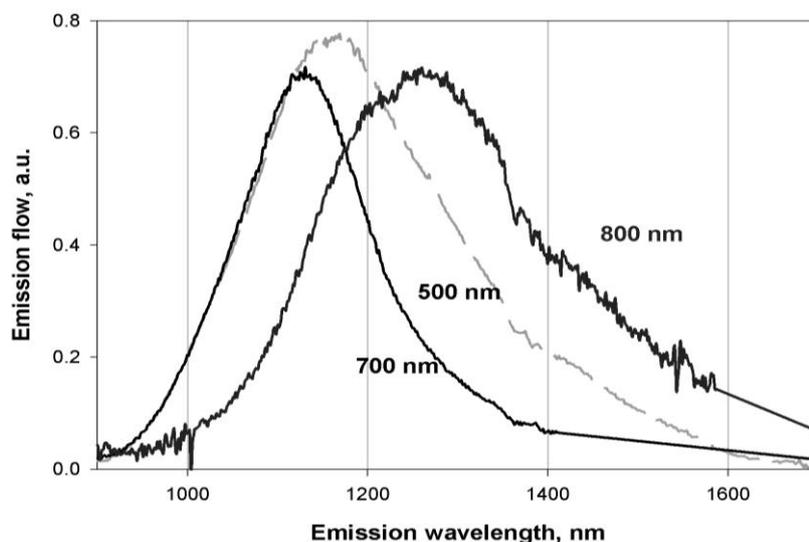


Fig.4. Emission spectra of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  doped Mg-Al-Si glass under various excitation wavelengths (indicated).

In order to make an overall view of the emission properties of the investigated glasses and to distinguish the types of emitting centers in them we have carried out 3D plots of the luminescence photon flow versus incident and emitted wavelengths. In these experiments we have used a tunable OPO (SOLAR laser systems

LP603) and calibrated emission registration through the grating monochromator. The plot (see Fig. 5) shows that in the Bi doped Mg-Al-Si glass there are two excitation peaks at 500 and 700 nm causing 1000-1300 nm luminescence and a third peak at 800 nm causing 1200-1600 nm luminescence.

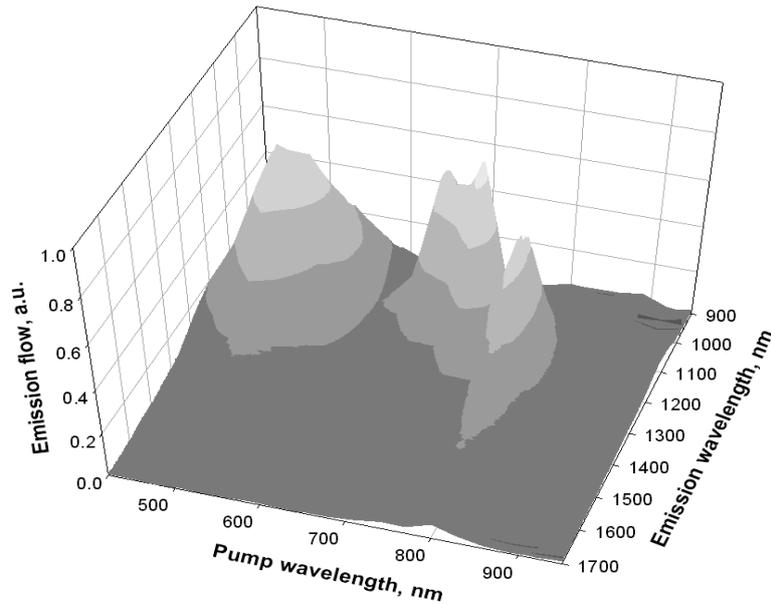


Fig. 5. 3D plot of the luminescence photon flow versus incident and emitted wavelengths for Mg-Al-Si glass with 1%mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

The similar plot for the aluminophosphate glass sample has the first two peaks but no third one. Thus it can be concluded that there are at least 2 types of the emitting centers in the Mg-Al-Si glass.

An important parameter of a laser medium is the absolute value of luminescence quantum yield  $\eta$ . Its measurements for the IR emission in the Bi-doped glasses were carried out in the following way.

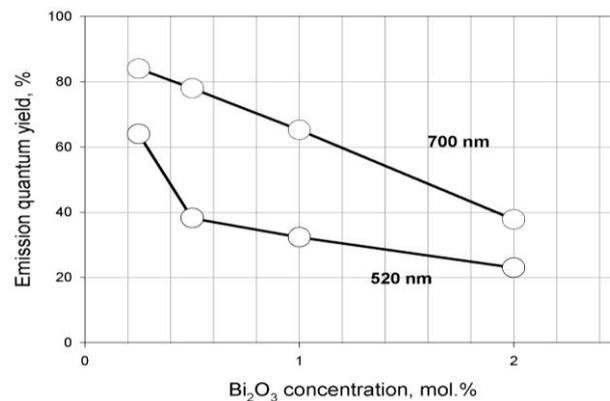


Fig.6. Emission quantum yield of Mg-Al-Si glass versus  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  doping level. Excitation wavelengths 520 and 700 nm (indicated).

It is known that the response of a Ge photodiode in 950–1550 nm spectral range is accurately proportional to the number of incident photons. Thus  $\eta$  is proportional to the time integral of the emission signal detected by such a diode and reciprocal to the number of absorbed pump photons. In order to estimate the absolute value of the quantum yield of Bi-doped glass the signal was calibrated using an etalon sample of Er doped well dehydrated phosphate glass ( $\lambda_{\text{emission}} \sim 1.5 \mu\text{m}$ ,  $\eta = 85 \pm 5\%$  [11]) pumped at 520 nm. Fig. 6 shows the results of the  $\eta$  measurements for the Mg-Al-Si glass Bi concentration series excited at 520 and 700 nm. It can be concluded that:

1. The quantum yield is different for different excitation wavelengths. Pumping into  $\sim 700$  nm band is noticeably more efficient than pumping into  $\sim 500$  nm band. At present moment we have no explanation to

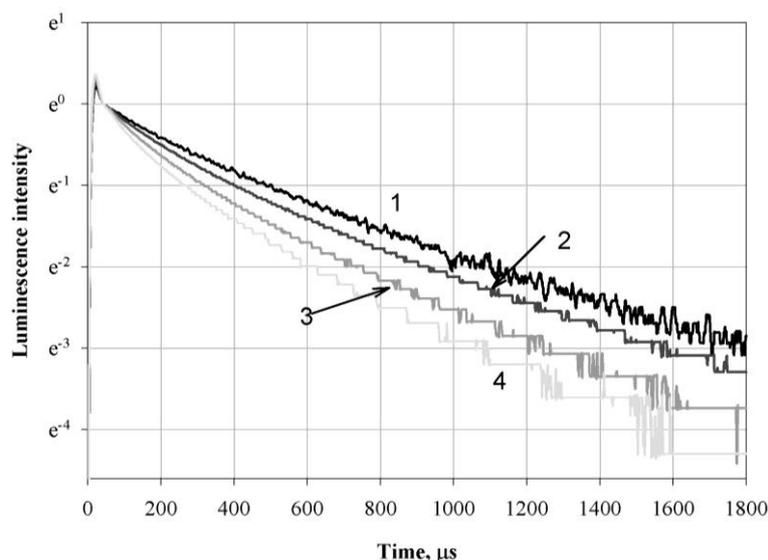
this fact. The absolute values of the emission quantum yield in Bi-doped Mg-Al-Si glass can reach  $65 \pm 5\%$  under 520 nm excitation and  $85 \pm 5\%$  under 700 nm excitation. In contrast to Mg-Al-Si glasses the Bi doped aluminophosphate glass exhibits much less quantum yield ( $\eta = 5 \div 6\%$  under 520 nm excitation). We do not know any literature data about the concentration dependence of the quantum yield of bismuth IR emission in glasses. The rather high values obtained in this experiment make Bi-doped Mg-Al-Si glass a promising material for bulk and fiber solid-state tunable lasers.

2. The quantum yield  $\eta$  in Bi doped Mg-Al-Si glass decreases with the doping level. The mechanism of this concentration quenching is not investigated still. Nevertheless the presented data can be useful for reasonable choice of bismuth concentration in the laser glass.

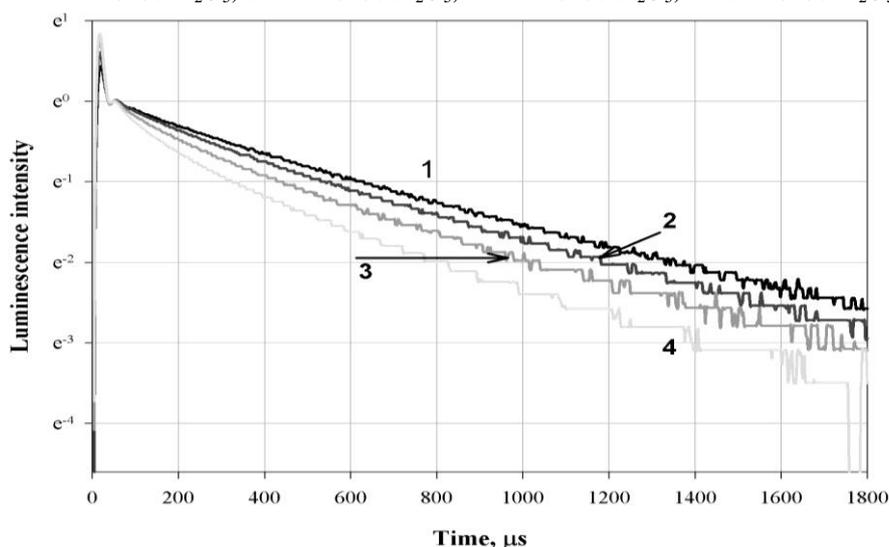
### 3. Emission decay kinetics.

The emission decay kinetics were measured in a wide (1000÷1800 nm) spectral range covering all the IR emission bands. We used selective excitations by OPO and two detector types: a slow (time response ~7

μs) Ge photodiode and a fast (time response ~10 ns) Ge avalanche photodiode. The results are presented in Figs 7-9. It should be noted that the decay curves consist of two stages: “fast” and “slow”. Both components are always present in this or that ratio at any pump and detection wavelength.



Figs.7. Emission decay kinetics of Mg-Al-Si glass series. Time response 7 μs. Excitation wavelengths: 520 nm. 1 - 0.25mol.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 - 0.5mol.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 - 1.0mol.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 - 2.0mol.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Figs.8. Emission decay kinetics of Mg-Al-Si glass series. Time response 7 μs. Excitation wavelengths: 700 nm. 1 - 0.25mol.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 - 0.5mol.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 - 1.0mol.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 - 2.0mol.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figs. 7-8 show the decay curves of the Bi doped Mg-Al-Si glasses detected by the “slow” photodiode under 520 and 700 nm excitation respectively. It can be concluded that:

- the decay curves are slightly different for 520 and 700 nm excitation;
- the “slow” non-exponential decay has characteristic time 300÷800 μs. The concentration quenching

brought out in the quantum yield measurements correlates with the lifetime reduction.

Fig. 9 displays some examples of the initial (“fast”) decay stage detected by the fast photodiode. In all the cases the fast component was nearly exponential with characteristic time of about 2 μs.

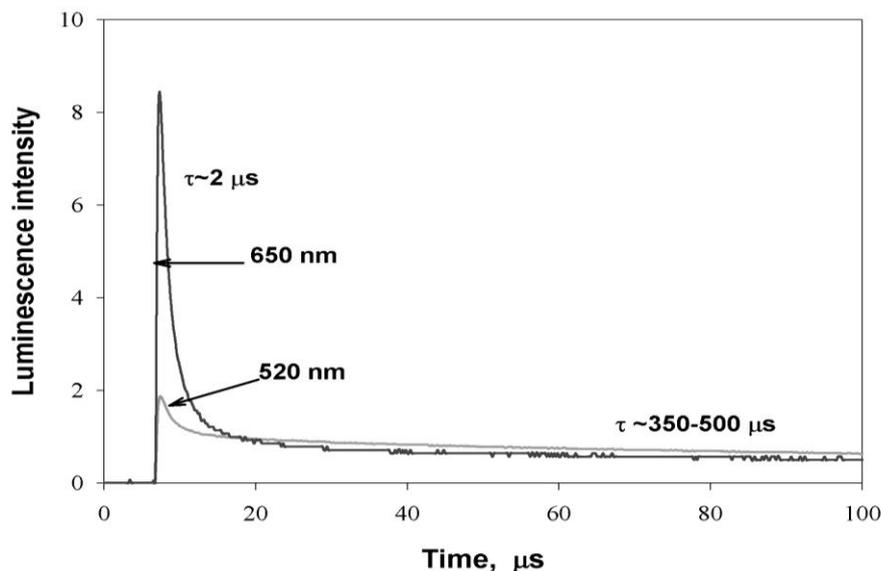


Fig. 9. Initial stages of emission decay kinetics in Bi-doped Mg-Al-Si glass. Time response 10 ns. Excitation wavelengths: 520 nm and 650 nm (indicated).

The wavelength dependence of the “fast” decay stage has a smooth excitation maximum in the vicinity of 650 nm, but we were not able to correlate with it any peak in the absorption spectrum.

In any case the “fast” stage provided no more than 7-10% of the overall quantum yield.

### Conclusion.

Bi-doped Mg-Al-silicate glass is developed and investigated. This glass has spectral and luminescent properties noticeably different from aluminophosphate glass but close to that of Bi, Al co-doped SiO<sub>2</sub> glass samples prepared by MCVd method. It can be fabricated by moderate temperature routine technology. But technology upgrade is needed to produce high optical quality material. The obtained quadratic concentration dependence of Bi-caused absorption is an argument in favor of the hypothesis that the emitting centers can be associated with Bi<sub>2</sub> dimers.

The characteristic relaxation time of 300-800 μs in combination with the high quantum yield and wide excitation spectrum makes the glass a promising material for widely tunable bulk and fiber lasers with diode or flashlamp pumping.

This investigation was supported by RFBR grant # 08-02-01054-a and by the Russian Academy of Sciences in the frames of the program “Femtosecond optics and novel optical materials”.

### References

1. Y.Fujimoto, M. Nakatsuka. Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass. Jpn. J. Appl.Phys., v.40, pp. L279-L281 (2001).
2. E.Dianov, V.Dvoirin, V.Mashinskii, A.Umnikov, M.Yashkov, A.Gurianov. CW bismuth fiber laser. Quantum Electronics, v.35, #12, pp1083-1084(2005).

3. Xian-geng Meng, Jian-rong Qiu, Ming-ying Peng et al. Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass. Optics express, v13, #5pp.1628-1634 (2005).

4. Xian-geng Meng, Jian-rong Qiu, Ming-ying Peng et al. Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses. Optics express, v13, #5pp.1635-1642 (2005).

5. Ming-ying Peng, Jian-rong Qiu, Xian-geng Meng et al. Bismuth and aluminum co-doped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification. Optics Letters v.29, pp 1998-2000(2004).

6. Ren Jing, Chen Dan-Ping, Yang Guang, Xu Yin-Sheng, Zeng Hui-Dan, Chen Guo-Rong. Near infrared broadband emission from bismuth-dysprosium codoped chalcogenide glasses. Chin.Phys.Lett. v.24,#7, pp.1958-1960(2007).

7. B.Denker, B.Galagan, V.Osiko, S.Sverchkov, E.Dianov. Luminescent properties of Bi-doped borosilicate-phosphate glass. Appl.Phys B **87**,135-137(2007).

8. V.Sokolov, V.Plotnichenko, E.Dianov. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glass. Optics Letters, v.33#13pp.1488-1490(2008).

9. S.Khontan, S.Morimoto, Y.Arai, Y.Ohishi. Luminescence characteristics of Te- and Bi-doped glasses and Glass-ceramics. J.Ceram.Soc.Jpn (v 115, 259(2007).

10. Denker B., Dianov E., Galagan B., Osiko V., Sverchkov. Spectral-luminescent properties of Bi- and Bi -Yb- doped phosphate-based glasses. ASSP-2008 technical digest, paper WE10.

11. N.Alexeev, V.Gapontsev, M.Shabotinskii, V.Kravchenko, Yu.Rudnitskii. Laser Phosphate Glasses. Nauka publishers, 1980 (in Russian). Translation: Berkeley Sci.Trans.Svc., 1983.

# ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

## ХЛОРИРОВАНИЕ 2,6 – ДИМЕТИЛФЕНОЛА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

*Мурадов М.М., Гусейнова И.Г., Гатамов М.М., Агаев А.А.*

*Сумгаитский государственный университет, Азербайджан*

### РЕФЕРАТ

Проведенные опыты показали, что на хлорирование 2,6-диметилфенола с получением монохлорзамещенных производных на выход продукта влияют следующие параметры: концентрация соляной кислоты, температура электролита, плотность тока и среда проводимой реакции. Требуемые концентрации 15-30% хлористого водорода облегчают выделение активного хлора, присутствие катализатора обуславливает образование  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в мягких условиях, присутствие растворителя  $\text{CCl}_4$  оказывает влияние на выход продукта. С целью избежания побочных продуктов в обязательном порядке твердо контролируются условия проведения реакции, особенно проведение процесса в щелочной среде pH 7.

Для данного процесса оптимальным является: концентрация соляной кислоты 15-30%, температура реакции 70-85 °С в присутствии катализатора активированного угля, растворителя  $\text{CCl}_4$ , благоприятная среда pH 7, плотность тока 10-15 А/дм<sup>2</sup> при этом выход продукта составляет около 70%.

**Ключевые слова:** хлорирование, 2,6-диметилфенол, соляная кислота, электрохимический процесс, хлористый сульфурил, катализатор

### CHLORINATION OF 2,6-DIMETHYLPHENOL IN THE ELECTROCHEMICAL SYSTEM

*M.M.Muradov, I.H.Huseynova, M.M.Hatamov, A.A.Agayev*

### ABSTRACT

The experiments showed that on the chlorination of 2,6-dimethylphenol to produce monochlorinated substituted derivatives, the following parameters influence the yield of the product: the concentration of hydrochloric acid, the temperature of the electrolyte, the current density and the reaction medium. The required concentration of 15-30% hydrogen chloride facilitates the release of active chlorine, the presence of the catalyst causes the formation of  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  under mild conditions, the presence of the solvent  $\text{CCl}_4$  has an effect on the yield of the product. In order to avoid by-products, the conditions for carrying out the reaction must be firmly controlled, especially the process in the alkaline medium pH 7.

For this process, the optimum is the concentration of hydrochloric acid 15-30%, the reaction temperature is 70-85° C in the presence of an activated carbon catalyst, a solvent  $\text{CCl}_4$ , a favorable pH 7 medium, a current density of 10-15 A / dm<sup>2</sup>, the yield of the product is about 70%.

**Key words:** chlorination, 2,6-dimethylphenol, hydrochloric acid, electrochemical process, sulfuryl chloride, catalyst.

Ароматическое ядро метилфенолов содержит два типа заместителей –  $\text{OH}^-$  и –  $\text{CH}_3$  группы, однако взаимодействующих с его  $\pi$ -электронным облаком. Большинство физических и химических свойств метилфенолов определяются существованием взаимодействия между фенольным гидроксильным и  $\pi$ -ароматической системой бензольного ядра [1].

В реакциях электрофильного замещения гидроксильная группа облегчает вхождение заместителей в ароматическое ядро, ориентируя их в орто- и пара- положения.

Взаимодействие метильных групп с ароматической системой также способствует сосредоточению избыточной электронной плотности в орто- и пара- положениях.

Согласованная ориентация  $\text{OH}^-$  и  $\text{CH}_3$  – групп будет наблюдаться только у четырех анализируемых соединений (3-метилфенол, 3,5-диметилфенол, 2,3,5-триметилфенол и 3,4,5-триметилфенол)-

заместители направляются в одни и те же положения:

В остальных метилфенолах заместители находятся в несогласованной ориентации и определяющее влияние здесь оказывает ярко выраженный +M-эффект  $\text{OH}^-$  группы.

В результате большой проделанной работы, в особенности за последние два-три десятка лет, было создано много способов галоидирования галоидсодержащими соединениями и предложено немало интересных галоидирующих агентов. В качестве таковых были использованы многие органические и неорганические галоидсодержащие соединения.

Галоидирующие агенты можно применять как самостоятельно, так и в присутствии каталитических добавок (хлористого алюминия, перекисей и др.), облегчающих отдачу галоида. В некоторых случаях добавки влияют на характер расщепления молекулы галоидсодержащего соединения. Так,

хлористый сульфурил – обычно источник молекулярного хлора в присутствии перекиси бензоила становится источником атомарного хлора.

Хлористый сульфурил является одним из наиболее часто применяемых агентов для хлорирования ароматических, а за последнее время и алифатических соединений. Границы его применения необычайно широки, так же как разнообразны условия опыта, в которых он может быть использован. Хлорирование хлористым сульфурилом можно вести без растворителя в температурных пределах от 0° до 30-45 °С (чаще всего реакцию ведут при температуре кипения хлорируемого вещества). Еще чаще используют хлористый сульфурил в растворах (четырёх хлористый углерод, хлороформ, эфир) при температурах от – 20 °С до температуры кипения растворителя. Иногда применяют катализаторы: хлористый алюминий, хлористую серу и, наконец, перекись бензоила – наиболее интересный катализатор, введение которого в практику позволило чрезвычайно раздвинуть границы применимости хлористого сульфурила [2].

Механизм хлорирования хлористым сульфурилом различен в зависимости от условий. В отсутствие катализаторов хлористый сульфурил, благодаря легкости диссоциации  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$  является источником молекулярного хлора. Распад протекает более или менее легко в зависимости от условий реакции, природы хлорируемого вещества и наличия тех или иных добавок, облегчающих отдачу хлора.

Наличие катализаторов (хлористого алюминия, хлорного железа, пятихлористого фосфора и др.) [3] облегчает также хлорирование гомологов бензола. Интересно, что хлориды Sb, Bi, Fe, Mo, Al, Te и Se благоприятствуют хлорированию в ядро, в то время как хлориды P, As, Mg способствуют вступлению хлора в боковую цепь. Например, п-ксилол хлорируется хлористым сульфурилом в

присутствии хлористого алюминия до 2-хлор-п-ксилола, а м-ксилол в присутствии пятихлористого фосфора дает м-ксилолхлорид [3].

Хлористый сульфурил является одним из наиболее обычных реагентов для хлорирования фенолов и их производных. Полученные при этом продукты в общем не отличаются от приготовленных действием элементарного хлора, однако реакция идет менее бурно и ее можно легко контролировать. Фенол образует при хлорировании 4- и 2-хлорфенолы, а 4-бромфенол- 2,6- дихлор-4-бромфенол. Реакция используется в технике для получения 4-хлорфенола. Легко хлорируются о-, м- и п-крезолы, ксиленолы, тимол и др [4].

Хлорфенолы, особенно их С-алкильные производные, являются важными дезинфицирующими средствами и антисептиками.

Анализы многочисленных литературных и патентных источников показали, что процесс хлорирования алкилфенолов с получением моно- и дзамещенных хлорированных продуктов в бензольном кольце в электрохимической системе, не проведен [5-6].

В представленной работе впервые нами был проведен данный процесс. Целью данной работы является получение и исследование процесса электрохимического хлорирования ароматических соединений углеводородов, т.е. 2,6-диметилфенола с помощью соляной кислоты и сернистого ангидрида, полученных в самой электрохимической системе.

Схема установки показана на рис 1.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция хлорирования осуществлялась электрохимическим способом в стеклянном цилиндрическом электролизере, снабженном термостатом, источником питания постоянного тока, графитовыми электродами, обратным холодильником, мешалкой, термометром, разделительной воронкой и сосудом с раствором КJ.

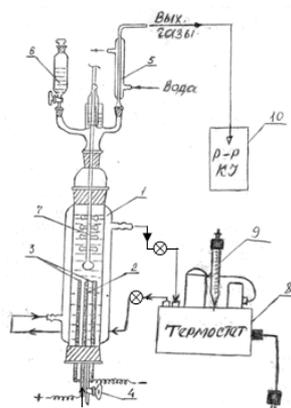


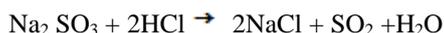
Рис.1. Установка для хлорирования 2,6-диметилфенола

1 – рубашка, 2 – анод, 3 – катод, 4- кран, 5 – холодильник, 6 – воронка, 7- мешалка, 8 - термостат, 9 – контактный термометр, 10 – посуда для раствора КJ.

В качестве исходных реагентов использовали раствор сульфита натрия, соляной кислоты, 2,6-диметилфенола и в качестве растворителя  $\text{CCl}_4$ , катализатор - активированный уголь.

В первой стадии реакцию установили загрузили рассчитанным количеством раствора сульфита натрия и 30 %-ной соляной кислотой в эквимолярном соотношении 1:2 соответственно.

Реакционную смесь термостатировали до требуемой температуры, т.е. 40-50 °С, включили мешалку и наблюдали за ходом протекающей реакции. В процессе сначала происходит следующая реакция с получением  $\text{SO}_2$



После подачи тока в результате процесса электролиза  $\text{HCl}$  получается молекулярный хлор, который в первую очередь в присутствии катализатора активированного угля вступает в реакцию с  $\text{SO}_2$  и образуется  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Однако, отметим то, что в результате данной реакции полученный  $\text{NaCl}$  после подачи тока подвергается электролизу, вследствие чего среда становится основным (pH7), что и очень важно для поддержания среды процесса, которая будет обеспечивать хлорирование 2,6-диметилфенола в монозамещенном направлении.

Во второй стадии после получения в электрохимической системе  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в реакционную смесь добавляем 2,6-диметилфенола и растворителя  $\text{CCl}_4$ .

Известно, что заместители  $-\text{CH}_3$ , обладающие +J-эффектом- слабо а  $-\text{OH}$ -сильно активируют бензольное кольцо в электрофильном галогенировании и ориентируют вступление галогена в орто-(2) и пара-(4) положения бензольного кольца.

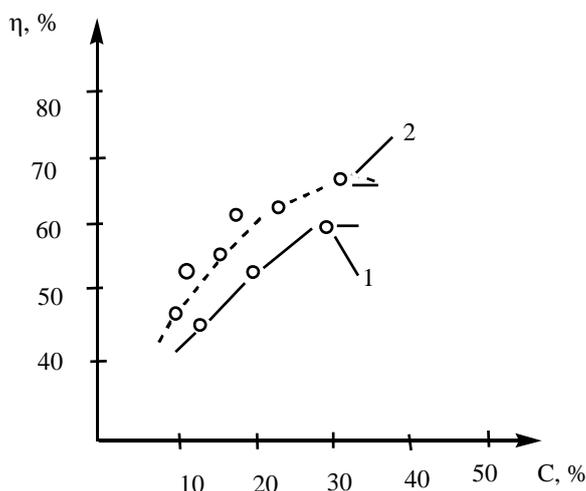
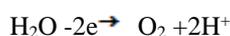
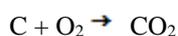
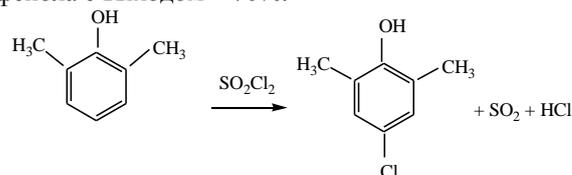


Рис.2. Зависимость выхода по току (1) и по веществу (2) продукта хлорирования 2,6-диметилфенола от концентрации соляной кислоты. Анод-графит; плотность тока 10-15 А/дм<sup>2</sup>; температура 70-80 °С.

При очень низких концентрациях соляной кислоты преобладает реакция образования кислорода, который частично расходуется на окисление графитного анода



Полученный  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в электрохимической системе вступает в реакцию с 2,6-диметилфенолом по следующей схеме с получением 4-хлор-2,6-диметилфенола с выходом ~ 70%.



## РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ ОПЫТОВ

Протекание реакции замещения в бензольном кольце в основном зависит от количества хлора, сернистого ангидрида и от условий реакции. Изучали влияние концентрации соляной кислоты, температуры, плотности тока, продолжительности реакции, соотношении реагентов, особенно с  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

В проводимых опытах хлорирования 2,6-диметилфенола с использованием соляной кислоты низкой концентрации часть тока расходуется на образование хлоратов, и является причиной уменьшения выхода по току хлорпроизводных 2,6-диметилфенола. Зависимость выхода по току (1) и по веществу (2) продуктов хлорирования от концентрации соляной кислоты представлены на рис.2. Как следует из рис.2 при концентрации соляной кислоты ниже 15% выход по току и по веществу продукта хлорирования 2,6-диметилфенола снижается, так как наряду с выделением хлора происходит генерация кислорода по схеме:

На электрохимические процессы хлорирования 2,6-диметилфенола существенное влияние оказывает температура электролита. Влияние температуры на выход по току продукта хлорирования 2,6-диметилфенола изучено в 15-30%-ной соляной кислоте при плотности тока 10-15 А/дм<sup>2</sup>. Полученные результаты опытов представлены на рис.3.

Оптимальным температурным интервалом для данного процесса хлорирования является 70-85 °С.

С целью определения максимальной производительности электролизера, было исследовано влияние плотности тока на выход по току продукта

хлорирования 2,6-диметилфенола на графитовом электроде, 2,6-диметилфенол брался в 10%-ном избытке против стехиометрии; температура раствора была 75 °С, а концентрация соляной кислоты - 15-30%.

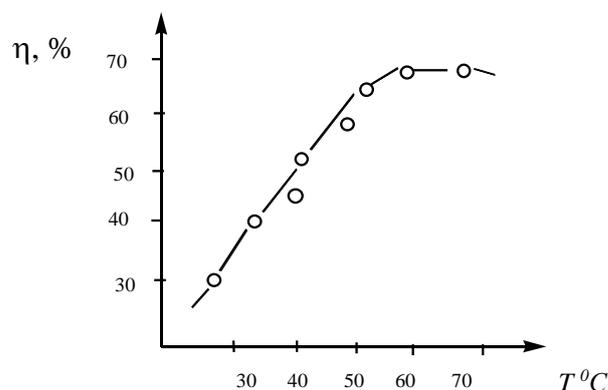


Рис.3 Зависимость выхода по току продукта хлорирования 2,6- диметилфенола от температуры. Анод-графит; Плотность тока 10-15 А/дм<sup>2</sup>.

Зависимости выходов по току продуктов реакции хлорирования 2,6-диметилфенола представлены на рис 4.

Таким образом, установлено, что выход по току и селективность реакции хлорирования 2,6-диметилфенола в электрохимической системе зависят, в основном от концентрации соляной кислоты, температуры электролита, плотности тока.

Понижение температуры приводит к снижению содержания хлора, вступившего с SO<sub>2</sub>. А также существенное значение имеет растворимость хлора и серы в CCl<sub>4</sub>, которая снижается с повышением температуры.

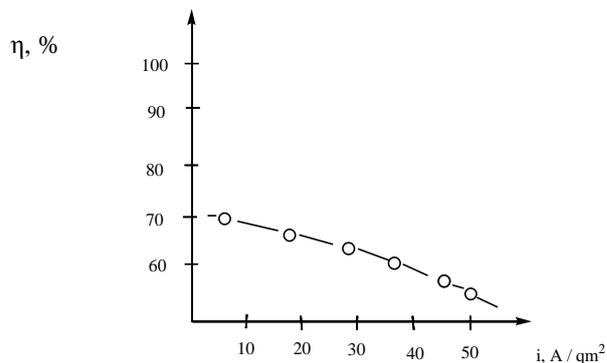


Рис.4 Зависимость выхода по току продукта хлорирования 2,6-диметилфенола от плотности тока; Анод-графит, температура 70-85 °С, концентрация HCl 15-30%.

Таким образом найдены условия для электрохимического синтеза монохлорпроизводных 2,6-ксиленола с выходом 70 %.

#### Список литературы

1. Нейланд О.Я. Органическая химия. - М.: Высш.шк., 1990.-751с.
2. Реми Генрих. Курс неорганической химии. Том 1. / Пер. с нем. XI изд. Акад.А.В. Новоселовой. Москва: Мир, 1972. -с. 700-701.
3. Патент RU 2256644 С1 (С 07 С 39/06, 37/16). Способ селективного получения о-алкилфенолов. Тальбирский Йорг, Фурман Эдгар, Брюггеманн Вольфганг. Оpubл. в БИ, 20.07.2005. Бюл. №20.

4. Мурадов М.М., Гусейнова И.Г., Гагамов М.М., Агаев А.А., Электрохимическое хлорирование м-крезола в солянокислом растворе. Colloquium-journal. Miedzynarodowe czasopismo naukowe. № 2(13) 2018, Czes'c' 1. s.58-61.

5. Патент СССР 20/201360 (RU201360). Способ получения чистого о-хлор-фенола. С.В.Зубарев и др. опубл. в БИ, 20.X.1967. № 18

6. Авт. Свидетельство, № 365351. Способ получения монохлорзамещенных алкилфенолов. Б.Я.Либман и др. Оpubл. в БИ, 16.V.1975.Сп. №6,

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ФЕРРОМОЛИБДЕНЕ В ВИДЕ КОМПЛЕКСОНАТА МОЛИБДЕНА (V)

*Рудометкина Татьяна Фёдоровна*

*Канд. хим. наук, ассистент кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, г.Москва*

### АННОТАЦИЯ

Для дифференциально-фотометрического определения молибдена в ферромolibдене, который содержит от 45 до 80 % молибдена, использовали комплексообразование молибдена (V) с ЭДТА. Метод основан на отделении железа, восстановлении молибдена до Mo(V) и образовании устойчивого жёлтого комплексного соединения Mo-ЭДТА. Оптическую плотность растворов измеряли методом дифференциальной фотометрии. Правильность определения молибдена подтверждена анализом стандартного образца состава. Метод был использован для аттестационного анализа стандартного образца ферромolibдена.

### ABSTRACTS

The reaction of complexformation Mo(V) with EDTA was applied for differential fotometric determination of molybdenum in ferromolybdenum containing from 45 to 80% Mo. The method is based on separation of iron, reinstatement of molybdenum to Mo(V) and formation of stable yellow compound Mo-EDTA. Optical dencity of solutions is measured with the technique differential fotometric method. Accuracy of determination molybdenum is confirmed by the analysis of the sertificateds sample. Method was used for attestational analysis of standard sample of ferromolibdenum.

**Ключевые слова:** молибден, этилендиаминотетраацетат, ферромolibден, определение молибдена, дифференциальная спектрофотометрия.

**Key words:** molybdenum, ethylendiaminotetraacetate, ferromolybdenum, differential spectrophotometry determination of molybdenum.

Использование поглощения комплексонатов ионов металлов в видимой области спектра позволяет решать задачи точного и оперативного определения высоких содержаний ряда элементов в различных объектах [5-8], что вполне может составить конкуренцию классическим методам анализа. Высокая селективность фотометрических реакций с использованием в качестве органического реагента ЭДТА и низкие молярные коэффициенты поглощения образующихся комплексов создают условия анализа, не требующие как отделения сопутствующих компонентов, так и многократных разбавлений анализируемого раствора. Это значительно уменьшает время выполнения анализа, достигая его экспрессности и увеличивает точность. Некоторые помехи со стороны сопутствующих элементов часто решаются введением маскирующих веществ. Таким образом, были разработаны методики определения высоких содержаний меди и никеля, как элементов основы сплавов, так и в присутствии друг друга без их разделения [5,8], железа и титана [6] в рудах и концентратах, хрома в хромовых рудах, хrome, сталях [7] с метрологическими характеристиками, не хуже требований нормативных документов для этих определений.

Одной из наиболее трудоёмких задач аналитической практики, требующей высокой точности определения является анализ ферросплавов на основные компоненты, в том числе определение молибдена в ферромolibдене. Предлагаемый действующим ГОСТ 13151.1-89 [1] гравиметрический метод определения молибдена требует после растворения навески сплава отделения железа в виде

гидроксида и осаждения в полученном растворе молибдата свинца, с повторным пересажением, его фильтрования и взвешивания. Для введения необходимой поправки на содержание в осадке вольфрама указанный метод предлагает сплавление полученного осадка с пероксидом натрия, растворения плава, и осаждение молибдена в виде сульфида молибдена с последующим определением в полученном фильтрате примеси вольфрама фотометрическим методом. Вследствие многочисленности операций не всегда достигается требуемая точность определения, как этого требует ГОСТ: при содержании 45-80% Mo допускаемые расхождения параллельных определений не должны превышать 0,4 абс.%, а анализ контрольной пробы стандартного образца ферромolibдена допускает расхождение между полученным содержанием молибдена и аттестованным не более 0,3 абс.% [1].

Однако, имеются существенные недостатки предлагаемого метода:

- потери некоторой части молибдена в результате сорбции при отделении железа в виде гидроксида;

- ползучесть осадка молибдата свинца, приводящая к потерям при промывании его;

- длительность прокаливания осадка молибдата свинца при 600°C;

- необходимость определения вольфрама в полученном осадке молибдата свинца для внесения поправки на его содержание.

Многооперационность и длительность предлагаемой процедуры часто не позволяет достичь необходимой точности и воспроизводимости результатов.

Как было показано авторами [3,4], комплексонат молибдена (V) количественно образуется в широком интервале кислотности растворов от 0,5M HCl до pH 9 при кипячении; при этом исходный раствор Mo(V) должен иметь pH не более 1, так как при более высоких pH идёт реакция гидролиза. Восстановление молибдат-ионов до Mo(V) должно происходить количественно при кипячении растворов с кислотностью выше 0,3 M: при более низкой кислотности образуется молибденовая синь. В качестве восстановителя был использован [3] препарат солянокислого гидразина в количестве не менее 0,01 г на 40 мл раствора, необходимого для полного восстановления 19 мг молибдата при времени кипячения – 2 мин. Использование комплексоната Mo(V) для фотометрического определения высоких содержаний молибдена в ниобиевых сплавах [4] дало весьма положительные результаты при определении от 10% до более 50% молибдена без операций отделения, маскируя сопутствующие ионы ниобия, титана, вольфрама и другие добавлением винной кислоты и фторида натрия. Элементы, образующие бесцветные комплексонаты, фотометрическому определению молибдена не мешают.

Целью настоящей работы явилось проведение исследований по оптимизации условий образования комплексоната Mo (V), разработке методики дифференциально-фотометрического определения молибдена в ферромолибдене в виде комплексоната Mo(V) и изучения возможности использования её для аттестационного анализа образца ферромолибдена.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Растворы и реагенты** Стандартный раствор молибдена готовили из металлического молибдена, содержащего не менее 99,95 % Mo растворением навески 0,5000 г в разбавленной (1:1) азотной кислоте. К полученному раствору добавляли 30 мл серной кислоты, разб.(1:1) и упаривали раствор до паров SO<sub>3</sub>, обмывали стенки стакана и вновь упаривали до паров SO<sub>3</sub>. Соли растворяли с добавлением воды и раствор переносили в мерную колбу, ёмк.500 мл. Раствор содержал 1,00 мг/мл Mo. Раствор ЭДТА готовили из препарата квалификации «ч.д.а.» Все используемые реагенты и кислоты имели квалификацию не ниже «ч.д.а.». В качестве восстановителя использовали 2%-ный раствор со-

лянокислого гидразина. Необходимую кислотность создавали соляной кислотой (1:1) и буферным раствором, который содержал 50% CH<sub>3</sub>COONa. pH контролировали стеклянным электродом (потенциометр «Эксперт-01»). Спектры поглощения комплексонатов снимали на спектрофотометре «СФ-104» (PGT 70). Оптическую плотность измеряли в стеклянных кюветах с толщиной слоя  $l = 5,0$  см на фотометре «КФК-3Ц».

Для изучения свойств комплексоната молибдена (V) и оптимизации условий его образования поступали следующим образом: к 8-10 мл кипящего раствора солянокислого гидразина, содержащему 0,16-0,20 г препарата и 0,6M по HCl добавляли по каплям раствор молибдена (VI), содержащий 10-20 мг Mo, поддерживая кислотность не ниже 0,5 M по HCl, и кипятили 5 мин. Раствор должен быть жёлто-коричневым. Затем к горячему раствору добавляли 5 мл 0,2M раствора ЭДТА. Анализируемый раствор приобретал янтарно-жёлтую окраску. Через 1-2 мин. снижали кислотность добавлением 5 мл раствора ацетатного буфера с pH 5,5 для полного образования комплексоната Mo(V). Полученный раствор охлаждали, переводили в мерную колбу, ёмкостью 50,0 мл, перемешивали и измеряли оптическую плотность при 390 нм в кюветах с  $l = 1,0$  см относительно воды.

При анализе образцов ферромолибдена полученные растворы комплексоната молибдена переводили в мерные колбы ёмкостью 250 мл и оптическую плотность измеряли в кюветах с  $l = 5,0$  см относительно раствора сравнения ( см. методику определения).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Как видно из рис.1, комплексонат Mo(V) имеет в видимой области спектра максимум поглощения: при 390 нм. В условиях определения молибдена в ферромолибдене железо будет находиться в растворе в виде комплексоната Fe(II). Однако, его поглощение при 390 нм весьма существенно ( см. рис. штриховая линия) и последний будет мешать определению. Это предполагает обязательное удаление ионов железа при любых соотношениях этих элементов, которое достигается осаждением гидроксида железа (III) избытком щёлочи. При анализе ферромолибдена, где содержания железа и молибдена обычно близки, определённая часть последнего может теряться в результате сорбции и соосаждения на гидроксиде железа.

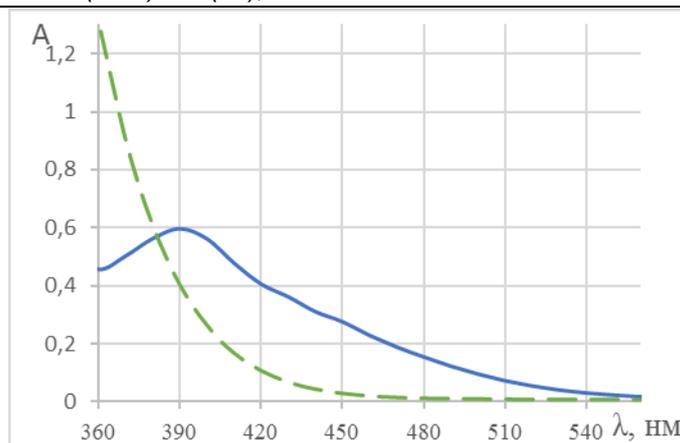


Рис.1 Спектры поглощения 0,005М комплексоната Mo(V) (сплошная линия) и 0,0048М комплексоната Fe(II) (штриховая линия).

Поэтому для полного отделения молибдена необходимо осаждение гидроксида железа с последующим его растворением и переосаждением. И только после этого в полученном растворе после его нейтрализации и восстановления до Mo(V) можно определять молибден в виде комплексоната.

Ионы вольфрама (VI), присутствующие в растворах ферромolibдена в небольших количествах (не более 1% вольфрама в навеске образца) в условиях определения молибдена не восстанавливаются до низших степеней окисления и не мешают определению [8]. Добавляемый избыток ЭДТА связывает в бесцветные комплексы многие сопутствующие элементы (алюминий, цирконий, РЗЭ), не мешающие определению, хотя содержание их может быть весьма мало. Примесные содержания хрома и ванадия, даже при их наличии, также не будут мешать определению, как из-за весьма слабого поглощения их комплексонатов, так и из-за их поглощения в более длинноволновой области спектра – их комплексонаты окрашены в фиолетовый [4] и голубой цвета соответственно.

Низкий молярный коэффициент поглощения комплексоната Mo(V) ( $\epsilon^{390} = 119,7 \pm 2,5$ ), полученный из данных для построения градуировочного графика, позволяет работать с растворами, содержащими 0,04 - 0,4 мг/мл молибдена и исключает погрешность связанную с многократным разбавлением анализируемого раствора, характерную для чувствительных фотометрических методов анализа. Прямая пропорциональность между оптической плотностью и концентрацией комплексоната молибдена (V) выполняется в широкой области содержаний от 10 до 100 мг в анализируемом растворе объемом 250 мл. Для повышения точности измерений использовали дифференциально-фотометрический метод измерения, т.е. все измерения оптической плотности анализируемых проб проводили относительно раствора сравнения, содержащего 50,0 мг Мо. Расчёт содержаний молибдена и контроль правильности результатов анализа проводили с использованием стандартных образцов состава ферромolibдена. Были использованы ГСО № 168 и № 168А. Паспортное содержание молибдена в них составляло: 57,01% и 60,28% соответственно.

**Методика определения.** Навеску ферромolibдена массой 0,5 г растворяют в 20 мл азотной кислоты(1:1). По окончании растворения приливают 10 мл серной кислоты (1:1) и упаривают до паров серной кислоты. Соли растворяют при нагревании с добавлением к раствору воды и 10 мл соляной кислоты (1:1), поддерживая общий объем раствора не более 80-90 мл. Горячий раствор нейтрализуют, добавляя небольшими порциями 25%-ный раствор гидроксида натрия до начала выпадения осадка гидроксида железа и приливают избыток его 15-20 мл. Раствор с осадком гидроксида железа нагревают до начала закипания и горячим фильтруют через складчатый фильтр «белая лента», собирая фильтрат в мерную колбу, ёмкостью 250 мл, промывая осадок небольшим количеством горячей воды. Фильтр с осадком помещают в тот же стакан, где проводили осаждение, приливают 10 мл соляной кислоты (1:1), 25-30 мл воды и растворяют осадок при нагревании до кипения. Полученный раствор нейтрализуют 25%-ным раствором гидроксида натрия до начала выпадения гидроксида железа и приливают при перемешивании избыток раствора щёлочи 15 мл. Раствор с осадком нагревают до начала закипания и снова фильтруют через складчатый фильтр «белая лента», собирая фильтрат в ту же мерную колбу и промывая осадок с бумажной массой на фильтре небольшими порциями горячей воды 6-7 раз. Полученный раствор в мерной колбе охлаждают, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для определения молибдена отбирают аликвотную часть полученного раствора 50,0 мл в стакан ёмкостью 100 мл, нейтрализуют по универсальной индикаторной бумаге соляной кислотой (1:1) до нейтральной реакции. В коническую колбу, ёмкостью 250 мл вливают 10 мл 2%-ного раствора солянокислого гидразина и добавляют 6 - 7 мл соляной кислоты (1:1), раствор доводят до кипения и по каплям приливают нейтральный раствор молибдена. Смесь кипятят 5-10 мин – раствор приобретает желто-коричневую окраску. К полученному горячему раствору добавляют 5 мл 0,2 М раствора ЭДТА и кипятят ещё 5 мин. Раствор должен быть янтарно-жёлтого цвета. Его охлаждают, приливают

10 мл 50%-ного ацетата натрия и переносят в мерную колбу ёмкостью 250 мл, разбавляя водой до метки и перемешивая. Оптическую плотность полученного раствора измеряют в кювете с  $\ell = 5,0$  см относительно раствора, содержащего 50,0 мг Мо(V) в виде комплексоната. Для приготовления раствора сравнения 50,0 мл стандартного раствора молибдена с содержанием 1,0 мг/мл нейтрализовали добавлением раствора щёлочи до нейтральной реакции. Затем проводили операции восстановления молибдена и образования комплексоната, как указано выше по методике проведения анализа. Содержание молибдена в растворе сравнения соответствовало его содержанию 50,0%. в образце ( $C_0$ ). Были использованы ГСО ферромолибдена № 168 и № 168А. Паспортное содержание молибдена в них составляло: 57,01% и 60,28% соответственно.

Содержание Мо определяли в образце № К.

Расчёт содержания молибдена в анализируемой пробе (%) проводят по формуле:

$C_x = C_0 + F \times (A_x - A_0)$ , где  $C_0$  – содержание Мо, (%) в образце раствора сравнения;  $(A_x - A_0)$  – оптическая плотность анализируемого образца, измеренная относительно образца (раствора) сравнения;

$F = (C_i - C_0) / (A_i - A_0)$ , где  $C_i$  и  $C_0$  – содержание Мо, (%) в  $i$ -ом СО и в образце раствора сравнения соответственно;  $(A_i - A_0)$  – оптическая плотность  $i$ -го СО, измеренная относительно образца (раствора) сравнения;  $F$  – фактор пересчёта измеренных оптических плотностей стандартных образцов в % содержание молибдена.

Например, для ГСО № 168, с содержанием 57,01% Мо значение  $(C_i - C_0)$  составляет 7,01%, а измеренная оптическая плотность относительно образца сравнения составила 0,175. Таким образом,  $F = 7,01 / 0,175 = 40,06$ . Оптическая плотность анализируемого образца (№ К), относительно образца сравнения равна 0,243. Содержание молибдена в аттестуемом образце составляет:  $C_x = 50,0 + 0,243 \times 40,06 = 59,73\%$ . Были получены содержания Мо в аттестуемом образце №К : (%) ( $P=0,95$ ;  $n=6$ ):

59,73; 59,87; 59,78; 59,52; 59,56; 59,68. Среднее значение обр.№К:  $59,69 \pm 0,14\%$ .

Для контрольного стандартного образца №168А измеренная оптическая плотность составляет 0,255 и содержание молибдена в нём: 50,0 +

$0,255 \times 40,06 = 60,22\%$ , что вполне укладывается в требования точности для ГСО №168А (паспортное содержание Мо: 60,28 %).

Таким образом, показана возможность применения комплексоната Мо(V) для дифференциально-фотометрического определения молибдена в ферромолибдене с точностью, требуемой ГОСТ и использования предлагаемой методики для аттестационного анализа образцов ферромолибдена.

Предлагаемая методика дифференциально-фотометрического определения молибдена в ферромолибдене в виде комплексоната молибдена (V) имеет ряд преимуществ по сравнению с методикой, регламентированной ГОСТом:

- 1.Отсутствие необходимости определения содержания вольфрама;
- 2.Отсутствие необходимости использования токсичных солей свинца, приводящих к образованию ползучего осадка молибдата свинца, фильтрование которого приводит к потерям молибдена, ухудшающим метрологические характеристики методики;
- 3.Более высокая оперативность выполнения анализа, связанная с меньшим числом операций;
- 4.Использование дифференциально-фотометрического метода приводит к повышению точности получаемых результатов, удовлетворяющей требованиям ГОСТа.

#### Список литературы

- 1.ГОСТ 13151.1-89 (СТ СЭВ 1229-88) Ферромолибден. Метод определения молибдена.
- 2.Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М., Наука, 1976, С.28.
- 3.Бусев А. И., Чжан Фань. // Журн. аналит. химии. 1959. Т. 14. № 4. С.445.
4. Поляк Л.Я., Башикирова И.С. // Журн. аналит. химии. 1966. Т. 21. № 6. С. 682.
- 5.Рудометкина Т.Ф., Иванов В.М. // Вест. МГУ. Сер.2, Химия. 2011. Т.52. № 3. С. 204.
- 6.Рудометкина Т.Ф., Иванов В.М. // Вест. МГУ. Сер.2. Химия, 2011. Т.52. № 5. С. 382.
- 7.Рудометкина Т.Ф. Иванов В.М. // Вест. МГУ. Сер.2, Химия. 2013. Т.54.№ 3, С. 164.
- 8.Фигуровская В.Н., Иванов В.М., Махов Е.А. // Вест. МГУ. Сер.2. Химия,1993. Т. 34. № 6. С. 577.

---

## ПРИНЦИП ФЛОРИ И ЭНТРОПИЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПРОЦЕССАХ РОСТА ЦЕПЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

---

**Павлов Сергей Алексеевич**

*д.х.н., профессор, главный специалист, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047, г. Москва*

**Павлов Алексей Сергеевич**

*к.х.н., инженер 1 категории, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047, г. Москва*

**Максимова Елена Юрьевна**

*Зав. лабораторией, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047, г. Москва*

**Павлов Александр Валерьевич**

*ассистент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047, г. Москва*

### АННОТАЦИЯ

Рассмотрена кинетическая схема процесса полимеризации с константой скорости роста, являющейся функцией длины цепи растущего макрорадикала без использования принципа Флори. Эта схема включает систему большого числа обыкновенных дифференциальных уравнений, сопоставимого со степенью полимеризации растущей цепи. С целью преодоления математических трудностей аналитического решения такой системы предложен численный метод, реализованный в программе в среде программирования MATLAB.

Показано, что основной причиной совпадения традиционной кинетической схемы с экспериментом является ее принципиальная неоднозначность. Проведено сопоставление брутто-кинетических зависимостей, полученных как с применением указанного принципа, так без его применения. Отмечается, что согласование с экспериментальными данными в традиционной кинетической схеме достигается путем произвольного подбора значений кинетических параметров различных стадий.

Рассмотрены физические причины возникновения зависимости константы скорости роста от длины цепи. Показано, что в силу особенностей строения активированного комплекса мономера с растущим радикалом, константа скорости роста принципиально зависит от его конформационного и, соответственно, энтропийного состояния. Показано, что физическое состояние растущей цепи может монотонно меняться непосредственно в ходе роста, обуславливая, тем самым, зависимость реакционной способности макрорадикала от его материальной длины. Разработанные в работе представления использованы для объяснения целого ряда опытных закономерностей, не укладывающихся в рамки принятых представлений.

### ABSTRACT

A kinetic scheme of the polymerization process with a growth rate constant that is a function of the chain length of a growing macroradical without using the Flory principle is considered. This scheme includes a system of a large number of ordinary differential equations, comparable with the degree of polymerization of the growing chain. In order to overcome the mathematical difficulties of the analytical solution of such a system, a numerical method implemented in the program in the MATLAB programming environment is proposed.

It is shown that the main reason for the coincidence of the traditional kinetic scheme with experiment is its fundamental ambiguity. A comparison of the gross-kinetic dependences obtained both with the application of this principle is made, both without its application. It is noted that agreement with experimental data in the traditional kinetic scheme is achieved by an arbitrary choice of the values of the kinetic parameters of various stages.

The physical reasons for the dependence of the growth rate constants on the chain length are considered. It is shown that, due to the structural features of the activated complex of a monomer with a growing radical, the growth rate constant is fundamentally dependent on its conformational and, respectively, entropy state. It is shown that the physical state of a growing chain can change monotonically directly during growth, thereby determining the dependence of the reactivity of the macroradical on its material length. The ideas developed in this work are used to explain a number of experimental laws that do not fit the framework of accepted ideas

**Ключевые слова:** кинетика, радикальная полимеризация, константа скорости

**Keywords:** kinetics, radical polymerization, rate constant

Теория цепной полимеризации, как радикальной, так и ионной, в настоящее время считается одной из наиболее разработанных областей полимерной химии. Теория была развита во второй половине прошлого века в ряде работ известных авторов (см., например, [28,5,22,15,3,9,17]). В основе развитого в этих работах кинетического описания лежит называемый принцип Флори, который декларирует

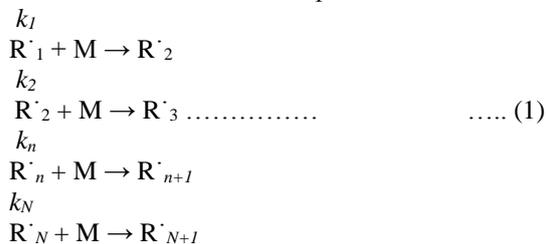
независимость реакционной способности растущего активного центра от материальной длины цепи. В кинетическое описание традиционно включаются следующие стадии реакции: стадию иницирования, стадию роста цепи и некоторые другие, характеризующиеся единым значением константы скоростей роста для всех наблюдаемых степеней полимеризации растущего макрорадикала. При

этом макромолекулярная специфика растущего радикала, как участника реакции с мономером принципиально не учитывается.

Вместе с тем, какие-либо физические обоснования такого подхода отсутствуют. Главным аргументом в пользу традиционного кинетического описания является некое совпадение рассчитанных по кинетической схеме брутто-кинетических закономерностей с наблюдаемыми на опыте. Однако вскоре начали накапливаться экспериментальные данные, которые не укладываются в общепринятую теорию. Так, например, Ф. Тюдеш [26] обратил внимание на то, что введение в кинетическую схему дополнительных стадий, связанных с различными, пусть даже в достаточной степени гипотетическими механизмами, в частности реакции обрыва, приводит к улучшению согласия кинетической схемы с экспериментальными данными.

Несложно догадаться, что это связано, в первую очередь, с принципиальной неоднозначностью кинетической схемы и плохой обусловленностью обратной кинетической задачи (см., например, [28,5]). Иными словами, восстановление брутто-кинетических зависимостей по экспериментальным данным принципиально неоднозначно [26]. Вместе с тем, кинетическая схема полимеризации включает целый ряд стадий, константы скорости которых подбираются также из соображений наилучшего совпадения рассчитанной брутто-кинетической кривой с экспериментом.

Не озадачиваясь декларированием принципа Флори, стадия роста цепей может быть записана как система последовательных реакций вида:



Каждая стадия роста цепи при этом характеризуется своей константой скорости роста  $k_n(N)$ , где  $N$  ассоциируется с материальной длиной цепи. Скорость накопления (и расходования)  $n$ -ного макрорадикала здесь описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d[R_n]}{dt} = (k_{p,n-1}[R_{n-1}] - k_{p,n}[R_n]) \cdot [M], \quad (2)$$

Таким образом, для описания реакции роста макрорадикала до степени полимеризации  $N$  требуется решить систему из  $N$  рекурсивных дифференциальных уравнений (2), где  $N$  сопоставимо с его степенью полимеризации. Решение такой системы сталкивается практически с непреодолимыми математическими сложностями. Собственно, ситуация здесь и упрощается путем введения «принципа Флори», когда полагается, что

$$k_p = k_{p,1} = \dots = k_{p,n} = \dots = k_{p,N}, \quad (3)$$

то есть константы роста для всех стадий равны между собой. Именно с трудностью практического

учета зависимости  $k_p = f(N)$  в кинетической схеме и связано использование этого принципа, так как других каких-либо значимых физических обоснований для этого предположения нет. В качестве основного критерия применимости этого принципа обычно указывают то обстоятельство, что его использование позволяет получить брутто-кинетические закономерности, наилучшим образом согласующиеся с экспериментом.

Далее, для того, чтобы избежать математических трудностей аналитического решения системы, содержащей тысячи дифференциальных уравнений, будем решать систему (2) численными методами. Для этого весьма эффективно могут быть применены некоторые средства среды программирования MATLAB®. Здесь, в частности, можно использовать встроенный решатель ode45, в основе которого лежит метод Рунге-Кутты четвертого порядка с переменным шагом. Здесь система (2) записывается в m-файл системы дифференциальных уравнений в виде цикла по  $n$ , где  $n$  – число дифференциальных уравнений, равное числу актов роста. Современные персональные компьютеры затрачивают на решение этой задачи достаточно небольшое время (порядка 1 сек). Если вычислительные мощности компьютера невелики, то время счета может быть заметно сокращено путем введения понятия «кинетического пакета» [28]. Это прием заключается в исключении из системы уравнений, описывающих те компоненты, концентрация которых становится пренебрежимо малой или которые ещё не накопились в значимой концентрации. При этом исходная «ширина» кинетического пакета  $\Delta n$  подбирается из соображения достижения необходимой точности решения. Следует отметить, что величина  $\Delta n$  может изменяться по ходу решения в зависимости от заложенной в расчет зависимости  $k_p(n)$ .

Систему (2) решаем с начальными условиями  $[R_n] = 0$  при  $n > 1$  и  $[R_1] = [F]$  при  $t = 0$ , (4)

где  $[F]$  – концентрация исходных радикалов, инициирующих полимеризацию. В процессе стандартного расчета вычисляются все значения  $R_n(t)$ , что позволяет далее легко рассчитать все интересующие нас характеристики процесса. Так выход полимера  $q$  во времени определяется путем численного интегрирования

$$q(t) = [M] \int_0^t \left\{ \sum_{n_1}^{n_2} k_n [R_n(t)] \right\} dt \quad (5)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – наименьший и наибольший номер решаемого дифференциального уравнения. Так, например, могут быть вычислены среднечисловые и средневесовые молекулярные массы в полном соответствии с их определением

$$\bar{M}_n = \left( \sum [R_n] \right) / \sum ([R_n] / n), \quad (6)$$

$$\bar{M}_w = \left( \sum n [R_n] \right) / \sum [R_n]. \quad (7)$$

Далее, зададимся зависимостью константы скорости роста от длины цепи растущей макромолекулы. Для определенности пусть это будет экспоненциальная зависимость вида

$$k_n(n) = k_{p0} \exp(-A \cdot n), \quad (8)$$

где  $A$  – параметр. Ниже такой выбор будет нами детально обоснован. В системе (2) также

$$\frac{d[R_n]}{dt} = \{k_{p,n-1}([R_{n-1}] + k_d[R_n]) - k_{p,n}[R_n] - k_d[R_n] - k_M[R_n]\} - k_o[R_n]^2 \quad (9)$$

Для упрощения физической ситуации мы будем рассматривать кинетику в “режиме пост-эффекта”, т. е. процесс инициируют радикалы в концентрации  $[F]$ , имеющиеся в системе на момент начала наблюдения  $t = 0$ .

учтем стадии передачи цепи к мономеру с константой передачи  $k_M$ , возможность деполимеризации на каждой стадии присоединения с константой скорости  $k_d$  и процесс квадратичного обрыва с константой скорости  $k_o$ :

Так, некоторые результаты расчетов приведены ниже. На рисунке 1 (а, б) приведены кривые расчетных численного и весового распределения в ходе роста цепей в отсутствии их обрыва.

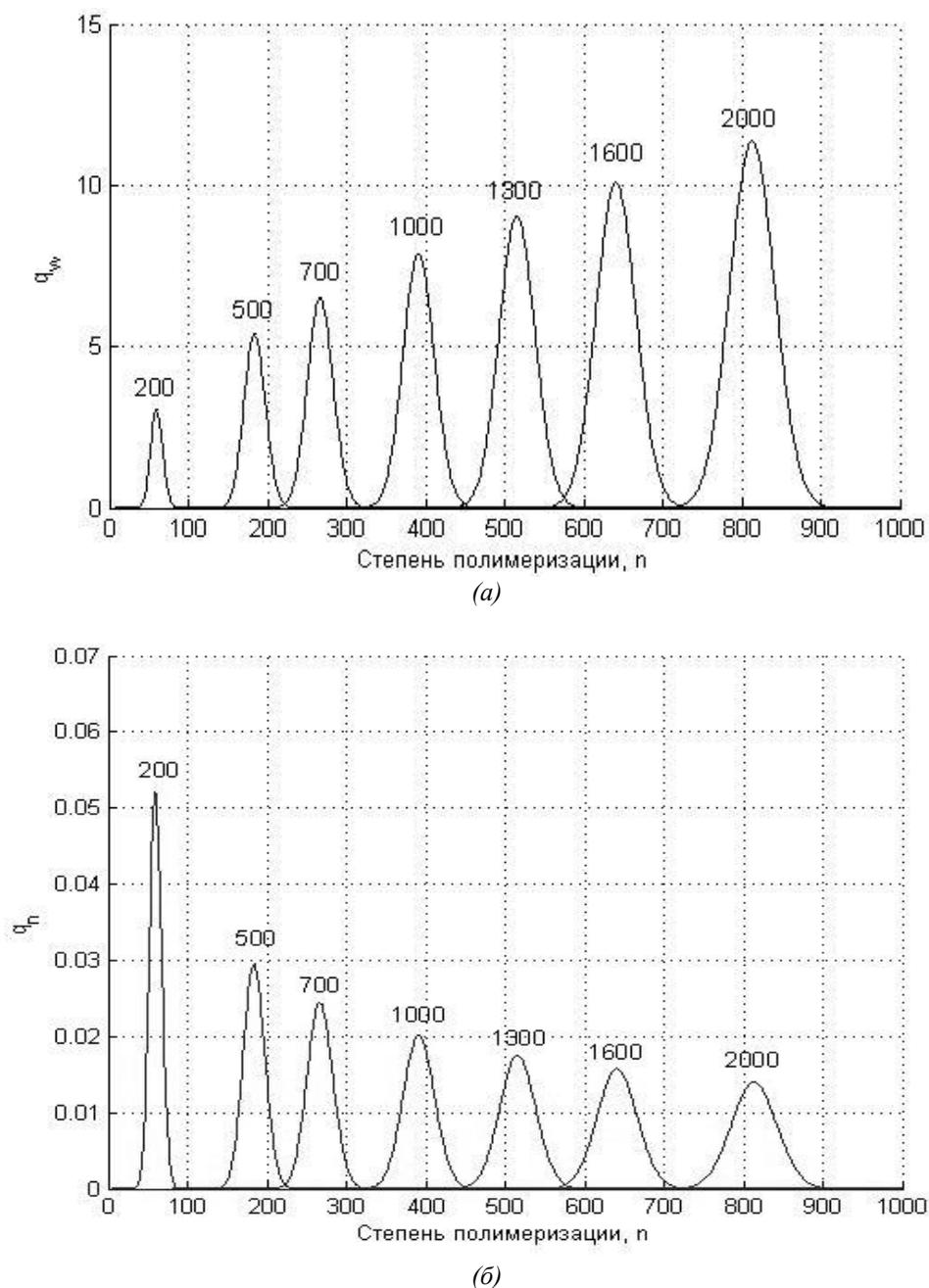
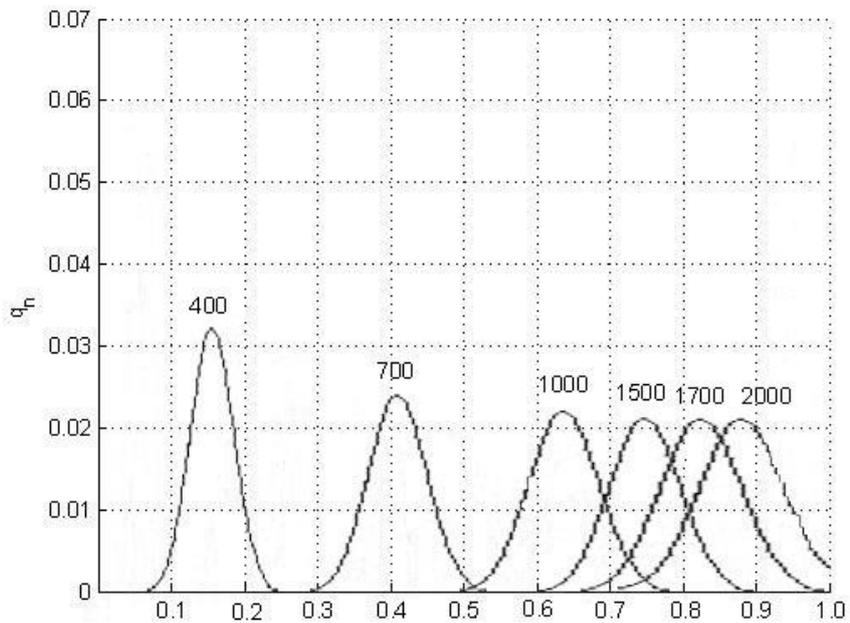


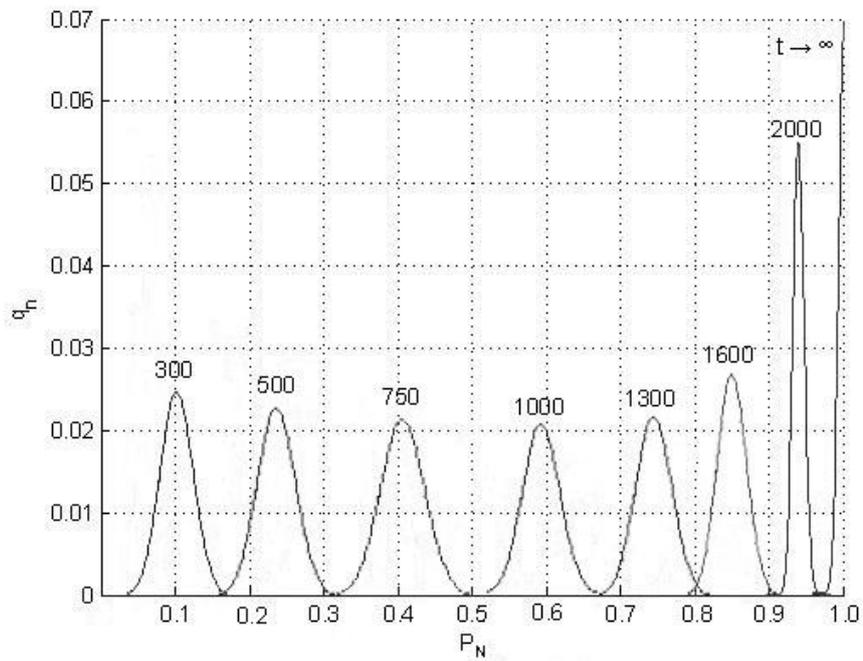
Рисунок 1. Весовая (а) и численная (б) функции распределения живых цепей формирующихся по мере протекания процесса полимеризации и нормированные к постоянному числу растущих цепей. На кривых указано безразмерное время реакции

На рисунке 2(а, б, в) приведены результаты расчета молекулярно-массовых распределений с

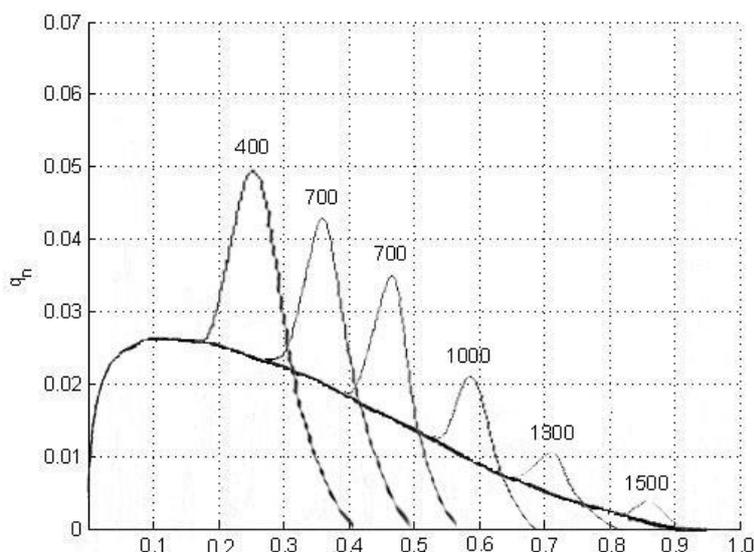
учетом предложенной выше зависимости  $k_n=f(N)$  (8).



(a)



(б)



(e)

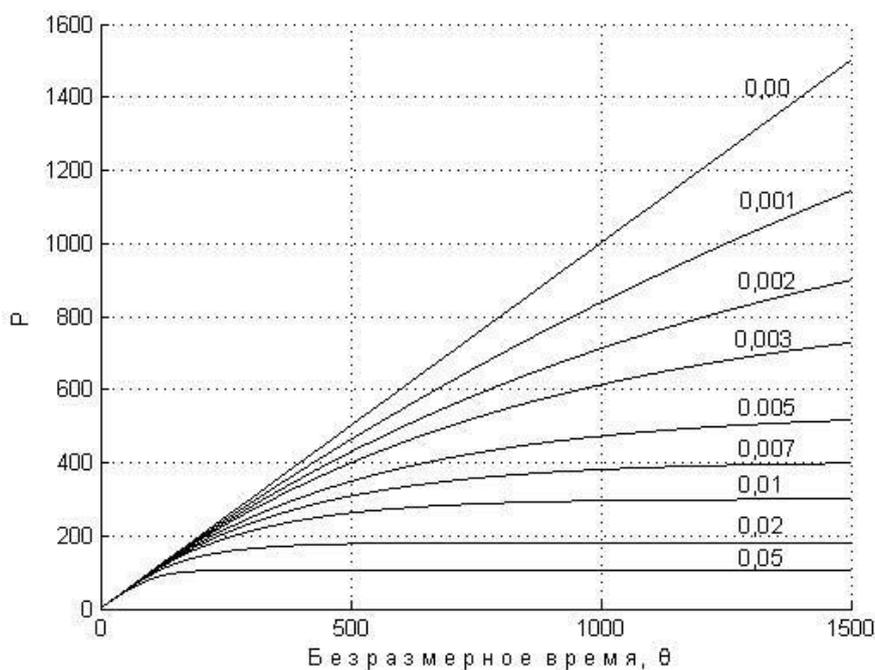
Рисунок 2. Расчетные молекулярно-массовые распределения для процесса безобрывной постполимеризации с зависящей от длины цепи по соотношению (2) константой скорости роста:

- a) без учета процессов деполимеризации и невырожденной передачи цепи к низкомолекулярному агенту;
- б) учтен процесс деполимеризации со значением параметра  $k_d / k_p [M] = 10^{-2}$ ;
- в) учтена передача цепи к мономеру со значением относительной константы передачи цепи  $C_m = 10^{-2}$ .

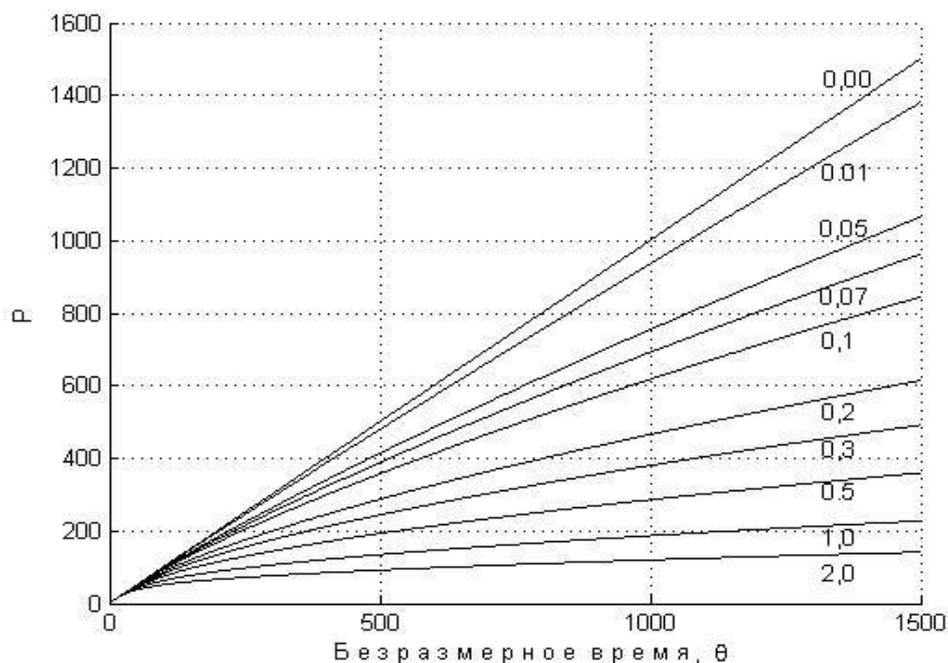
Здесь же учтены процессы передачи цепи к низкомолекулярному агенту (мономеру) и возможной деполимеризации на каждом акте роста. На всех рисунках по оси абсцисс отложено безразмерное время  $\theta = k_p \cdot [M] \cdot t$ .

Результаты работы программы представляются вполне корректными и хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными [Ошибка! Залладка не определена.,28]. Проведенные расчеты

позволяют нам смоделировать кинетику полимеризации исходя из различных механизмов роста и обрыва цепей. Кинетика пост-эффекта для случаев существования зависимости  $k_p(n)$ , но в отсутствие квадратичного обрыва и при  $k_p = \text{const}$  при наличии квадратичного обрыва цепей приведена на рисунках 3(a,б).



(a)



(б)

Рисунок 3. Моделирование кинетики постполимеризационного процесса:

а) для случая зависимости  $k_p(n)$  в соответствии с соотношением (8) (значения параметра  $A$  указаны на кривых);

б) для случая  $k_p = \text{const}$  при протекании квадратичного обрыва с константой обрыва  $k_o$  (значения  $k_o$  указана на кривых).

Наиболее важным здесь представляется то, что мы можем сравнить кинетику полимеризации, протекающей по совершенно различным механизмам – а именно с использованием принципа Флори и без

использования такового. Так, кривая 1 на рисунке 4 рассчитана в предположении экспоненциальной зависимости  $k_p(n)$  (8) с параметром экспоненты  $A = 2 \cdot 10^{-3}$ .

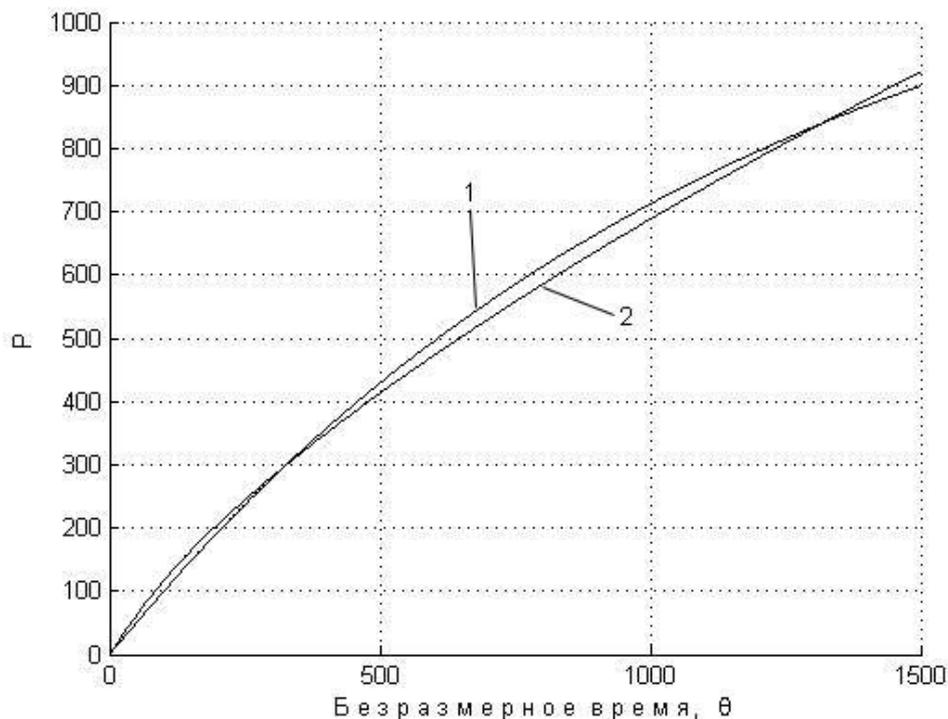


Рисунок 4. Расчетные кинетические кривые полимеризации, полученные для процесса с зависящей от длины цепи  $k_p(n)$  по соотношению (8) со значением  $A = 2 \cdot 10^{-3}$  (кривая 1) и в предположении постоянного значения  $k_p$ , но при наличии стадии квадратичного обрыва со значением  $k_o = 0,15 \cdot 10^{-4}$ .

Кривая 2 рассчитана в предположении выполнения принципа Флори, причем константы  $k_p$  и  $k_o$  подобраны таким образом, что имеет место совпадение кривых с точностью, вполне достаточной для того, чтобы не различить эти механизмы в эксперименте. Варьирование и других параметров, входящих в (8) улучшает совпадение. Таким образом получается, что практически для любой предложенной нами зависимости  $k_p(n)$  в рамках традиционной кинетической схемы достаточно подобрать, как минимум, два правдоподобных параметра: 1) постоянное, т.е. не зависящее от длины цепи, значение константы скорости роста  $k_p = \text{const}$  и 2) константу скорости некоего условного квадратичного обрыва  $k_o = \text{const}$  при которых суммарные кинетические кривые совпадают.

Независимость реакционной способности от длины цепи растущего макрорадикала очевидно следует связывать с тем обстоятельством, что какого-либо изменения физического состояния по

мере увеличения длины цепи не происходит. Вместе с тем трудно себе представить ситуацию, при которой такие изменения не происходили бы в реальных системах.

Далее кратко рассмотрим существующие представления о механизме элементарного акта роста при полимеризации, в частности, виниловых мономеров. Согласно этим представлениям механизм элементарного роста выглядит следующим образом. Первой стадией процесса присоединения молекулы мономера к растущему макрорадикалу является образование активированного комплекса (АК), которое начинается со сближения  $2p$ -орбитали концевого радикала с  $\pi$ -электронной системой двойной связи мономера. Исходным состоянием для всех трех участвующих в образовании АК атомов углерода является плоская тригональная геометрия, соответствующая  $sp^3$ -гибридизации (см. рисунок 5) [28].

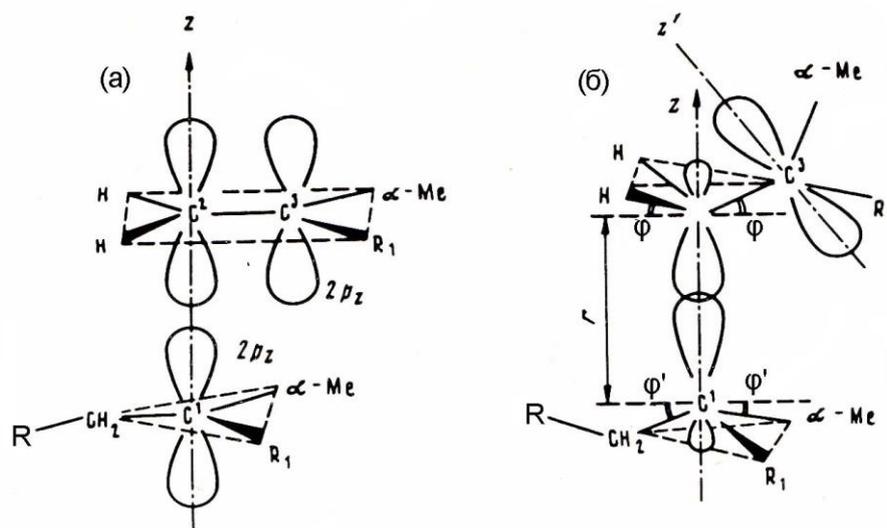


Рисунок 5. Схема образования АК в реакции роста полимерной цепи на примере полимеризации ММА. R – полимерная цепь,  $R_1$  –  $OC(=O)CH_3$ ,  $\alpha$ -Me – метильная группа в  $\alpha$ -положении.

Структура АК в этом примере аналогична и другим реакциям радикального присоединения по двойной связи, в том числе и присоединения по двойной связи низкомолекулярных радикалов. По мере сокращения расстояния между атомами  $C^1$  и  $C^2$  происходит изменение геометрии, обусловленное изменением углов  $\phi'$  и  $\phi$  и выходом этих центров из плоской тригональной конфигурации. Для всех шести  $sp^3$ -гибридизированных связей углы  $\phi'$  и  $\phi$  изменяются синхронно и процесс перегибридизации между состояниями можно описать следующими соотношениями, показывающими изменение характера орбиталей [28]:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= B[\psi_{2s}(1) + (1 - B^2)^{1/2}\psi_{2p_z}(1)], \\ \psi_2 &= B[\psi_{2s}(2) + (1 - B^2)^{1/2}\psi_{2p_z}(2)], \\ \psi_3 &= \psi_{2ps}(3). \end{aligned} \quad (10)$$

где  $B = \sqrt{2}tg\phi$  – параметр гибридизации.

При этом интеграл перекрывания  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$  возрастает с увеличением примеси s-состояния, которая увеличивается с возрастанием  $\phi$ . Одновременно происходит ослабление связи  $C^2-C^3$ , что обусловлено уменьшением интеграла перекрывания с уменьшением s-характера  $\psi_2$ -орбитали и возможностью поворота относительно  $C^2-C^3$  – направления. Описанный механизм образования и структура интересующего нас АК подтверждаются наблюдением Н/Д – изотопного эффекта в реакции роста цепей [Ошибка! Залка не определена.,28]. Кинетический изотопный эффект здесь носит обратный характер, что непосредственно указывает на то, что лимитирующей стадией процесса образования АК

является процесс  $sp^2 \rightarrow sp^3$  перехода. При этом константу скорости роста следует представить в виде

$$k_p = e \frac{kT}{h} \frac{\Omega^\ddagger}{\Omega_R \cdot \Omega_M} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) = e \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right), \quad (11)$$

где  $\Omega_R$  и  $\Omega_M$  – статистические суммы макрорадикала и мономера,  $\Omega^\ddagger$  – статистическая сумма активированного комплекса,  $S^\ddagger$  – энтропия активации и  $E_p$  – энергия активации. Множитель Таблица 1.

Некоторые активационные и термодинамические параметры реакции присоединения по двойной связи и полимеризации в жидкой фазе

Реакция	$E_p$ , кДж/моль	$A$ , л/(моль·с)	$\Delta S_p$ , э.е.	$S^\ddagger$ , э.е.	Источник
$R^\cdot + CH_2=CH(C_5H_5)$	30,4	$0,93 \cdot 10^6$	25,0	24,0	[5]
$R^\cdot + CH_2=CCH_3(C_5H_5)$	29,4	-	24,8	-	[3]
$R^\cdot + CH_2=CCH_3COOCH_3$	19,7	$0,54 \cdot 10^6$	24,2	29,0	[3]
$R^\cdot + CH_2=CCOCH_3$	19,7	$1,45 \cdot 10^6$	-	-	[3]
$R^\cdot + CH_2=CHOOCH_3$	17,5	$0,92 \cdot 10^6$	26,2	27,0	[3]
$R^\cdot + CH_2=CHCl$	15,5	$0,33 \cdot 10^7$	-	31,2	[3]
$R^\cdot + CH_2=CH(NC_4H_8)$	29,8	$1,87 \cdot 10^8$	-	-	[3]
$CH_3 + CH_2=CH_2$	29,4	$2,50 \cdot 10^8$	30,0	29,7	[4]
$CH_3 + CH_2=CCH_2CH_3$	25,2	$1,0 \cdot 10^8$	-	-	[5]
Полимеризация стирола	30,4 *)	$9,3 \cdot 10^6$ *)	25,0	24,0	*[3], **[23]
ММА	19,7 *)	$0,54 \cdot 10^6$ *)	24,2 **)	29,0	*[3], **[23]
Метилакрилат	19,7 *)	$1,45 \cdot 10^6$ *)	-	-	[3]
Винилацетат	17,5 *)	$0,92 \cdot 10^6$ *)	26,2 **)	27,0	*[3], **[23]
Винилхлорид	15,5 *)	$3,3 \cdot 10^6$ *)	-	-	[23]

Из таблицы видно, что значения энтропии полимеризации и энтропии активации для различных мономеров близки. В соответствии с рассмотренными выше представлениями относительно структуры АК это означает, что конфигурация активированного состояния в процессе радикального присоединения близка к конечному результату присоединения. Статистическая сумма  $\Omega^\ddagger$  при этом может быть записана следующим образом

$$\Omega^\ddagger = \Omega_R^\ddagger \cdot \Omega_M^\ddagger, \quad (13)$$

где  $\Omega_R^\ddagger$  и  $\Omega_M^\ddagger$  – составляющие статистической суммы АК по обоим реагентам реакции. Правомерность такого представления вытекает непосредственно из определения статистической суммы (см., например, [28] гл. 8). Таким образом, статистическая сумма макрорадикала, входящего в состав АК, должна быть близка к  $\Omega_R$ , т.е. к статистической сумме продукта присоединения. Следовательно, отношение  $\Omega_R^\ddagger / \Omega_R$ , близко к 1. Тогда, предэкспоненциальный фактор  $A$  определится следующим образом

$$A = e \frac{kT}{h} \cdot \frac{\Omega_M^\ddagger}{\Omega_M} = e \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{S^\ddagger}{R}\right). \quad (14)$$

Таким образом, энтропия активации роста определяется разностью энтропии низкомолекулярного компонента реакции (мономера) включенного в АК и его энтропией в исходном состоянии.

$$S^\ddagger = S_M^\ddagger - S_M. \quad (15)$$

$$A = e \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{S^\ddagger}{R}\right) \quad (12)$$

представляет собой предэкспоненциальный фактор реакции роста. Активационные параметры реакции присоединения по двойной связи как низко-, так и макромолекулярных радикалов, входящие в уравнение (12), а также термодинамика этих реакций, изучены в литературе достаточно подробно. Некоторые данные по указанным параметрам приведены в таблице 1.

Далее отметим, что энтропия активации  $S^\ddagger$  связана с изменением энтропии процесса в целом следующим соотношением

$$\Delta S_p = S^\ddagger - S_D^\ddagger, \quad (16)$$

где  $S_D^\ddagger$  – энтропия деполимеризации. Деполимеризация, являясь по своей природе мономолекулярным процессом, протекает с энтропией полимеризации, близкой к 0. Таким образом, предэкспоненциальный фактор  $A_D$  должен быть близок к  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Это обстоятельство подтверждается на опыте. Так, в работе [23] приводится опытное значение  $A_D$ , полученное по данным деструкции ПММА равное  $0,9 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , что достаточно близко к теоретическому значению. С другой стороны, оценить значение  $A_D$  можно пользуясь соотношением

$$\Delta S_p = R \ln\left(\frac{A}{A_D}\right) + R \ln[M] \quad (17)$$

по известным значениям энтропии полимеризации  $\Delta S_p$  и предэкспоненты константы скорости роста  $A$ . Подстановка в (17) указанного значения  $A_D = 10^{13} \text{ с}^{-1}$  позволяет получить значения энтропий полимеризации весьма близкие к значениям, приводимым в таблице. Аналогичные величины ( $10^{12}$ -  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ ) предэкспоненциальных факторов для реакции, обратной радикальному присоединению по двойной связи, приводятся также в работе [5]. Таким образом можно полагать, что соотношение

$$S_D^\ddagger = 0 \quad (18)$$

в радикальной полимеризации выполняется вполне удовлетворительно. Далее получим

$$S^\ddagger = \Delta S_{\text{п}}, \quad (19)$$

что означает, что энтропия активации близка к энтропии полимеризации активации в целом. Это обстоятельство очень важно для дальнейшего изло-

жения, так как позволяет оценить энтропию активации по данным энтропий реагентов, полученных независимыми методами. Энтропийная диаграмма роста цепи, иллюстрирующая взаимосвязь между энтропией полимеризации и энтропией активации роста, приведена на рисунке 6.

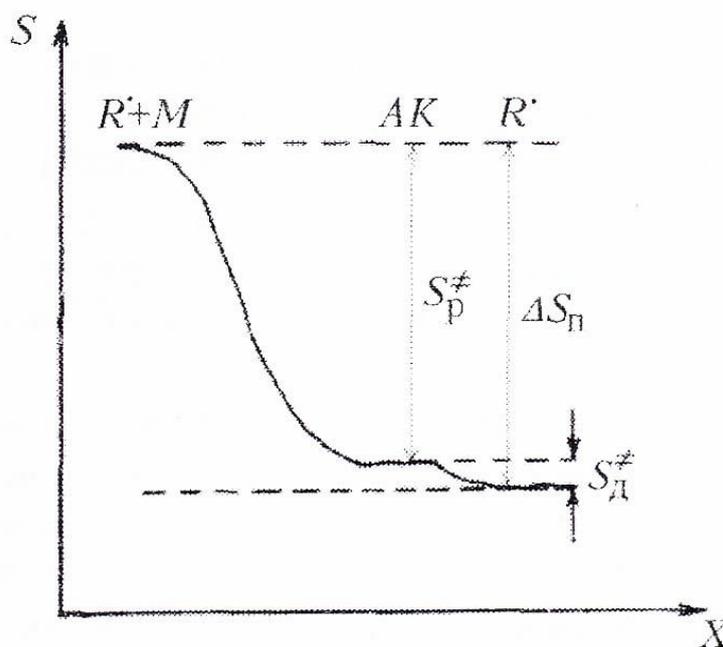


Рисунок 6. Энтропийная диаграмма реакции роста цепи.

Из этой диаграммы видно, что активированное состояние близко к конечному. Если физическое состояние макрорадикала в процессе роста изменяется и это изменение сопровождается изменением энтропии цепи, то происходит закономерное изменение  $k_p$ . Если изменение энтропии макрорадикала происходит монотонно по мере роста, то возникает зависимость  $k_p(n)$ .

Рассмотрим некоторые модельные случаи, в которых имеет место изменение физических свойств растущего макрорадикала в процессе увеличения его материальной длины. Здесь можно привести модельную ситуацию роста цепи в условиях ограниченного объёма, например, в микрополостях, по размерам сопоставимых с размерами клубка [5]. Стенки полости могут являться вполне реальной причиной стерических ограничений, приводящих к “сжатию” цепи по мере увеличения её длины и, соответственно, к монотонному падению её энтропии. При этом падение энтропии растущего макрорадикала, как продукта реакции роста, закономерно должно приводить к возрастанию энтропии акта присоединения. В такой системе рост цепи будет продолжаться до тех пор, пока падение энтропии окупается теплотой полимеризации. Таким образом, в подобного типа системах возможен эффект остановки роста без химической гибели растущих центров и при доступе мономера к активным центрам [Ошибка! Закладка не определена].

Можно полагать, что такое поведение, т. е. изменение энтропийного состояния растущего макрорадикала, характерно для большого числа реальных систем. Изменения энтропийного состояния растущей цепи не происходит, пожалуй в одном единственном случае – если рост цепи происходит в  $\Theta$ -состоянии, которое случается достаточно редко даже при полимеризации в разбавленном растворе на начальной стадии реакции. Наиболее наглядно эффект влияния изменения энтропийного состояния на скорость стадии роста будет проявляться в системах с низким значением теплоты полимеризации, а также малым значением скоростей передачи к низкомолекулярным агентам, таких как акрилаты, производные стирола, акриловые кислоты т. п.

Здесь, в частности, следует отметить и ранние наблюдения, которые были сделаны при изучении полимеризации акриловой и метакриловой кислоты в водных средах при изменении pH среды [5,22,15]. В достаточно узком диапазоне вблизи pH = 6 общая скорость полимеризации резко возрастает, в то время как скорость роста цепей падает. Эти эффекты, за исключением других предположений, были связаны с изменением реакционной способности, обусловленной изменением степени ионизации растущего центра. Однако, нетрудно видеть, что наблюдаемые эффекты происходят именно в области резких конформационных переходов, где степень ионизации ещё невелика, в то время как сам

процесс ионизации происходит в довольно широкой области изменения pH. Возрастание суммарной скорости полимеризации здесь резонно связывается с падением скорости квадратичного обрыва.

Особый интерес представляют работы, в которых наряду с изучением элементарных стадий процесса полимеризации в растворителях различного качества проводилось систематическое изучение размера макромолекулярных клубков в этих же растворах [5,22]. Так при изучении полимеризации акриламида в растворителях различного качества обнаружена вполне определенная взаимосвязь между конформационным состоянием цепи в растворе и константой скорости роста. Установлено, что изменения в условиях сольватации в воде и органических растворителях не могут в полной мере объяснить результаты, полученные в присутствии малых добавок к воде органических растворителей. Действительно, трудно предположить, что малые добавки (до 10%) могут заметно снизить, например, степень димеризации и сольватации акриламида в растворе, вместе с тем, при этом наблюдается значительное падение  $k_p$ . Это позволило предположить, что изменение скорости реакции роста обусловлено изменением конформационного состояния клубков в растворе. Предположение о том, что уменьшение объема клубка при изменении качества растворителя и, соответственно, увеличение его плотности, приводит к ухудшению доступности активного центра для мономера, не представляется достаточно обоснованным. Объемная доля звеньев цепи в полимерном клубке невелика и составляет не более 1%. При сжатии клубка на порядок (и более) плотность звеньев возрастает, однако, все равно остается небольшой и составляет не более 5-10%, что вряд ли может сказаться на стерических затруднениях в доступности радикала. Зависимость  $k_p$  от термодинамического качества растворителя была также обнаружена и для полимеризации некоторых других мономеров [5,22].

Наибольшие кинетические аномалии были обнаружены в гетерогенных системах. К таким системам, в частности, относятся процессы полимеризации в газовой фазе, в высоковязких средах, плазме электрического разряда, на границе раздела фаз, осадительной полимеризации, полимеризации адсорбированных мономеров и некоторых других. При этом одной из фундаментальных особенностей подобного типа процессов является заторможенность квадратичного обрыва. Это обусловлено пониженной и возможной пространственной изоляцией растущих макрорадикалов. Важно отметить, что это обстоятельство приводит к возрастанию роли альтернативных факторов, не характерных для классической жидкофазной полимеризации. К ним, в частности, относятся линейные механизмы ограничения роста цепей не связанные с химической гибелью активных центров (АЦ). Сочетание методов ЭПР-спектроскопии с измерением кинетики позволило установить, что наряду с подавленностью квадратичного обрыва имеет место падение активности в реакции роста при достижении радикалом определенной длины материальной цепи.

Анализ литературы показал, несмотря на то, что этот эффект широко распространен в гетерогенных системах, природа его до настоящего времени не выяснена. Рассмотрение многочисленных экспериментальных данных, полученных как в наших исследованиях [5,22,15,3], так и приведенных в литературе показывает, что кинетическое поведение «окклюдированных» радикалов в различных гетерогенных системах имеет много общего и, как правило, не укладывается в рамки общепринятых представлений. Наиболее важным здесь представляется то обстоятельство, что эффект т.н. «окклюдирования» оказывается, как правило, не связан с недостаточностью АЦ для мономера. Потеря реакционной способности имеет кинетический характер, что может быть непротиворечиво объяснено развитыми в данной работе представлениями.

В заключение отметим, что применение развитых представлений для объяснения наблюдаемых явлений требует отдельного рассмотрения. Как было показано выше, реакционная способность растущих макрорадикалов непосредственно связана с физическим состоянием растущего макрорадикала. При этом зависимость  $k_p$  от длины цепи возникает в случае если изменение энтропии происходит монотонно по мере роста. При этом в ряде случаев возможно предсказать аналитический вид зависимости  $k_p(n)$ . Так, нами было показано, что в случае роста цепи в условиях ограниченного объема падение константы скорости роста происходит экспоненциально с  $n$  [**Ошибка! Закладка не определена.**].

Далее отметим еще один важный аспект проблемы. В силу указанных выше особенностей строения активированного комплекса, рассмотренные энтропийные ограничения будут испытывать только те реакции растущего макрорадикала, которые связаны с увеличением материальной длины цепи. В связи с этим, такие реакции, как передача цепи к низкомолекулярным агентам (или мономеру) не должны испытывать указанных энтропийных ограничений. При этом относительная константа передачи цепи существенным образом возрастает по сравнению с полимеризацией в жидкой фазе на начальной стадии реакции. Так, например, при полимеризации ММА в порах высокодисперсного кремнезема относительная константа ( $C_m$ ) составила  $10^{-2}$ , в то время как при полимеризации в жидкой фазе на начальной стадии она составляет  $10^{-5}$  [16].

Вопрос о причинах падения реакционной способности растущего макрорадикала при отсутствии диффузионных и пространственных затруднений в доступе мономера очень важен для понимания механизмов радикальной полимеризации и требует дальнейшего рассмотрения. Можно полагать, что развитые в настоящей работе представления помогут нам понять и непротиворечиво объяснить целый ряд экспериментальных результатов, полученных не только при полимеризации в специальных (как правило, гетерогенных) условиях, но и полученных ранее для полимеризации в растворителях различного термодинамического качества на

начальных стадиях, а также глубоких стадиях реакции, которые до настоящего времени не получили должного объяснения в рамках традиционной кинетики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, соглашения № 18-03-00066\18.

#### Литература

1. Асанова Н.В. Об оценки плохой обусловленности обратных задач. //Science and world. 2016. V. 32. № 4. P. 8.
2. Асанова Н.В. Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Волгоград: ВГТУ, 2011.
3. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
4. Базилевский М.В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969.
5. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон П. Кинетика радикальной полимеризации. М.: Изд-во Иностранной Литературы, 1961.
6. Березина Е.В., Павлов С.А., Яковлева М.К., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 181.
7. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
8. Гальперина Н.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ, 1976.
9. Гладышев Г.П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР. 1964.
10. Глестон С. Теоретическая химия. М.: ИЗДАТИНЛИТ, 1950.
11. Громов В.Ф., Хомиковский П.М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 1943.
12. Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Телешов Э.Н. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 530.
13. Кондратьев В.Н. Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
14. Никифоров А.М., Павлов С.А., Круль Л.П., Телешов Э.Н. // Доклады АН БССР. 1991. Т. 35. № 2. С. 163.
15. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: «МИР», 1974.
16. Павлов С.А. Дис. ... докт. хим. наук. М.: НИФХИ, 1992.
17. Павлов С.А., Абышев А.А., Телешов Э.Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. №5. С. 1173.
18. Павлов С.А., Брук М.А., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. 1991. А. Т. 33. № 7. С. 1454.
19. Павлов С.А., Козлов В.В. // Нанотехника. 2005. №3. С. 90
20. Павлов С.А., Рагольская Е.А., Абышев А.А., Телешов Э.Н. //Высокомолек. соед. А 1990. Т. 32. № 11. С. 2438 – 2445.
21. Пурмаль А.П. Простая кинетика сложных реакций. М.: ФИЗТЕХ, 2011.
22. Реакционная способность, механизмы реакции и структура в химии полимеров. //Под ред. А.Дженкинса и А. Ледвис. М.: «МИР», 1977.
23. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
24. Сангина Е.Г., Павлов С.А. Брук М.А. // Химическая физика. 1991. Т. 10. № 7. С. 982.
25. Степухович А.Д., Улицкий В.А. Кинетика и термодинамика радикальных процессов крекинга. М.: Химия, 1975.
26. Тюдеш Ф. Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов. М.: «МИР», 1966.
27. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965. С. 173.
28. Flory P. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953.
29. Kamachi M., Liaw D.J., Nozakura S. // Polymer J. 1977. V. 9. N 3. P. 307.
30. Katchalsky A., Blauer G. //Trans. Faraday Soc., 1951, V. 47. P. 1360.
31. Pinner S. H. // Polymer Chem. 1952. V. 9. N 3. P. 282.
32. Sato T., Masaki K., Kondo K., Seno M., Tanaka H. // Polymer Bulletin. 1995. Т. 35. N 3. P. 345.

# ЕВРАЗИЙСКИЙ СОЮЗ УЧЕНЫХ (ЕСУ)

Ежемесячный научный журнал

№ 8 (53)/ 2018

3 часть

Редакционная коллегия:

д.п.н., профессор Аркулин Т.В. (Москва, РФ)

Члены редакционной коллегии:

- Артафонов Вячеслав Борисович, кандидат юридических наук, доцент кафедры экологического и природоресурсного права (Москва, РФ);
- Игнатьева Ирина Евгеньевна, кандидат экономических, преподаватель кафедры менеджмента (Москва, РФ);
- Кажемаев Александр Викторович, кандидат психологических, доцент кафедры финансового права (Саратов, РФ);
- Кортун Аркадий Владимирович, доктор педагогических, профессор кафедры теории государства и права (Нижний Новгород, РФ);
- Ровенская Елена Рафаиловна, доктор юридических наук, профессор, заведующий кафедрой судебных экспертиз, директор Института судебных экспертиз (Москва, Россия);
- Селиктарова Ксения Николаевна (Москва, Россия);
- Сорновская Наталья Александровна, доктор социологических наук, профессор кафедры социологии и политологии;
- Свистун Алексей Александрович, кандидат филологических наук, доцент, советник при ректорате (Москва, Россия);
- Тюменев Дмитрий Александрович, кандидат юридических наук (Киев, Украина)
- Варкумова Елена Евгеньевна, кандидат филологических, доцент кафедры филологии (Астана, Казахстан);
- Каверин Владимир Владимирович, научный сотрудник архитектурного факультета, доцент (Минск, Белоруссия)
- Чукмаев Александр Иванович, доктор юридических наук, профессор кафедры уголовного права (Астана, Казахстан)

Ответственный редактор

д.п.н., профессор Каркушин Дмитрий Петрович (Москва, Россия)

Художник: Косыгин В.Т

Верстка: Зарубина К.Л.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов.

При перепечатке ссылка на журнал обязательна. Материалы публикуются в авторской редакции.

Адрес редакции:

г.Москва, Лужнецкая набережная 2/4, офис №17, 119270 Россия

E-mail: [info@euroasia-science.ru](mailto:info@euroasia-science.ru) ; [www.euroasia-science.ru](http://www.euroasia-science.ru)

Учредитель и издатель Евразийский Союз Ученых (ЕСУ)

Тираж 1000 экз.

Отпечатано в типографии г.Москва, Лужнецкая набережная 2/4, офис №17, 119270 Россия