

160
42,9

Азәрбајҹан ССР
Елмләр Академијасы
Академия наук
Азербайджанской ССР

ISSN 00102-3078

МӘРУЗӘЛӘР ДОКЛАДЫ

ЧИЛД
XLII
ТОМ



1986

7475

ДАН Азерб. ССР публикует краткие сообщения об оригинальных, никогда не печатанных ранее, результатах научных исследований, представленные академиками АН Азерб. ССР, которые тем самым берут на себя ответственность за научные достоинства представляющей статьи.

В «Докладах» не публикуются крупные статьи, механически разделенные из ряда отдельных сообщений, статьи полемического характера, без новых фактических сообщений, статьи полемического характера, без новых фактических данных, статьи с описанием промежуточных опытов, без определенных выводов и обобщений, чисто методические статьи, если предлагаемый метод не является принципиально новым, а также статьи по систематике растений и животных (за исключением описания особо интересных для науки находок).

Будучи органом срочной информации, журнал «ДАН Азерб. ССР» принимает и отбирает к печати статьи, объем которых допускает их публикацию в установленные решение Президиума АН Азерб. ССР сроки.

В связи со всеми перечисленными ограничениями отклонение статьи редакцией «Доклады АН Азерб. ССР» означает только, что она не согласуется с требованиями и возможностями этого журнала и не исключает ее публикации в других изданиях.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Редакция журнала «Доклады АН Азерб. ССР» просит авторов руководствоваться приведенными правилами и надеется, что авторы ознакомятся с ними прежде, чем пришлют статью в редакцию.

Статьи, присланные без соблюдения этих правил, к рассмотрению не принимаются.

1. Статьи, направляемые в редакцию, должны иметь представление члена АН СССР или академика АН Азерб. ССР, если оно требуется (см. выше).

Статьи с просьбой направить их на представление редакцией не принимаются.

2. Статья публикуется по мере поступления. Единственным поводом для внеочередной публикации является исключительная важность сообщения и соображения приоритета. Для этого необходимо специальное решение редколлегии.

3. Как правило, редакция направляет представленные статьи на рецензию.

4. «Доклады» помещают не более трех статей одного автора в год. Это правило не распространяется на членов АН СССР, академиков Академии наук Азерб. ССР.

5. Авторы должны определить раздел, в который следует поместить статью, а

есятничной классификации (УДК). К реферат в двух экземплярах, предъявленный ВИНТИ.

извание учреждения, в котором выдана, а также полный почтовый адрес и

имя соавтора.

азать лицо, с которым редакция

не означает, что статья принятая рукопись вновь рассматривается вернуть вместе с первоначальным

имечания. Датой поступления считаются статьи,

не более $\frac{1}{4}$ авторского листа текста, таблицы, библиография (не

х не должно превышать четырех, сле вклейки на мелованной бумаге, большого увеличения. Штриховые

печатаются, а даются на кальке,

в двух экземплярах. Повторение

знаков недопустимо. Рисунки должны

известно передачи всех

бумаге. Подпись к рисункам

рез два интервала на отдельной

указываются фамилии авторов,

(лице обложки)

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЯСЫ
АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

МӨРҮЗӘЛӘР ДОКЛАДЫ

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9



«ЕЛМ» НӘШРИЙАТЫ—ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЭЛМ»
БАКЫ — 1986 — БАКУ

**ПРИБЛИЖЕНИЯ ФУНКЦИЙ ЧАСТНЫМИ СУММАМИ РЯДА ПО
ОБОБЩЕННЫМ ПОЛИНОМАМ ФАБЕРА В ОБЛАСТЯХ
КОМПЛЕКСНОЙ ПЛОСКОСТИ**

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР И. И. Ибрагимовым)

В данной работе исследуются вопросы представимости функций в виде ряда по обобщенным полиномам Фабера, а также оценивается отклонение частных сумм ряда от исходной функции в замкнутых областях комплексной плоскости.

Приведем необходимые в дальнейшем определения и обозначения. Пусть Δ —произвольная конечная область комплексной плоскости. Топологическое отображение $z = \psi(w)$ отображает область Δ на область G . Говорят (см. [1]) $\psi \in BL$ в области Δ , если существуют обобщенные производные в смысле Соболева: $\psi_w, \psi_{\bar{w}}$ и выполняется соотношение

$$\iint_{\Delta} (|\psi_w|^2 + |\psi_{\bar{w}}|^2) d\sigma_w < \infty. \quad (1)$$

В случае неограниченности области Δ мы будем предполагать, что соотношение (1) выполняется локально, т. е. на каждом компактном подмножестве области Δ . Отметим, что класс BL -отображений является следующим по общности за классом квазиконформных отображений.

Пусть теперь $z = \psi(w) - BL$ -отображение плоскости на себя с нормировкой $\psi(\infty) = \infty$. Дополнительно требуем, чтобы обратное отображение $w = \varphi(z)$ также принадлежало классу BL . (Отметим, что для квазиконформных отображений это требование выполняется всегда). Класс всех таких отображений обозначим через BL_0 . Очевидно, что $BL_0 \subset BL$.

На основе BL_0 -отображений определим следующий класс кривых в комплексной плоскости.

Определение 1. Замкнутая жорданова кривая Γ называется BL_0 -кривой, если она является образом единичной окружности при некотором BL_0 -отображении плоскости на себя.

Из этого определения немедленно следует, что класс BL_0 -кривых существенно шире, чем класс квазиконформных кривых, которые являются образами единичной окружности при квазиконформных отображениях.

Подкласс всех BL_0 -отображений, которые конформны вне единичного круга $D = \{w: |w| < 1\}$ и нормированы условиями

$$\psi(\infty) = \infty, \lim_{w \rightarrow \infty} \frac{\psi(w)}{w} > 0,$$

обозначим через BL_1 . Очевидно, что $BL_1 \subset BL$.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Э. Ю. Салаев (главный редактор), Г. Б. Абдуллаев, М. Т. Абасов,
В. С. Алиев, Г. А. Алиев, Дж. А. Алиев, И. Г. Алиев,
Дж. Б. Гулиев, Н. А. Гулиев, М. З. Джарфаров, Ф. Г. Максудов,
А. А. Надиров, Ю. М. Сенцов (зам. главного редактора),
М. А. Усейнов, Г. Г. Зейналов (ответств. секретарь).

© Издательство „Элм”, 1986 г.

Адрес: г. Баку, Коммунистическая, 10. Редакция «Докладов Академии наук

Азербайджанской ССР»

Определение 2. Будем говорить, что замкнутая жорданова кривая Γ принадлежит классу BL_1 ($\Gamma \in BL_1$), если она является образом единичной окружности при некотором BL_1 отображении плоскости на себя.

Учитывая, что конформное отображение внешности круга D на внешность области с квазиконформной границей допускает квазиконформное продолжение на всю комплексную плоскость (см., напр., [2]), можно утверждать, что класс BL_1 -кривых тоже содержит квазиконформные кривые.

Пусть теперь G —ограниченная односвязная область, $\partial G \stackrel{\text{df}}{=} \Gamma \subset BL_1$. Через $A(\overline{G})$ обозначим класс функций, аналитических в G и непрерывных на \overline{G} . Далее, обозначим

$$\begin{aligned} \Gamma_R &= \{z \in C\overline{G} \mid |\varphi(z)| = R; R \geq 1, \varphi(z) \in BL_1\}, \\ G_R &= \{z : |\varphi(z)| \leq R, R \geq 1\}. \end{aligned}$$

В работе [3] в конечных односвязных областях с BL_0 -границей получена следующая интегральная формула:

$$f(z) = -\frac{1}{\pi} \iint_{CG} \frac{(f \circ y)(\zeta)}{(\zeta - z)^2} y_z d\sigma_\zeta, z \in G, f(z) \in A(\overline{G}), \quad (3)$$

где $y(z)$ —отображение, локально суммируемой производной y_z в CG , меняющее ориентацию, переводящее точки области G на $C\overline{G}$ и наоборот, причем точки границы оставляет неподвижными.

Интегральная формула вида (3), впервые получена в работе В. И. Белого [4], в областях с квазиконформной границей.

Формула (3) получается предельным переходом при $R \rightarrow \infty$ из следующей формулы:

$$f(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_R} \frac{(F \circ y)(\zeta)}{(\zeta - z)^2} d\zeta - \frac{1}{\pi} \iint_{G_R \setminus G} \frac{(f \circ y)(\zeta)}{(\zeta - z)^2} y_z d\sigma_\zeta, z \in G. \quad (4)$$

Здесь функция $F(z)$ определяется следующим образом

$$F(z) \stackrel{\text{df}}{=} \int f(t) dt,$$

где интегрирование ведется по произвольной жордановой спрямляемой дуге $\partial z \subset \overline{G}$.

Нам в дальнейшем будет удобно воспользоваться именно формулой (4). Если рассматривать области с BL -границей и выбрать

$$y(z) = \psi \left[\frac{1}{\varphi(z)} \right],$$

то формула (4) после замены переменных $\zeta = \psi(w)$ будет иметь вид

$$\begin{aligned} f(z) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=R} \frac{(F \circ \psi) \left(\frac{1}{w} \right) \psi'(w)}{[\psi(w) - z]^2} dw - \\ &- \frac{1}{\pi} \iint_{|w| < R} \frac{(f \circ \psi) \left(\frac{1}{w} \right) \left[\psi \left[\left(\frac{1}{w} \right) \right] \right]_w^- \psi'(w)}{[\psi(w) - z]^2} d\sigma_w. \end{aligned} \quad (5)$$

Известно, что полиномы Фабера $F_n(z)$ ($n=0, 1, 2, \dots$) для замкнутой области \overline{G} определяются из следующего разложения (см., напр., [5]):

$$\frac{\psi'(w)}{\psi(w) - z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F_n(z)}{w^{n+1}}, |w| > 1, z \in G. \quad (6)$$

Дифференцируя по z соотношение (6), получим:

$$\frac{\psi'(w)}{[\psi(w) - z]^2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{F'_n(z)}{w^{n+1}}. \quad (7)$$

Из соотношений (5) и (6) следует, что каждую функцию $f(z) \in A(\overline{G})$ можно сопоставить с рядом по полиномам $F'_n(z)$ следующим образом

$$f(z) \sim \sum_{n=1}^{\infty} c_n F'_n(z), z \in G,$$

где $c_n = c_n(f) = c'_n(f) + c''_n(f)$ — коэффициенты разложения функции $f(z)$ и определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} c'_n(f) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=R} \frac{(F \circ \psi) \left(\frac{1}{w} \right)}{w^{n+1}} dw, \\ c''_n(f) &= -\frac{1}{\pi} \iint_{1 < |w| < R} (f \circ \psi) \left(\frac{1}{w} \right) \left[\psi \left(\frac{1}{w} \right) \right]_w^- \frac{d\sigma_w}{w^{n+1}}. \end{aligned}$$

Получены следующие теоремы.

Теорема 1. Пусть G —ограниченная односвязная область с BL_1 -границей. $f(z) \in A(\overline{G})$. Тогда $f(z)$ разлагается в ряд по полиномам $F'_n(z)$:

$$f(z) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n F'_n(z),$$

который сходится равномерно внутри области G .

Обозначим

$$S_n(f, z) = \sum_{k=1}^{n+1} c_k F'_k(z), E_n(f) = \inf_{P_n} \max_{z \in \overline{G}} |f(z) - P_n(z)|$$

Теорема 2. Пусть G —конечная односвязная область с BL_1 -границей. $f(z) \in A(\overline{G})$. Тогда справедливо неравенство

$$\max_{z \in G} |f(z) - S_n(f, z)| \leq \text{const} (n+1) E_n(f), n = 1, 2, \dots$$

Теоремы такого вида в областях с квазиконформной границей доказаны в работе [6].

Аналогичные вопросы в областях с гладкой границей изучены в работах П. К. Суэтиня [7, 8], В. А. Куприна [9].

Литература

- Суворов Г. Д. Семейства плоских топологических отображений.—Ново-сибирск: Наука, 1965, 264, 2. Альфорс Л. Лекции по квазиконформным отображениям.

ям—М.: Мир, 1969, 132, З. Исафилов Д. М. Международная конференция по теории приближения функций (тез. докл)—Киев, 1983, 4. Белый В. И.—Матем. сб., 104.—М., 1972, № 3, 153—193. 5. Маркушевич А. И. Теория аналитических функций, ч. II.—М.: Наука, 1988. 6. Исафилов Д. М.—Изв. АН АзССР, серия физ.-мат., 1981, № 5, 10—15. 7. Суетин П. К. В кн.: Современные проблемы математики (итоги науки и техники).—М., 1975, т. 5, 73—141. 8. Суетин П. К.—УМН, 1964, т. 19, 4 (118), 125—154. 9. Куприн В. А. В сб. Применение функционального анализа в теорию приближения.—Калининград, 1977, 7, 67—76.

Институт математики и
механики АН АзССР

Поступило 10. I 1985

Д. М. Исафилов

**КОМПЛЕКС МУСТЭВИДЭ ВЕРИЛНИШ ОБЛАСТЛАРДА ФУНКСИЈАЛАРА
УМУМИЛӘШМИШ ФАБЕР ЧОХҮӘДЛИЈӘРИДӘН ДҮЗӘЛМИШ СЫРАНЫН
ХҮСУСИ ЧӘМЛӘРИ НЛӘ ЙАХЫНЛАШМАЛАР**

Мәгәләдә функсијаларын үмумиләшмиш Фабер сығасына аյрылыши мәсәләсінә бахылыр вә бу сыранның хүсуси чәмләринин верилниш функсијадан гапалы областта мөлжалы гијметләндирлир. Бахылан областларын сәрһәдди дүзләндирлилә билмәјән вә квазиконформ олмаја да биәр.

D. M. Israfilov

**THE FUNCTIONS APPROXIMATIONS BY PARTIAL SUMS OF THE ROW OF
GENERALIZED FABER POLYNOMIALS IN DOMAINS OF COMPLEX PLANE**

In the article the author considers the questions of decomposability of functions into the row on generalized Faber polynomials, and the deviation of partial sums of this row from input function in closed domains is estimated. The boundaries of considered domains may be unrectifiable and nonquasi-conformal.

АЗӘРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9

1986

УДК 517.518.23

МАТЕМАТИКА

И. М. ИСМАИЛОВ

**ИНТЕГРАЛЬНОЕ НЕРАВЕНСТВО ТИПА ТЕОРЕМ ВЛОЖЕНИЯ
В ВЕСОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ**

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ф. Г. Максудовым)

В данной работе доказывается интегральное неравенство типа теорем вложения весовых пространств

$$\bigcap_1^{2^n} L_{p_1, \theta_1}^{\leq r_1} (a^{\beta_1}(x); \Omega), \quad \bigcap_1^{2^n} L_{p_1, \theta_1}^{\leq r_1} (a^{\beta_1}(x); \Omega) \quad (1)$$

Аналоги этих пространств в безвесовых случаях изучены в работе [1], в частных безвесовых случаях пространства (1) изучены в работах [2, 3, 4, 5, 6, 7], а весовых—в работах [8, 9, 10].

Вектор $r = (r_j)_1^n$ будем называть мультвектором (мультиндексом мультиточкой), если $r \geq 0$ (т. е. $r_j \geq 0, j = 1, \dots, n$) и $|r| = \sum_1^n r_j$.

Сложение и умножение на число мультвекторов определяется, как и в обычных векторах. Единичный и нулевой мультвекторы будем обозначать через $1 = (1)_1^n$ и $0 = (0)_1^n$. Через M_0^n обозначим множество мультвекторов, все компоненты которых целые числа.

Любой мультвектор r можно представить в виде: $r = \bar{r} + \tau$, где $0 \leq \tau < 1$ и $\bar{r} \in M_0^n / \bar{r}_j = [r_j]$ —целая часть r_j или $r = \bar{r} + \eta$, где $\bar{r} \in M_0^n$ и $0 < \eta_j \leq 1$, при $r_j > 0, j = 1, \dots, n$.

Множество мультвекторов, рассмотренных в таких видах, обозначим через $M^n [0; 1]$ и $M^n (0, 1)$ соответственно.

Через $e_r = e_n = \{1, \dots, n\}$ будем обозначать носитель мультвектора r , т. е. e_r —множество индексов, отличных от нуля компонент вектора r , через e_r^* —множество индексов не целых компонент вектора r .

Другие обозначения данной работы даются в [1, 2].

Пусть весовая функция $a(x) = \prod_1^n a_j(x)$ удовлетворяет следующим условиям.

Пусть $a(x) = (a_j(x))_1^n$ —положительная непрерывная вектор-функция, определенная в области $\Omega \subset E_n$; $H = (H_j)_1^n$ —положительный вектор, а $\delta = (\delta_j)_1^n$ —вектор такой, что $\delta_j = -1$ или $\delta_j = 1$. Количество векторов δ равно 2^n .

Пусть $\square(x) = \square(x; H; \delta) = \{y \in \Omega: x_j \delta_j \leq y_j \leq x_j \delta_j + a_j(x) H_j, j = 1, \dots, n\}$. При фиксированном $a; H; \delta$ каждой точке $x \in E_n$ соот-

втствует прямоугольник $\square(x) = \square(x; H; \delta)$, с вершиной в точке x и ребрами параллельными осям координат. В каждом фиксированном x и при данных тех же значениях $a(x)$ и H имеются 2^n различно-направленных прямоугольников $\square(x)$.

Определение. Часть (подобласть) u области Ω называется частью, удовлетворяющей условию a -прямоугольников, если существуют n -мерные прямоугольники $\square(x)$, одинаково направленные при всех $x \in u$ и такие, что для любой точки $x \in u$, $\square(x) \subset \Omega$.

Определение. Область $\Omega \subset E_n$ называется областью, удовлетворяющей условию a -прямоугольников, если существует конечное число частей $\{u_k\}_1^N$, удовлетворяющих условию a -прямоугольников, причем

$$\bigcup_1^N u_k = \Omega.$$

Через $R(a; H)$ обозначим класс областей, удовлетворяющих условию a -прямоугольников. Заметим, что в дальнейших обозначениях $i = 1, \dots, 2^n$.

Пусть $\beta^1 = (\beta_j^1)_1^n$ — некоторый вектор, $p_1, \theta_1 > 1$ — действительные числа.

Определение. Пусть $r^1 \in M^n[0, 1]$, будем говорить, что

$$f \in \bigcap L_{p_1}^{<r^1>} (a^{\beta^1}(x); \Omega),$$

если на области $\Omega \subset E_n$ существуют об. производные (в смысле С. Л. Соболева) $D^{\bar{r}} f$, удовлетворяющие условиям

$$\|f\|_{L_{p_1}^{<r^1>}} (a^{\beta^1}(x); \Omega) \stackrel{\text{def}}{=}$$

$$-\left\| \left(\int_0^\infty \cdots \int_0^\infty (a^{\beta^1}(x) |F_1(t; x)|)^{p_1} \prod_{j \in e_{r^1}} \frac{dt_j}{t_j^{1+\theta_1 \eta_j^1}} \right)^{\frac{1}{p_1}} \right\|_{L_{p_1}(\Omega)} < \infty,$$

где

$$F_1(t; x) = \Delta^{1^1}(t; \Omega) D^{\bar{r}^1} f(x), \quad a^{\beta^1}(x) = \prod_1^n a_j^{\beta_j^1}(x),$$

1^1 — мультивектор с компонентами только единица или нуль, носитель, который совпадает с носителем мультивектора $r - \bar{r}$.

Определение. Пусть $r^1 \in M^n(0, 1)$, будем говорить, что

$$f \in \bigcap L_{p_1, \theta_1}^{<r^1>} (a^{\beta^1}(x); \Omega),$$

если на Ω существуют об. производные $D^{\bar{r}^1} f$, удовлетворяющие условиям

$$\|f\|_{L_{p_1, \theta_1}^{<r^1>}} (a^{\beta^1}(x); \Omega) =$$

$$-\left\| \left(\int_0^\infty \cdots \int_0^\infty (a^{\beta^1}(x) |F_1(t; x)|)^{\theta_1} \prod_{j \in e_{r^1}} \frac{dt_j}{t_j^{1+\theta_1 \eta_j^1}} \right)^{\frac{1}{\theta_1}} \right\|_{L_{p_1}(\Omega)} < \infty,$$

где

$$F_1(t; x) = \Delta^{1^1+1^1}(t; \Omega) D^{\bar{r}^1} f(x);$$

1^1 — мультивектор с компонентами только единица или нуль, причем $e_{1^1} = e_{r^1}$.

Через

$$\bigcap L_{p_1}^{<r^1>} (a^{\beta^1}(x); \Omega), \quad \bigcap L_{p_1, \theta_1}^{<r^1>} (a^{\beta^1}(x); \Omega)$$

обозначим замыкания множеств достаточно гладких финитных в E_n , в

$$\sum \|f\|_{L_{p_1}^{<r^1>}} (a^{\beta^1}(x); \Omega), \quad \sum \|f\|_{L_{p_1, \theta_1}^{<r^1>}} (a^{\beta^1}(x); \Omega) < \infty$$

соответственно.

- 1) $a(x) \rightarrow 0$, при $x \rightarrow \partial\Omega$;
- 2) для любых $x \in \Omega$ и $y \in \square(x)$

$$c_j^* \leq \frac{a_j(x)}{a_j(y)} \leq c_j^*, \quad j = 1, \dots, n,$$

где c_j^* , c_j^* — положительные константы.

Теперь, каждому $e^1 \subseteq e_n$ сопоставим $r^1 \in M^n[0, 1]$, таким образом, чтобы $\Pi^n \cap M_0^n \neq \emptyset$ (mes $\Pi^n \neq 0$), где

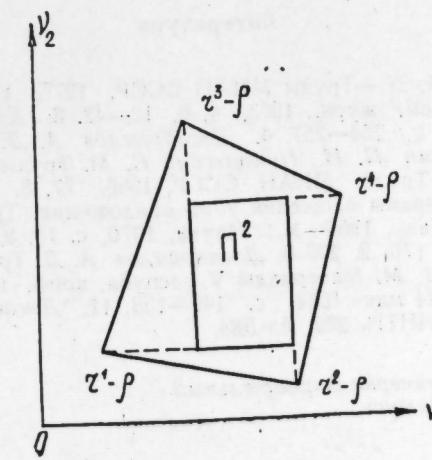
$$\begin{aligned} \Pi^n = \{v \in M^n[0, 1] : v_j > r_j^1 - p_j, \text{ при } j \in e_{r^1} / e^1; \\ v_j < r_j^1 - p_j, \text{ при } j \in e^1\} \end{aligned}$$

параллелепипед в n -мерном „пространстве показателей“ (где $p \in M^n(0, 1)$ фиксированный мультииндекс).

Пусть $1 < p_1 \leq 0 < \infty$, $p_1 \leq p < \infty$, $r^1 \in M^n[0, 1]$, $p \in M^n(0, 1)$;

$\Pi_m^n = \{v \in M^n[0, 1] : v_j \geq r_j^1 - p_j + 1 - \tau_j^1, \text{ при } e_{r^1} / e^1; v_j \geq r_j^1 - p_j, \text{ при }$

$$\begin{aligned} j \in e_{r^1} \setminus (e_{r^1} \cup e^1); \quad v_j < r_j^1 - p_j - \frac{1}{p_1} + \frac{1}{p}, \text{ при } j \in e^1 \cap e_m; \\ v_j < r_j^1 - p_j - \frac{1}{p_1}, \text{ при } j \in e^1 \setminus e_m = \{1, \dots, m\} \end{aligned}$$



(см. рисунок в случае $n=2$). Видно, что параллелепипед Π_m^n содержитя в замкнутом параллелепипеде $\bar{\Pi}_n$.

В n -мерной области $\Omega \in R(a; H)$ рассмотрим m -мерную поверхность S_m ($1 \leq m \leq n-1$):

$S_m = \{x \in \Omega : x = (x_1, \dots, x_m, \varphi_{m+1}(x_1, \dots, x_m), \dots, \varphi_n(x_1, \dots, x_m))\}$, где функции $\varphi_{m+1}, \varphi_{m+2}, \dots, \varphi_n$ определены в $\Omega_m \subset E_m$ и имеют непрерывные производные, причем

$$\left| \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_j} \right| \leq c = \text{const}, \quad j = 1, \dots, m; \quad k = m+1, \dots, n.$$

Теорема. Пусть $\alpha = (\alpha_j)_1^m$ — произвольный вектор; положим

$$\beta^i = r^i - p - \frac{1}{p_i} + \frac{1^m}{p} - (\nu - \alpha), \quad \text{где } \nu \in \Pi_m^n \cap M_0^n.$$

Тогда, если

$$f \in \cap L_{p_i}^{r^i} (a^\alpha; \Omega), \quad \text{где } \Omega \in R(a; H),$$

то $D^\alpha f \in L_{p, \eta}^{r^i} (a^\alpha; S_m)$ и удовлетворяется неравенство:

$$\|D^\alpha f\|_{L_{p, \eta}^{r^i} (a^\alpha; S_m)} \leq c \sum_{i=1}^{2n} \sigma_i(h) \|f\|_{L_{p_i}^{r^i} (a^\alpha; \Omega)},$$

где константа c не зависит от f , $\sigma_i(h)$ — степенные выражения от h , $0 < h \leq H$, $h = (h_j)_1^n$, $H = (H_j)_1^n$.

Теорема доказывается с помощью интегрального представления, полученного в работе [11]. Заметим, что для пространств (1) доказаны и другие интегральные неравенства.

В заключение хочу выразить благодарность научному руководителю проф. А. Д. Джабраилову за ценные советы.

Литература

1. Джабраилов А. Д.—Труды МИАН СССР, 1972, 117, 139—158.
2. Никольский С. М.—Сиб. матем. журн., 1963, 4, 6, 12—42.
3. Никольский С. М.—Академия наук СССР, 1964, 159, 2, 254—257.
4. Джабраилов А. Д.—Докл. АН СССР, 1967, 89, 80.
5. Лизоркин П. И., Никольский С. М.—Труды МИАН СССР, 1965, 77, 143.
6. Аманов Т. И.—Труды МИАН СССР, 1965, 77, 5, 7.
7. Джабраилов А. Д.—Ильин В. П. В кн. Теоремы вложения и их приложения. Труды Всесоюзного симпозиума по теоремам вложения.—Баку, 1966—М.: Наука, 1970, с. 73.
8. Джабраилов А. Д.—Докл. АН СССР, 1967, 175, 2, 276.
9. Джабраилов А. Д.—Труды МИАН СССР, 1967, 89, 70.
10. Исмаилов И. М.—Материалы V республ. конф. молодых уч. по матем. и мех.—Баку: Элм, 21—24 мая 1984, с. 149—158.
11. Джабраилов А. Д., Исмаилов И. М.—Деп. АзНИИИТИ, 202, Аз-Д84.

Азербайджанский инженерно-строительный
институт

Поступило 24. X. 1985

И. М. Исмаилов

ЧЭКИЛИ ФӘЗАДА ДАХИЛЕТМӘ ТЕОРЕМЛӘР ТИПИНДӘ ИНТЕГРАЛ БӘРАБӘРСИЗЛИК

Мәғаләдә гарышыг төрәмәли үстүнлүк тәшкил едән функцияларын чәкили фә алары гурулмуш вә бу фәзалардан бириншى дикәрина лаҳиңа едилемәси шәртләри тапырышылыр. Һәмми шәртләр дахилинә интеграл бәрабәрсизлик исбат едилемишdir. Исбат функцияның яни интеграл айрылышиның көмәҗилә апарылышылыр.

I. M. Ismailov

INTEGRAL INEQUALITY OF EMBEDDING THEOREMS TYPE IN THE WEIGHT SPACE

In the article the weight spaces of functions with dominating mixed derivatives are built and the theorem of integral type inequality in such spaces is proved.

The prove of this inequality is carried on with the help of the new integral presentation.

Э. Х. АЗИМОВ, М. А. РАСУЛОВ

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПАРАБОЛИЧЕСКОГО ТИПА С КУСОЧНО-ПОСТОЯННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ
(ЗАДАЧА ДИФРАКЦИИ)**

(Представлено чл.-корреспондентом АН СССР М. Т. Абасовым)

Задачами дифракции принято называть краевые задачи в областях, состоящих из двух или более разнородных сред. На границе раздела этих сред должны выполняться условия согласования, вытекающие из физических соображений о непрерывности искомого решения и потоков. Вопросы разрешимости задач дифракции в общих постановках изучены в работе [1], где получены априорные оценки в пространствах $\dot{W}_2^{1,1}(Q_t)$ и $\dot{W}_2^{1,0}(Q_t)$, гарантирующие существование обобщенного решения задачи.

В данной работе методом контурного интеграла впервые получено точное аналитическое решение уравнения параболического типа с кусочно-постоянными коэффициентами в ограниченной области. Полученное решение может быть использовано при рассмотрении частных задач, например, при исследовании нестационарной фильтрации нефти в ограниченном зонально-однородном пласте с заданными давлениями на контуре пласта и стенке скважины, если к началу исследования известно распределение давления.

Пусть $Q_1 = \{x, t | x \in [a_1, b_1] \cup [b_1, b_2], t \in (0, T)\}$, и $Q_t = Q_t^{(1)} + Q_t^{(2)}$ где $Q_t^{(1)} = \{x \in [a_1, b_1], t \in (0, T)\}$, $Q_t^{(2)} = \{x/x \in [b_1, b_2], t \in (0, T)\}$, в каждой из которых задано свое уравнение вида

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = x_i^2 \frac{\partial^2 p_i(x, t)}{\partial x^2} + f_i(x, t) \text{ в } Q_t^{(i)}, \quad (i = 1, 2) \quad (1)$$

с постоянными коэффициентами x_i^2 начальными и граничными условиями

$$p_i(x, 0) = p_{10}(x), \quad (2)$$

$$p_i(a_1, t) = p_i(b_2, t) = 0, \quad (3)$$

$$p_i(b_1, t) = p_i(b_1, t), \quad x_i \frac{\partial p_i(b_1, t)}{\partial x} = x_2 \frac{\partial p_i(b_1, t)}{\partial x}, \quad (4)$$

где

$$p_i(x, t) = u_i(x, t) - v_i(x, t), \quad (5)$$

$$v_i(x, t) = \frac{x_{3-i}(\psi_2(t) - \psi_1(t))}{x_2(b_1 - a_1) + x_1(b_2 - b_1)} (x - d_i) + \psi_i(t), \quad (6)$$

$$f_i(x, t) = \frac{x_{3-i}(\psi'_2(t) - \psi'_1(t))}{x_2(v_1 - a_1) + x_1(b_2 - b_1)} (x - d_i) + \psi'_i(t), \quad (7)$$

$$p_{10}(x) = u_{10}(x) - \frac{x_{2-i}(\psi_2(0) - \psi_1(0))}{x_2(b_1 - a_1) + x_1(b_2 - b_1)} (x - d_i) - \psi_i(0), \quad d_1 = a_1, \quad d_2 = b_2 \quad (8)$$

Здесь $p_i(x, t)$ — искомые функции в каждой зоне; x_i^2 — постоянные коэффициенты, характеризующие среду; $p_{10}(x)$, $\psi_1(t)$ и $\psi_2(t)$ — известные функции.

Рассмотрим решение спектральной задачи.

Обозначим через R_δ область $R_\delta = \left\{ |\lambda| > R, |\arg \lambda| < \frac{\pi}{4} + \delta \right\}$, где R — достаточно большое положительное число, а δ — достаточно малое положительное число (достаточно взять $\delta < \frac{\pi}{8}$), λ — комплексный параметр $\lambda = \lambda_1 + i\lambda_2$, $i = \sqrt{-1}$.

Применим к задаче (1)–(5) при $f_i(x, t) = 0$, ($i = 1, 2$) интегральный оператор

$$\int_0^\infty \exp(-\lambda^2 t) p_i(x, t) dt, \quad (9)$$

получаем

$$\frac{d^2 y_i(x, \lambda)}{dx^2} - \left(\frac{\lambda}{x_i} \right)^2 y_i(x, \lambda) = -p_{10}(x) b \bar{Q}_t^{(i)} = \{x \in [a_1, b_1]\} \quad (10)$$

$$a_2 = b_1,$$

$$y_1(a_1, \lambda) = y_2(b_2, \lambda) = 0, \quad (11)$$

$$y_1(b_1, \lambda) = y_2(b_1, \lambda), \quad x_1 \frac{dy_1(b_1, \lambda)}{dx} = x_2 \frac{dy_2(b_1, \lambda)}{dx}, \quad (12)$$

где $y_i(x, \lambda)$ обозначает изображение искомых функций $p_i(x, t)$ в отображении (9).

Решая граничную задачу (10)–(12) обычным методом (см., наприм., [2,3]), имеем

$$y_i(x, \lambda) = \sum_{j=1}^2 \int_{a_j}^{b_j} \frac{\Delta^{(i,j)}(x, \xi, \lambda)}{\Delta(\lambda)} \cdot \frac{p_{10}(\xi)}{x_j} d\xi, \quad a_2 = b_1 \quad (13)$$

Здесь $G^{(i,j)}(x, \xi, \lambda) = \frac{\Delta^{(i,j)}(x, \xi, \lambda)}{\Delta(\lambda)}$ называется функцией Грина задачи (10)–(12), где

$$g^{(i,j)}(x, \xi, \lambda) = \begin{cases} g^{(i)}(x, \xi, \lambda), & \text{при } i = j, \\ 0 & \text{при } i \neq j, \end{cases} \quad (14)$$

$$g^{(1)}(x, \xi, \lambda) = \begin{cases} \frac{x_1}{4\lambda} \left[e^{\frac{\lambda}{x_1}(x-\xi)} + e^{-\frac{\lambda}{x_1}(x-\xi)} \right], & \xi < x \\ -\frac{x_1}{4\lambda} \left[e^{\frac{\lambda}{x_1}(x-\xi)} + e^{-\frac{\lambda}{x_1}(x-\xi)} \right], & x \leq \xi \end{cases} \quad (15)$$

$$\Delta(\lambda) = \begin{vmatrix} e^{\frac{\lambda}{x_1} b_1} & e^{-\frac{\lambda}{x_1} b_1} & 0 & 0 \\ e^{\frac{\lambda}{x_1} b_1} & e^{-\frac{\lambda}{x_1} b_1} & -e^{\frac{\lambda}{x_2} b_2} & -e^{-\frac{\lambda}{x_2} b_2} \\ \lambda e^{\frac{\lambda}{x_1} b_1} & -\lambda e^{-\frac{\lambda}{x_1} b_1} & -\lambda e^{\frac{\lambda}{x_2} b_2} & \lambda e^{-\frac{\lambda}{x_2} b_2} \\ 0 & 0 & e^{\frac{\lambda}{x_2} b_2} & e^{-\frac{\lambda}{x_2} b_2} \end{vmatrix}, \quad (16)$$

$$G^{(1,1)}(x, \xi, \lambda) = \begin{vmatrix} g^{(1,1)}(x, \xi, \lambda) & e^{\frac{\lambda}{x_1}} & e^{-\frac{\lambda}{x_1}} & 0 & 0 \\ L_1^{(1)}(g^{(1)}) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ L_2^{(1)}(g^{(1)}) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ L_3^{(1)}(g^{(1)}) & \cdot & \Delta(\lambda) & \cdot & \cdot \\ L_4^{(1)}(g^{(1)}) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}, \quad (17)$$

$$L_1^{(1)}(g^{(1)}) = g_1(a_1, \xi, \lambda), \quad L_2^{(1)}(g^{(1)}) = -g_1(b_1, \xi, \lambda),$$

$$L_3^{(1)}(g^{(1)}) = -x_1 \frac{dg_1(b_1, \xi, \lambda)}{dx},$$

$$L_4^{(1)}(g^{(1)}) = 0, \quad L_1^{(2)}(g^{(2)}) = 0, \quad L_2^{(2)}(g^{(2)}) = g_2(b_1, \xi, \lambda),$$

$$L_3^{(2)}(g^{(2)}) = x_2 \frac{dg_2(b_1, \xi, \lambda)}{dx}, \quad L_4^{(2)}(g^{(2)}) = g_2(b_2, \xi, \lambda).$$

Теперь построим решение смешанной задачи.

Пусть S —бесконечный разомкнутый контур, расположенный в области R_1 , достаточно далекая часть которого совпадает с продолжением лучей $\arg \lambda = \pm \left(\frac{\pi}{4} + \delta \right)$. С помощью (13), согласно [2], решение задачи (1)–(4) представляем в виде

$$p_i(x, t) = \frac{1}{2\pi \sqrt{-1}} \int_S e^{\lambda x t} \lambda \left\{ \sum_{j=1}^2 \int_{b_j}^{b_1} G^{(1,j)}(x, \xi, \lambda) \left[\frac{p_{j0}(\xi)}{x_j} + \right. \right. \\ \left. \left. + \int_0^t e^{-\lambda x \tau} f_j(\xi, \tau) d\tau \right] d\xi \right\} d\lambda, \quad (i = 1, 2). \quad (18)$$

Для вычисления интеграла по комплексному параметру λ , входящему в (18), используем методику, предложенную в работе [4]. Тогда с учетом (17), для $p_i(x, t)$, имеем следующие представления:

$$p_1(x, t) = \frac{1}{2\pi x_1 \sqrt{t}} \int_{a_1}^{b_1} e^{-\frac{|x-\xi|^2}{4x_1^2 t}} p_{10}(\xi) d\xi + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{4\pi x_1 \sqrt{t}} \int_{a_1}^{b_1} \left\{ -\frac{b_{1j}^2}{4x_1^2 t} + \right. \\ \left. + e^{-\frac{b_{2j}^2}{4x_1^2 t}} - e^{-\frac{b_{3j}^2}{4x_1^2 t}} - e^{-\frac{b_{4j}^2}{4x_1^2 t}} \right\} p_{10}(\xi) a_j \xi + \frac{1}{2\pi x_1} \int_0^t \frac{1}{Vt-\tau} \int_{a_1}^{b_1} e^{-\frac{4x_1^2(t-\tau)}{Vt-\tau}} + \\ + e^{-\frac{b_{2j}^2}{4x_1^2(t-\tau)}} - e^{-\frac{b_{3j}^2}{4x_1^2(t-\tau)}} - e^{-\frac{b_{4j}^2}{4x_1^2(t-\tau)}} \left. \right\} f_1(\xi, \tau) d\xi d\tau,$$

$$p_2(x, t) = \frac{1}{2\pi x_2 \sqrt{t}} \int_{b_1}^{b_2} e^{-\frac{|x-\xi|^2}{4x_2^2 t}} p_{20}(\xi) d\xi + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{4\pi x_2 \sqrt{t}} \int_{b_1}^{b_2} \sum_{k=1}^{22} \alpha_k e^{-\frac{c_{kj}^2}{4x_2^2 t}} \times \\ \times p_{20}(\xi) d\xi + \frac{1}{2\pi x_2} \int_0^t \frac{1}{Vt-\tau} \int_{b_1}^{b_2} e^{-\frac{4x_2^2(t-\tau)}{Vt-\tau}} f_2(\xi, \tau) d\xi d\tau + \\ + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{4\pi x_2} \int_0^t \frac{1}{Vt-\tau} \int_{b_1}^{b_2} \sum_{k=1}^{22} \alpha_k e^{-\frac{c_{kj}^2}{4x_2^2(t-\tau)}} f_2(\xi, \tau) d\xi d\tau.$$

Здесь b_{kj} , c_{kj} —известные выражения, зависящие линейно от a_1 , t_1 , b_2 и ξ , где $k = 1, 2, 3, 4$; $j = 1, 22$, $\alpha_k = \begin{cases} 1 \\ -1 \end{cases}$.

Наконец, учитывая соотношение (5) для решений $u_i(x, t)$ получим представление $u_i(x, t) = p_i(x, t) + v_i(x, t)$. Здесь $u_i(x, t)$ являются решениями следующей задачи

$$\frac{\partial u_i(x, t)}{\partial t} = x_1 \frac{\partial^2 u_i(x, t)}{\partial x^2}, \quad (i = 1, 2)$$

$$u_i(x, 0) = u_{i0}(x).$$

$$u_1(a_1, t) = \psi_1(t), \quad u_2(t_2, t) = [\psi_2(t), u_1(b_1, t) - u_2(b_1, t)], \\ x_1 \frac{\partial u_1(b_1, t)}{\partial x} = x_2 \frac{\partial u_2(b_1, t)}{\partial x}.$$

Литература

1. Ладыженская О. А., Солонников В. А., Уral'цева Н. Н. Линейные и квазилинейные уравнения параболического типа.—М.: Наука, 1967.—736 с.
2. Расулов М. Л. Метод контурного интеграла.—М.: Наука, 1964.
3. Степанов В. В. Курс дифференциальных уравнений.—М.: Гостортехиздат, 1950.
4. Расулов М. А. Эффективное решение одной смешанной задачи теории фильтрации. Дифференциальные уравнения, № 11, т. XV; с. 2044—2055.—Минск, 1979.

Институт проблем глубинных нефтегазовых
месторождений

Поступило 11. XII. 1984

Е. Х. Эзимов М. Э. Расулов

НИССЭ-НИССЭ САБИТ ӘМСАЛЛЫ ПАРАБОЛИК ТИПЛИ ТӘҢЛИЖИН
АНАЛИТИК ҺЭЛЛИ (дифраксија мәсәләси)

Мәгәләдә мајәниң зоналар үзәре бирчың мәһідуд лајда һәрәкәтини нұфало өздөй, Ниссэ-ниссэ сабит әмсаллы параболик типли тәңлижин контур интегралы үсулу иле аналитик һәлли гүрүлмушшудар.

Е. Kh. Azimov, M. A. Rasulov

ANALYTIC SOLUTION OF AN EQUATION OF PARABOLIC TYPE WITH
PIECEWISE-CONSTANT COEFFICIENTS (DIFFRACTION PROBLEM)

Using the method of contour integral the authors built a precise analytic solution of an equation of a parabolic type with piecewise-constant coefficients, describing the fluid pressure distribution in a zonal homogeneous medium with total expansion.

3. А. МУСАЕВ

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СКОРОСТИ ПРИ РАВНОМЕРНОМ ДВИЖЕНИИ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР А. А. Эфендизаде)

Неустановившееся движение идеальной жидкости с переменной массой подчиняется системе дифференциальных уравнений [2].

$$\left. \begin{aligned} F_x - \frac{1}{\rho} \kappa_m \frac{\partial p}{\partial x} &= \frac{du_x}{dt}, \\ F_y - \frac{1}{\rho} \kappa_m \frac{\partial p}{\partial y} &= \frac{du_y}{dt}, \\ F_z - \frac{1}{\rho} \kappa_m \frac{\partial p}{\partial z} &= \frac{du_z}{dt} \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

где $\kappa_m = 1 \pm 2 \frac{m_1}{m - m_1}$ — коэффициент, учитывающий переменности массы при движении; m — постоянная первоначальная масса; m_1 — отсоединяющаяся или присоединяющаяся масса жидкости, изменяющаяся по длине ее движения.

В результате проведенных исследований нами получены следующие соотношения между соответствующими компонентами ускорения

$$\left. \begin{aligned} \frac{du_x}{dt} &= \frac{du_x}{dt} + \frac{1}{2} \frac{du_x^2}{dx}; \quad \frac{du^2}{dx} = \frac{du_x^2}{dx}, \\ \frac{du_y}{dt} &= \frac{du_y}{dt} + \frac{1}{2} \frac{du_y^2}{dx}; \quad \frac{du^2}{dy} = \frac{du_y^2}{dy}, \\ \frac{du_z}{dt} &= \frac{du_z}{dt} + \frac{1}{2} \frac{du_z^2}{dz}; \quad \frac{du^2}{dz} = \frac{du_z^2}{dz} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Для интегрирования системы (1) гидродинамическое давление необходимо выразить через местные скорости. При этом, гидродинамическое давление в каждой точке жидкости, в общем виде, представляется как сумму гидростатического давления p_0 , вызванного весом движущейся жидкости, внешнего избыточного давления p_u в случае ее напорного движения и добавочного давления, возникающего с местной скоростью, т. е.

$$p = p_0 + p_u + \frac{1}{2} \rho u^2 \quad (3)$$

С учетом выражений (2) и (3) система (1) примет вид:

$$\left. \begin{aligned} F_x - \frac{1}{\rho} \kappa_m \frac{\partial p_0}{\partial x} - \frac{1}{2} (1 + \kappa_m) \frac{du_x^2}{dx} &= \frac{du_x}{dt}, \\ F_y - \frac{1}{\rho} \kappa_m \frac{\partial p_0}{\partial y} - \frac{1}{2} (1 + \kappa_m) \frac{du_y^2}{dy} &= \frac{du_y}{dt}, \\ F_z - \frac{1}{\rho} \kappa_m \frac{\partial p_0}{\partial z} - \frac{1}{2} (1 + \kappa_m) \frac{du_z^2}{dz} &= \frac{du_z}{dt} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Характер изменения функции p_0 определяется из условий равенства к нулю компонентов скорости при $\kappa_m = 1$. Тогда система (4) сокращается и имеет вид

$$F_x - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p_0}{\partial x} = 0; \quad F_y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p_0}{\partial y} = 0; \quad F_z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p_0}{\partial z} = 0. \quad (5)$$

Умножая каждое из уравнений системы (5) последовательно на dx, dy, dz , и просуммируя полученные произведения, получим

$$\rho (F_x dx + F_y dy + F_z dz) - \left(\frac{\partial p_0}{\partial x} dx + \frac{\partial p_0}{\partial y} dy + \frac{\partial p_0}{\partial z} dz \right) = 0. \quad (6)$$

При покое жидкости компоненты ускорения внешних сил будут (начало координат располагаем на дне и положительное направление оси Oz направляем вверх)

$$F_x = F_y = 0, \quad F_z = -g. \quad (7)$$

Слагаемое во вторых скобках уравнения (6) представляет собой полный дифференциал функции p_0 , тогда взамен этого уравнения имеем

$$-\rho g dz - dp_0 = 0.$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$p_0 = -\gamma z + C. \quad (9)$$

Величина постоянной интегрирования определяется из начального условия: при $z = 0$ имеем $(p_0)_{z=0} = \gamma H_0$. Тогда из уравнения (9) определяем, что $C = \gamma H_0$. Здесь H_0 — глубина потока жидкости при ее покое. При этом, уравнение имеет вид:

$$p_0 = \gamma (H_0 - z). \quad (10)$$

С учетом уравнения (10) система (4) примет вид

$$\left. \begin{aligned} F_x - \frac{1}{2} (1 + \kappa_m) \frac{du_x^2}{dx} &= \frac{du_x}{dt}, \\ F_y - \frac{1}{2} (1 + \kappa_m) \frac{du_y^2}{dy} &= \frac{du_y}{dt}, \\ F_z - \frac{1}{2} (1 + \kappa_m) \frac{du_z^2}{dz} + \kappa_m g &= \frac{du_z}{dt} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Эти уравнения системы являются основными дифференциальными уравнениями движения жидкости с переменной массой при неустановившемся ее режиме. При $\kappa_m = 1$ ($m_1 = 0$) система (11) превращается в систему дифференциальных уравнений движения идеальной жидкости постоянной массы.

Система (11) при установившемся режиме движения имеет вид:

$$\frac{du_x^2}{dx} = F_x, \quad \frac{du_y^2}{dy} = F_y, \quad \frac{du_z^2}{dz} = F_z + g. \quad (12)$$

Анализ системы (12) показывает, что при неравномерном движении жидкости полные производные квадратов составляющих скорости по координатам равны соответствующим компонентам ускорения движения, создающего изменение этих составляющих скорости по тем же направлениям.

Каждая частица идеальной жидкости при равномерном режиме испытывает постоянные значения вертикального и продольного компонентов ускорения, равные соответственно $-g \cos \alpha$, $g \sin \alpha$, где α — угол наклона дна русла к горизонту. Постоянство компонентов ускорения создает постоянные вертикальную и продольную составляющие скорости. Исходя из этого соображения, математическая запись в виде системы (12) несправедлива при равномерном движении, т. к. она выведена из условия неравенства к нулю конвективных производных.

Компоненты скорости при равномерном режиме идеальной жидкости не меняются вдоль движения. Перепад уровней при покойном и движущем состояниях жидкости в одном и том же поперечном сечении остается постоянной величиной вдоль движения, равной $H_0 - h_0$, где h_0 — глубина жидкости при равномерном движении. Таким образом, все частицы жидкости в каждом поперечном сечении совершают постоянное вертикальное перемещение по направлению координатной оси Oz , равное $H_0 - h_0$.

Сохранив структурную форму системы (12) при неравномерном движении, можно получить формулы для вертикальной составляющей скорости при равномерном режиме движения идеальной жидкости.

$$\frac{u_{zp}^2}{H_0 - h_0} = g(1 - \cos \alpha) \quad \text{или} \quad u_{zp} = \sin \frac{\alpha}{2} \sqrt{2g(H_0 - h_0)}. \quad (13)$$

Из теоретического значения полной скорости [1] определяем величину продольной ее составляющей

$$u_{xp} = \sqrt{2g(H_0 - h_0) - 2g(H_0 - h_0)\sin^2 \frac{\alpha}{2}} = \cos \frac{\alpha}{2} \sqrt{2g(H_0 - h_0)}. \quad (14)$$

Компоненты скорости реальной жидкости при равномерном движении будут определяться по полученной нами системе дифференциальных уравнений второго порядка

$$\left. \begin{aligned} & \frac{v}{2u_x^0} \frac{d^2u_x^2}{dx^2} - \frac{du_x^2}{dx} + g \sin \alpha = 0, \\ & \frac{v}{2u_z^0} \frac{d^2u_z^2}{dz^2} - \frac{du_z^2}{dz} + g - g \cos \alpha = 0. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Система дифференциальных уравнений (15) легко приводится к виду

$$\frac{du_x^2}{dx} = g \sin \alpha, \quad \frac{du_z^2}{dz} = g(1 - \cos \alpha) \quad (16)$$

Система (16) может быть представлена в виде

$$\left. \begin{aligned} & \frac{du_x^2}{dx} + \frac{du_x^2}{dy} + \frac{du_x^2}{dz} = g \sin \alpha, \\ & \frac{du_z^2}{dx} + \frac{du_z^2}{dy} + \frac{du_z^2}{dz} = g(1 - \cos \alpha). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

По условиям решаемой задачи

$$\frac{du_x^2}{dx} = \frac{du_x^2}{dy} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{du_z^2}{dx} = \frac{du_z^2}{dy} = 0$$

При этом интегралы (17) будут

$$u_x^2 = gz \sin \alpha + C_1 \quad \text{и} \quad u_z^2 = gz(1 - \cos \alpha) + C_2. \quad (18)$$

Постоянные интегрирования определяются из начальных условий т. е. при $z = h_0$ имеем $(u_x^2)_{z=h_0} = u_{xp}^2 = g(H_0 - h_0)(1 + \cos \alpha)$, $(u_z^2)_{z=h_0} = u_{zp}^2 = g(H_0 - h_0)(1 - \cos \alpha)$. Поставляя значения постоянных интегрирования в систему (18), окончательно получаем в результате простых преобразований

$$\frac{u_x}{u_{xp}} = \sqrt{1 - \frac{h_0 - z}{H_0 - h_0} \operatorname{tg} \alpha}; \quad \frac{u_z}{u_{zp}} = \sqrt{1 - \frac{h_0 - z}{H_0 - h_0}} \quad (19)$$

Анализ уравнений системы (19) показывает, что при равномерном движении реальной жидкости как продольная, так и вертикальная составляющие скорости увеличиваются по мере приближения к свободной поверхности жидкости.

Литература

1. Киселев П. Г. Гидравлика. Основы механики жидкости.—М.: Энергия, 1980.
2. Мусаев З. А. Уч. зап. АзИСИ. серия X. Архитектура, строительство и транспорт.—Баку, 1977, № 2, с. 129.

Азербайджанский инженерно-строительный институт

Поступило 2. IX 1985

З. А. Мусаев

МАЈЕНИН МҮНТӘЗӘМ ҺӘРӘКӘТИНДӘ СҮР'ӘТ ТОПЛАНАЛЫНЫН ҺЕСАБЛАНМАСЫНЫН БИР ҮСУЛУ ҺАГЫНДА

Мәгаләдә мајенин гәрарлашмамыш һәрәкәтинин ганунауғынлуғын мүәյҗәнләшdir-мәк учун апарылан тәдгигатларын иәтичеси шәрәп едилир.

Һидродинамик тәэjиг, һидростатик вә јерли сүр'әт иәтичесинде јарааны әлавә тәэjиг-лорин өзөми кими ифадә едилдикдән соңра идеал мајенин гәрарлашмамыш һәрәкәтинде алыныш дифференциал тәнликләр системи асан интеграллана билән тәнликләр системи на чөврilmишdir. Реал маје учун алымыш тәнликләр системинин интеграллансасы иәтичесинде сүр'әт топланаларынын дәжишмә характеристерләри мүәйҗәнләшdirilmishdir.

Z. A. Musaev ABOUT ONE METHOD OF DEFINING OF VELOCITY COMPONENTS UNDER UNIFORM FLOW

The results of the experiments on defining of the mechanism of unsteady flow of the ideal liquid are presented. The representation of the hydrodynamic pressure as the sum of hydrostatic and additional pressures gives an opportunity to transform the derived system of differential equations into the conveniently integrable system of equations with the steady-state flow. As the result of integration of the differential equations system for real liquid, the nature of velocity components variations with steady-state flow is determined.

Акад. М. И. АЛИЕВ, А. О. АЛИЕВ, В. И. ТАГИРОВ, С. Ш. ДЖАФАРОВ

ТЕПЛОВЫЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ SbSJ

В настоящее время методами измерения диэлектрических, оптических и фотоэлектрических свойств широко исследуется динамика кристаллической решетки полупроводника-сегнетоэлектрика SbSJ. Однако в литературе отсутствуют данные по тепловым и гальваномагнитным свойствам. Это связано с трудностями выращивания крупных монокристаллов SbSJ. Применение метода медленного охлаждения [1] со скоростью 0,4 град/ч позволило нам получить монокристаллические слитки размерами $120 \times 20 \times 10$ мм³ и на них исследовать температурные зависимости теплопроводности, термоэдс и коэффициента Холла.

Коэффициент теплопроводности (χ) определяется абсолютным методом при стационарном режиме теплового потока, а термоэдс — четырехзондовым методом. Измерения всех кинетических коэффициентов производились в направлении оси C .

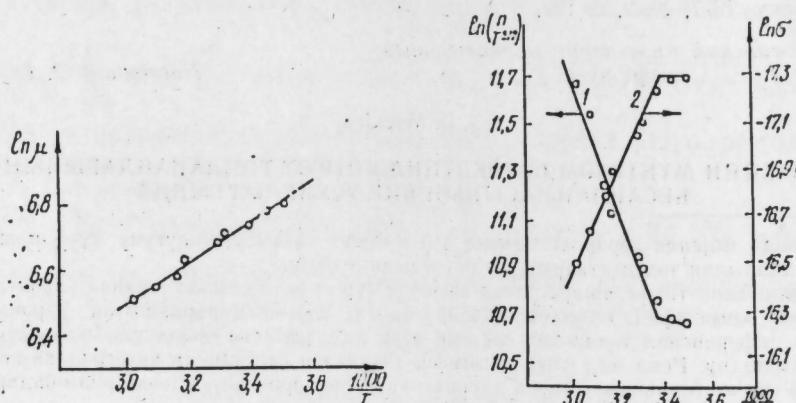


Рис. 1. Температурная зависимость подвижности в монокристаллах SbSJ

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (2) и концентрации носителей (1) в монокристаллах SbSJ

Для измерения холловской подвижности носителей тока нами использован метод тока Холла, который успешно применяется при исследовании высокоомных кристаллов ($\rho > 10^6$ ом·см) [2]. В качестве измерителя тока Холла использовался электрометрический усилитель У5-9. Температурная зависимость подвижности дырок (μ_p), являющихся основными носителями тока, измерена в интервале 77—350 К. Установлено, что μ_p изменяется с температурой по экспоненциальному закону:

$\mu_p \sim e^{h\Gamma_{\text{H}}/kT}$ (рис. 1). При этом найденная частота $\omega = 8 \cdot 10^{13}$ с⁻¹ находится в согласии с результатами по определению собственной частоты колебаний решетки из оптических измерений [3].

Температурные зависимости электропроводности и концентрации носителей тока представлены на рис. 2. Как видно, около 295 К наблюдается излом, обусловленный сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Исследование коэффициента Холла и дифференциальной термоэдс на одном и том же образце позволило вычислить холловскую концентрацию носителей, эффективную массу и плотности состояний ($P = 8 \cdot 10^{13}$ см⁻³; $m_p = 0,3 m_0$; $N_0 = 10^{17}$ см⁻³).

Температурная зависимость теплопроводности имеет максимум вблизи 300 К (рис. 3), связанный также с сегнетоэлектрическим фазовым

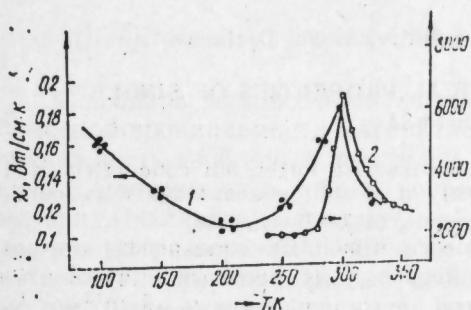


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс (2) и теплопроводности (1) в монокристаллах SbSJ

переходом. Как видно из графика, она имеет малую абсолютную величину в исследуемом температурном интервале. Из-за малой электропроводности ($\sigma \approx 10^{-8}$ ом⁻¹·см⁻¹) электронная доля теплопроводности неизначительна, поэтому механизм теплопроводности SbSJ является фононий. В интервале 100—200 К она изменяется по закону $\chi \sim T^{-5}$. Такая слабая температурная зависимость, по-видимому, может быть объяснена в рамках механизма, предложенного А. Ф. Иоффе [4]. Как известно, в кристаллах, в которых длина свободного пробела фононов сравнима с параметрами решетки χ , подчиняется закону $\chi \sim T^{-n}$, где $n < 1$.

Измерение термоэдс проводилось в интервале 250—350 К. Обнаружена аномалия α около 300 К и установлено, что монокристаллы SbSJ обладают проводимостью P -типа.

Представляют интерес наблюдаемые большие значения термоэдс SbSJ ($\alpha = 2200 \frac{\text{мкв}}{\text{град}}$ при $T = 280^\circ\text{K}$) [5]. По-видимому, это связано с АФН эффектом, который характерен для большинства сегнетоэлектрических кристаллов.

Литература

- Алиев А. О., Баукин И. С., Тагиров В. И. Анизотропия электропроводности и спектральная характеристика фотопроводимости в монокристаллах SbSJ.—ДАН АзССР, 1979, т. 35, № 7, 29.
- Добровольский В. Н., Кроловец А. Н. Определение удельного соотвтвления и постоянной Холла на образцах и дуальных образцах.—ФТП, 1979, 613, 22, 386.
- Зейналлы А. Х., Мамедов А. М., Эфендиев Ш. М. О крае поглощения сегнетополупроводника SbSJ.—ФТП, 1973, т. 7, вып. 2, с. 283—285.
- Иоффе А. Ф. Два механизма теплопроводности.—ФТП, 1959, т. 1, вып. 1, 160.
- Фридкин В. М., Верховская К. А., Попов Б. И. Эффект аномально больших фотонапряжений в сегнетоэлектриках-полупроводниках.—ФТП, 1977, т. II, вып. 1, с. 135.

Поступило 1. X 1985

М. И. Элиев, А. О. Элиев, В. И. Тагиров, С. Ш. Чәфәров

SESJ МОНОКРИСТАЛЛАРЫНЫН ИСТИЛИК ВӘ ГАЛВОНОМАГНИТ
ХАССӘЛӘРИ

Мәғаләдә SBSJ монокристалларында термо е. һ. г. (α), истиликкечирмә (χ) ва
нола әмсалынын (R_x) температур асылылығы тәдгиг едилмишиләр. $T = 300$ °К этра-
фында α вә χ -нын аюма иясы мүшәнидә олумушшур. $T = 100 - 250$ °К интерва-
лында истиликкечирмә әмсалы $\chi \sim T^{-0.5}$ асылылығына табе олур.

Мүәјжән едилмишиләр ки, јүкдашылықтарын јүрүклюјү температурдан $\mu \sim e^{h\omega/kT}$
кими асылы олур. Бу асылылыгдан таптылыш мәхсуси рәгс тезлиji ($\omega = 8 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{с}}$)
сан енина оптик фонопларын тезлиjiнә уйғун кәләр. Јүрүклюјүн, концентрасијанын
нола әмсалынын, еффектив күтлә вә һал сыйлыгынын гијмәтләри тә'жин олун-
мушшур.

M. I. Aliev, A. O. Aliev, V. I. Tagirov, Z. Sh. Djaferov

THERMAL AND GALVANOMAGNETICAL PROPERTIES OF SINGLE
CRYSTALS SBSJ

The temperature dependence of thermoelectromotive forces, hot conductivity and Hall coefficient were investigated. The anomaly of γ and α about 300 K is found. In temperature region of 100–250 K γ corresponds to $\gamma \sim T - 0.5$ law.

It is shown that the temperature dependence of mobility corresponds to exponential law $\mu \sim e^{h\omega/kT}$ and the oscillation frequency is determined, which corresponds to the frequency of transversal optical phonons ($\omega = 8 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$). The values of mobility, carrier concentration, Hall coefficient, effective mass and density of state at 280 K are determined.

АЗӘРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЯСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОГО ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9

1986

УДК 621.315.592

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

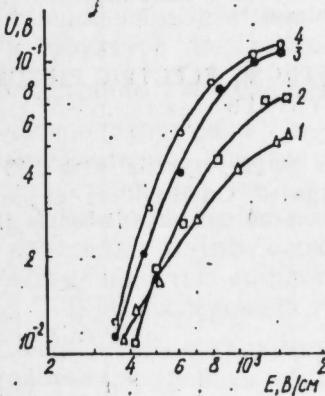
А. Ш. АБДИНОВ, В. К. МАМЕДОВ, Н. Д. ИСМАИЛОВ, Э. И. КУРБАНОВА,
Х. Д. ДЖАЛИЛОВА, Э. К. ГУСЕЙНОВ

ТЕРМОЭДС ГОРЯЧИХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА, СОЗДАННЫХ
СИЛЬНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ СВЧ,
В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Э. Ю. Салаевым)

Благодаря малой эффективной массе носителей и большой диэлектрической проницаемости материала в эпитаксиальных слоях $Pb_{1-x}Sn_xTe$ подвижность свободных носителей высока ($10^4 - 10^5 \text{ см}^2/\text{В. с.}$). При низких концентрациях основных носителей заряда ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) указанный материал является подходящим объектом для изучения эффектов, обусловленных разогревом свободных носителей тока электрическим полем в тонких полупроводниковых слоях. Одним из специфических явлений в этом плане является термоэдс горячих носителей тока [1].

В данной работе приводятся результаты, полученные нами при изучении термоэдс горячих носителей, созданных воздействием сильного электрического поля СВЧ, в эпитаксиальных слоях $n = Pb_{0.73}Sn_{0.22}Te$ в области температур $77 - 300$ K. Измерения производились на установке, описанной в [2]. Состав пленок проверялся по измерениям коэффи-



Зависимость термоэдс горячих носителей от напряженности электрического поля в слоях $n = Pb_{0.73}Sn_{0.22}Te$ при различных температурах $T, \text{ K}$: 1 – 77; 2 – 150; 3 – 250; 4 – 300

циента пропускания в области края собственного поглощения. Концентрация и подвижность носителей тока в пленках, вычисленные по измерениям постоянной Холла и электропроводности при 77 K составляли $1.5 - 6.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $5 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В. с}$ соответственно. На рисунке представлена зависимость термоэдс горячих носителей тока и от напряженности СВЧ электрического поля E в эпитаксиальных слоях $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при $77 - 300$ K. Из рисунка видно, что термоэдс горячих носителей в изучаемых образцах наблюдается при напряженностях

вплоть до $E \approx 4 \cdot 10^2$ В/см. Зависимость значения U_t от E при всем рассмотренном диапазоне T и E подчиняется степенному закону $U_t \sim E^n$. Величина U_t в изучаемых образцах при оптимальных условиях достигает значений до $1,3 \cdot 10^3$ мВ. При относительно низких полях (при $E \leq 8 \cdot 10^2$ В/см) $n \approx 2$, а при относительно высоких — $n < 1$.

Отметим, что зависимость U_t от E имеет место для образцов, у которых наблюдалась зависимость электропроводности σ от напряженности E , исследованной нами ранее [3]. Переход квадратичной зависимости U_t от E к линейной также указывает на рассеяние носителей тока в акустических колебаниях решетки.

Литература

1. Денис В., Пожела Ю. К. Горячие электроны. — Вильнюс: Минтис, 1971. — 289 с.
2. Абдинов А. Ш. Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. — Баку, 1972. — 14 с. 3. Салаев Э. Ю., Абдинов А. Ш., Джалилова Х. Д., Мамедов В. К., Курбанова Э. И. — ДАН АзССР, 1984, т. 40, вып. 7, с. 28—31.

Поступило 21. I 1986

Э. Ш. Абдинов, В. Г. Мамедов, Н. Д. Исмаилов, Е. И. Гурбанова
Х. Д. Чэлилова, Е. К. Гусейнов

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ ЕПИТАКСИАЛ ТӘБӘГӘСИНДӘ КҮЧЛУ ЕЛЕКТРИК САҢӘСИНИН ЈАРАТДЫҒЫ ГЫЗМАР ЙУКДАШЫЛЫЧЫЛАРЫН ТЕРМО-Е. Г.-СИ

Мәдәнияттеги $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($0,18 < x < 0,2$) епитетаксиал тәбәгәсінде ИЖТ күчлү электрик саңәсииниң жарылғы гызмар жүкдашылышын термо-е. г.-сииниң мұхтәлиф температурларда тәні интенсивлілікке асылылығы тәндигі олунмуш дур ки, термо-е. г.-сиини ИЖТ саңәт интенсивліліккө Е асылылығы саңәнін артмасы ва жүкдашылышын гәфесин акустик ғәскерліккө сәпілмәсін ила изаһ олунура.

A. Sh. Abdinov, V. K. Mamedov, N. D. Ismailov, E. I. Kurbanova,
H. D. Djalilova, E. K. Guseinov

THERMO-EMF OF HOT CHARGE CARRIERS IN STRONG ELECTRIC FIELDS SHEF IN $Pb_{1-x}Sn_xTe$ SINGLE CRYSTALS

Thermo-emf of hot charge carriers in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single crystals with $0,18 < x < 0,3$ in temperature of $T=77-300$ K was investigated. On the basis of experimental results regularities of mechanism of this phenomenon are established in this article.

АЗӘРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЯСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9

1986

УК 548.1:621.315.592

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Т. Х. АЗИЗОВ, Г. Г. ГУСЕЙНОВ, Г. М. НИФТИЕВ, И. Р. АМИРАСЛАНОВ

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РОМБИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА $GaInS_3$

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ч. М. Джуварлы)

Согласно данным [1, 2], в квазибиарном разрезе Ga_2S_3 — In_2S_3 тройной системы Ga—In—S по перитектической реакции образуется соединение $GaInS_3$ с гексагональной симметрией с периодами решетки $a=3,86$, $c=18,5$ Å, структура которого не расшифрована. При попытке получить методом XTP монокристаллы из поликристаллического сложного сульфида РЗЭ, в составе которого участвовали в качестве тетраэдрического и октаэдрического катионов Ga и In, были выращены слоистые монокристаллы неизвестного состава. Рентгенографическое исследование монокристаллов показало, что они кристаллизуются в ромбической сингонии с периодами решетки $a=19,05$, $b=6,18$, $c=3,81$ Å. Качественный спектральный анализ показал, что состав состоит из элементов Ga и In в примерном соотношении 1:1 и серы. Из соотношения $V_{\text{eff}}/\Sigma V_s = 37,4$ Å по [3] вытекало, что стехиометрия кристалла соответствует составу $GaInS_3$.

Расшифровка кристаллической структуры полностью подтвердила правильность состава. Структура — слоистая, двухпакетная. Атомы Ga в структуре локализованы в тетраэдрах, образованных атомами серы со средним расстоянием $Ga-S=2,33$ Å, атомы In находятся в октаэдрическом окружении ($In-S=2,60$ Å), т. е. характер связи в пакетах преимущественно ковалентный. Полученные структуры результаты позволили установить, что $GaInS_3$ существует в нескольких модификациях, и ромбический $GaInS_3$ является его низкотемпературной фазой. Монокристаллы $GaInS_3$ слоистые, светло-желтого цвета, обладают совершенной спайностью по плотности $\langle YZ \rangle$.

В [4] исследована термостимулированная проводимость гексагонального $GaInS_3$ с параметрами $a=3,88$ Å, $c=17,46$ Å. Определены глубины залегания уровней прилипания.

В настоящей работе приведены результаты исследования температурной зависимости электропроводности $\sigma(T)$, спектрального распределения фотопроводимости (СРФ), фотолюминесценции (ФЛ) и поглощения ромбического $GaInS_3$. Слоистость полученных монокристаллов позволяла сканивать тонкие оптические однородные плоскопараллельные пластины толщиной 10÷200 мкм для исследования $\sigma(T)$, СРФ, ФЛ и поглощения. Контакты к образцам создавались вплавлением индия. Образцы для исследования ФЛ возбуждались лазером ЛПМ-11 (0,4415 мкм). Регистрация излучения осуществлялась фотоумножителем

ФЭУ-39. Спектры ФЛ, ФП и поглощения получены фотоэлектрическим методом с помощью установок, собранных на базе монохроматоров МДР-2 и СДЛ-1.

На рис. 1 представлены температурные зависимости электропроводности монокристаллов GaInS_3 в направлении, перпендикулярном слоем. Значения электропроводности были вычислены из омической области ВАХ. Температурная зависимость электропроводности, в исследованном интервале температур, укладывается на прямую. Энергия активации, определенная из наклона этой прямой, равна 0,67 эв.

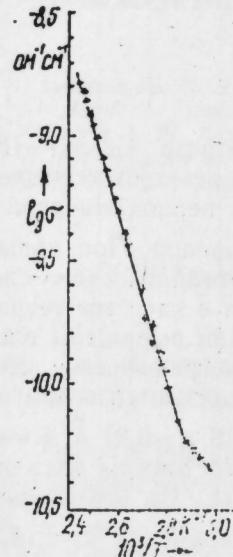


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов GaInS_3

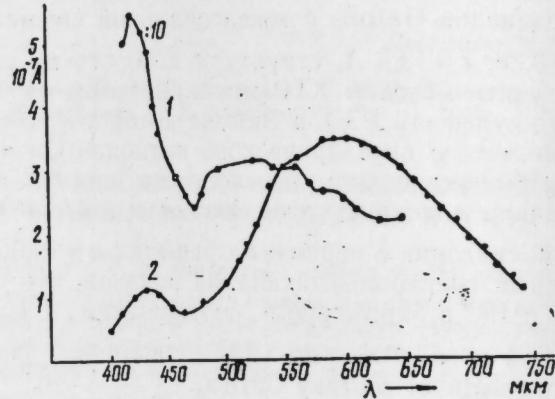


Рис. 2. Спектральное распределение фотопроводимости GaInS_3 : 1 — 77; 2 — 293 К

На рис. 2 представлены СРФ монокристаллов GaInS_3 при 77 (кр.1) и 293 К (кр.2), фоточувствительность монокристаллов GaInS_3 при 293 К охватывает широкую область длин волн $0,40 \div 0,75$ мкм и на спектре выявляются два максимума при длинах волн 0,432 и 0,587 мкм. Длинноволновый пик является очень широким, размытым и простирается от 0,47 до 0,750 мкм. Уменьшение температуры до 77 К приводит к смещению коротковолнового пика в область коротких длин волн (0,421 мкм) и способствует появлению различных пиков при длинах волн $\sim 0,532, 0,560$ и $0,587$ мкм. Следует отметить, что величина примесной ФП при 293 К превышает собственную ФП, а при 77 К — наоборот.

Энергия, определенная из красной границы коротковолнового пика фотопроводимости, равна $2,64 \pm 0,01$ (при 293 К) и $2,67 \pm 0,01$ эв (при 77 К).

На рис. 3 представлены спектры поглощения монокристаллов GaInS_3 при 293 К. Ширина запрещенной зоны, определенная из спектра поглощения, составляет $2,638 \pm 0,002$ эв.

Энергии, определенные из красной границы коротковолнового максимума и края собственного поглощения, совпадают и равны $2,638 \pm 0,002$ эв. Этот факт дает основание считать, что коротковолновый мак-

симум ФП обусловлен зона-зонными переходами, т. е. является собственным.

Для получения более полной информации о функциональном крае и о локальных уровнях исследованы также спектры ФЛ.

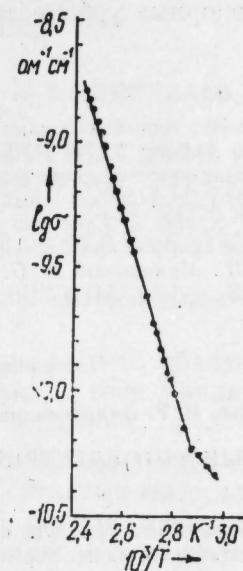


Рис. 3. Спектр поглощения GaInS_3 при 293 К

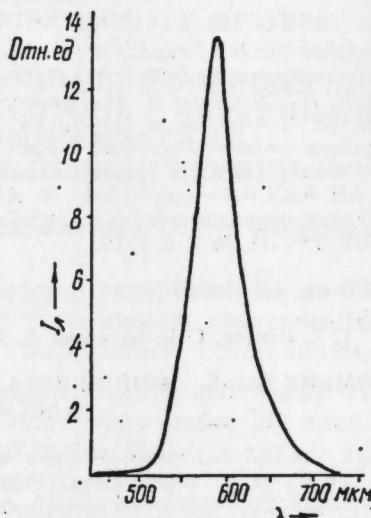


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции GaInS_3 при 77 К

На рис. 4 представлены спектры ФЛ GaInS_3 при 77 К. На спектрах независимо от режима получения монокристаллов во всех кристаллах обнаруживается одна широкая полоса ($\lambda_m = 0,587$ мкм) с полушириной $\sim 0,06$ мкм.

Энергетическое положение полосы ФЛ хорошо коррелируется с примесной ФП (рис. 2, 4).

Наличие определенных размытых пиков и большая полуширина пиков ФП и ФЛ в примесной области дают нам основание считать, что в запрещенной зоне монокристаллов GaInS_3 имеются перекрывающиеся квазинепрерывные группы ловушек.

Разность энергетических положений ширины запрещенной зоны и пиков ФЛ и ФП одинакова (0,56 эв).

Мы считаем, что наблюдаемые в спектре ФП длинноволновые максимумы являются примесными.

Наличие двух экспоненциальных участков на спаде фотопроводимости и температурное гашение ФП, а также результаты ФЛ и примесной ФП дают основание считать, что в запрещенной зоне монокристаллов GaInS_3 имеются два типа рекомбинационных центров — быстрых (*S*-центры) и медленных (*r*-центры). Уровни с энергией 0,56 эВ ответственны за примесную фоточувствительность и за излучение, т. е. этот уровень является *r*-центром рекомбинации.

Поскольку монокристаллы GaInS_3 являются полупроводником *n*-типа, то *r*-центры рекомбинации находятся выше потолка валентной зоны и носят акцепторный характер. Полученные экспериментальные результаты дают нам основание считать, что примесная фотопроводимость

обусловлена фотопонизацией r -центров, а изучение обусловлено излучательной рекомбинацией электрона из зоны проводимости на r -центрах.

Таким образом, на основе комплексных исследований СРФ, ФЛ и спектров поглощения определены ширина запрещенной зоны, энергетические положения r -центра рекомбинации донорных уровней и установлены механизмы ФЛ и ФП.

Литература

- Заргарова М. И., Гамидов Р. С. Тройной сульфид индия и галлия. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1969, т. 5, № 2 — 371 с.
- Амброс В. П., Андроник И. Я., Мушинский В. П., Павленко Н. М. Некоторые физико-химические свойства кристаллов тройных систем Ga—In—Se и Ga—In—S. Сб.: Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава. — Ужгород, 1970, с. 238.
- Гусейнов Г. Г., Гасанов В. А., Мамедов Х. С. К кристаллохимии сложных сульфидов РЗЭ. Препринт Института физики АН АзССР. — Баку, 1980. 4.
- Амброс В. П., Мушинский В. П. Термически стимулированная проводимость монокристаллов GaInS₃. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1972, т. VIII, № 7, с. 1310.

Институт физики АН АзССР

Поступало 7. V 1985

Т. Х. Эзизов, Г. Г. Гусейнов, К. М. Нифтиев, И. Р. Эмирасланов

РОМБИК GaInS₃ МОНОКРИСТАЛЛАРЫНЫН ФОТОЕЛЕКТРИК ХАССАЛЭРИ

Мэгаләдә жени GaInS₃ ярымкечиричи монокристалларынын гурулуш вә фотоелектрик хассаләри мүзакири олуумушдур. Ромбик симметрияда малик, лајлы GaInS₃ монокристалларынын гәфәс-сабитләри $a=19$; $b=6,18$; $c=3,81$ Å-дир. Маддәнни електрик кечиричилүүнин температурдан асылышы, фотокечиричилүүн спектрал пајланмасы, фотолүминесценциясы вә удулма хассаләри тәдгиг олуумушдур. Мүәյян едилишdir ки, GaInS₃ н-ини кечиричилүә маликдир, $E_g=2,64$ eV-дир вә фотолүминесцент хассајә маликдир.

T. Kh. Azizov, G. G. Guseinov, G. M. Niftiev, I. R. Amiraslanov

PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF RHOMBIC GaInS₃ SINGLE CRYSTALS

The structural and photoelectrical properties of new semiconducting GaInS₃ single crystal are dealt with. The GaInS₃ crystals with lattice parameters $a = 19.05$, $b = 6.18$, $c = 3.81$ Å have rhombic layered structure. Temperature dependences of $\sigma(T)$ spectral distribution of photoconductivity, photoluminescence and absorption are studied. GaInS₃ is established to be a n -type semiconductor with $E_g = 2.64$ eV and to possess photoluminescent properties.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЯСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9

УДК 621.315.592

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. Г. АБДУЛЛАЕВ, Г. И. АБУТАЛЫБОВ, Г. С. МЕХТИЕВ

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ И КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ГИПЕРБОЛИЧЕСКОГО ЭКСИТОНА С НЕРАВНЫМИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ МАССАМИ (АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ)

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Г. Б. Абдуллаевым)

Известно [1], что вблизи особенностей гиперболического типа (седловые точки), в зоне Бриллюэна, могут возникать связанные состояния электрона и дырки, родственные экситонным состояниям, возникающим вблизи минимума $E(\vec{k})$ (параболические экситоны). Используя метод эффективных масс для экситона, авторы работ [2], пришли к выводу, что в общем случае в седловой точке M_1 ($\mu_1, \mu_2 > 0, \mu_3 < 0$) связанные состояния возникать не могут, однако при $|\mu_3| \gg \mu_1$ (адиабатическое приближение) в спектре поглощения должна наблюдаться водородоподобная структура, связанная с основным состоянием двухмерного экситона. Максимум должен иметь асимметричную форму (с более крутым спадом в сторону высоких энергий) и отстоять от структуры, обусловленной поглощением в седловой точке типа M_1 на величину, соответствующую энергии связи гиперболического экситона E_{ex} .

В работе Кейна [3] были приведены более полные расчеты модели Велицкого и Сака [2] и рассчитан эффективный адиабатический потенциал как функция тяжелой эффективной массы. Сравнение с экспериментальными данными по GdTe дало хорошее совпадение при $\frac{\mu_3}{\mu_1} = 60$.

Однако структура, соответствующая поглощению гиперболического экситона в GdTe, а также в спектрах других кристаллов групп IV, A^{III}B^V, A^{II}B^{+VI} представляет собой обычно широкие максимумы, которые трудно отделить от структуры, соответствующей междузонным переходам в седловой точке; энергия связи их мала по сравнению с шириной линий поглощения.

В спектрах группы A^{III}B^V [4, 8] в глубине собственной полосы поглощения были обнаружены сравнительно узкие, резкие максимумы, имеющие асимметричную форму. Если считать, что эти максимумы обусловлены поглощением гиперболического экситона, то энергия связи его в кристаллах группы A^{III}B^V оказалась весьма большой по сравнению с полушириною наблюдаемой полосы поглощения (примерно в 10 раз больше). Соотношение $E'_{ex} = 4E_{ex}^0$ также не выполнялось для этих кристаллов — соответствующий коэффициент оказался больше 4.

Мы предположили, что для кристаллов группы $A^{III}B^{VI}$ модель Велицкого—Сака—Кэйна, хорошо объясняющая явления, происходящие в кристаллах групп IV, $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, недостаточна. Кристаллы группы $A^{III}B^{VI}$ имеют слоистое строение, так что (μ_3) для них должна быть заведомо велика. Мы положили, также, что для этих кристаллов массы μ_1 и μ_2 , соответствующие движению экситона в плоскости слоев кристалла, не равны друг другу, т. е. $\mu_1 \pm \mu_2 > 0$, и постарались разрешить задачу, решавшуюся Велицким и Саком, для такой модели: $\mu_3 < 0$, $\mu_1 \pm \mu_2 > 0$ и $|\mu_3| \gg \mu_1 \mu_2$.

Решая с помощью вариационного метода уравнение Шредингера с учетом кулоновского взаимодействия электрона и дырки, получаем для $z=0$ следующее приближенное решение:

$$E_0 = -\frac{2\pi \cdot 64 e^4 m_0}{h^2 \epsilon_0^2 \left[\left(\frac{m_0}{\mu_1} \right)^{1/5} + \left(\frac{m_0}{\mu_2} \right)^{1/5} \right]^5}, \quad (1)$$

где m_0 —масса свободного электрона, ϵ_0 —диэлектрическая проницаемость кристалла.

Введя соотношение: $\mu_1 = x \mu_2$ (где $x \neq 0$), получим:

$$\epsilon_0 = -\frac{4\pi \cdot e^4 \mu_1}{h^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{32}{(1 + \sqrt[5]{x})^5} \quad (2)$$

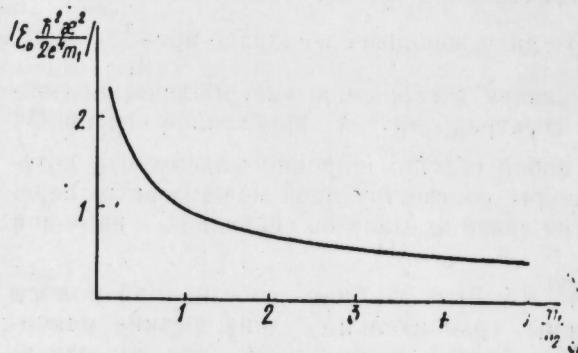


Рис. 1. Зависимость энергии связи гиперболического экситона от отношения $\frac{\mu_1}{\mu_2}$

При $x=1$ формулы (1) и (2) переходят в формулу для энергии связи гиперболического экситона, соответствующего модели Велицкого—Сака—Кэйна [2, 3].

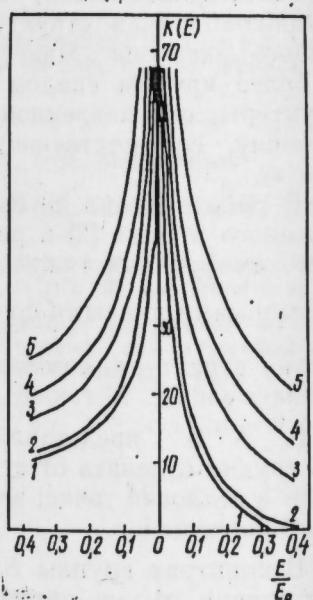


Рис. 2. Форма линии гиперболического экситона для различных значений $\frac{\mu_1}{\mu_2}$: 1—0,168
2—0,2; 3—1; 4—2; 5—5

Как видно из (1) и (2), при уменьшении $x = \frac{\mu_1}{\mu_2}$, энергия связи

экситона увеличивается. График зависимости величины $\epsilon_0 \cdot \frac{h^2 \epsilon_0^2}{4\pi e^4 m_0}$ от $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ приведен на рис. 1.

Согласно Велицкому, Саку [2] и Кэйну [3], коэффициент поглощения равен

$$K^{(1)}(\epsilon) \propto |\varphi_0(0)|^2 \cdot |\psi(0)|^2 \frac{dn}{d\epsilon},$$

где $\frac{dn}{d\epsilon}$ —функция связанный плотности состояний, которая согласно Кэйну [3], имеет вид:

$$\frac{dn}{d\epsilon} \propto \left(\frac{|\mu_3|}{|\epsilon|} \right)^{1/2}$$

$|\psi(0)|^2$ —некоторая постоянная, которая находится из условия нормировки. $|\psi(0)|^2$ найдена в следующем виде:

$$|\psi(0)|^2 \propto \sqrt{\frac{|\epsilon|}{|\epsilon| - \epsilon_0}} \cdot \exp \left[-\sqrt{\frac{2|\mu_3|}{h^2}} \cdot \frac{4}{3q} (\epsilon_0 - |\epsilon|)^{3/2} \right],$$

где

$$q = \frac{4}{a \cdot b} \cdot \frac{e^2}{\epsilon_0}$$

$$a = \frac{h^2 \epsilon_0}{32\pi \mu_1 e^2} \left[1 + \sqrt[5]{\frac{\mu_1}{\mu_2}} \right]^3$$

$$b = \frac{h^2 \epsilon_0}{32\pi \mu_2 e^2} \left[1 + \sqrt[5]{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \right]^3$$

Согласно проведенным расчетам, получаем:

1) при $|\epsilon| > \epsilon_0$,

$$K^{(1)}(\epsilon) \propto |\varphi_0(0)|^2 \sqrt{\frac{1}{\epsilon - \epsilon_0}},$$

2) при $|\epsilon| < \epsilon_0$,

$$K^{(1)}(\epsilon) \propto |\varphi_0(0)|^2 \sqrt{\frac{|\mu_3|}{\epsilon_0 + \epsilon}} \cdot \exp \left[-\sqrt{\frac{4\pi(\mu^3)}{h^2}} \cdot \frac{4}{3q} (\epsilon_0 + \epsilon)^{3/2} \right].$$

На рис. 2 приводятся графики зависимости $K(\epsilon)$ для различных отношений $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ при $|\mu_3| = 100$.

Как видно из рисунка, кривая, соответствующая поглощению гиперболического экситона при уменьшении отношения $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ сужается и становится более асимметричной. Кривая для $\frac{\mu_1}{\mu_2} = 1$ соответствует теории Велицкого и Сака [2].

Изложенная теория пока недостаточна для прямого сравнения теоретических кривых с экспериментальными. Однако при решении задачи гиперболического экситона с неравными положительными массами, можно сделать выводы.

1. Энергия связи гиперболического экситона увеличивается при уменьшении отношения $\frac{\mu_1}{\mu_2}$.

2. Форма линии гиперболического экситона асимметрична, с более крутым спадом в сторону высоких энергий. При этом асимметрия становится более явной при уменьшении отношения $\frac{\mu_1}{\mu_2}$.

3. При уменьшении отношения $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ линия сужается.

В заключение авторы выражают благодарность Е. Л. Ивченко за большую помощь в проведении расчетов.

Литература

1. Phillips J. C. — Phys. Rev. Lett., 1963, v. 10, p. 329.
2. Velicky B., Sak J. — Phys. st. Sol., 1966, v. 16, p. 147.
3. Kane E. O. — Phys. Rev., 1966, v. 180, p. 852.
4. Subashiev V. K., Le-Kvac-Bin, Chertkova L. S. — Sol. St. Comm., 1971, v. 9, p. 369.
5. Абуталыбов Г. И., Белле М. Л. — ФТП 1974, т. 8, с. 2392.
6. Абуталыбов Г. И., Белле М. Л. — ФТП 1975, т. 9, с. 389.
7. Савчук А. И., Гавалешко Н. П., Делевский Г. Б., Ковалюк Э. Д. — Укр. физ. ж., 1972 т. 17, с. 1448.
8. Kuroda N., Nishina Y. — Physica, 1981, v. 105B, p. 30.

Институт физики АН АзССР

Поступило 17. III 1986

А. Г. Абдуллаев, Г. И. Абуталыбов, Г. С. Мектиев

БИР-БИРИНЭ БӘРАБӘР ОЛМАЈАН МУСБӘТ ҚҰТЛӘЛІ ҮНПЕРБОЛИК ЕКСИТОНУН ӘЛАГӘ ЕНЕРЖИСИ ВӘ УДУЛМА ӘМСАЛЫ (АДИАБАТИҚ ІАХЫНЛАШМА)

Мәгәләдә баш кристал охуна перпендикулар олуб кристалын сәтін истиғамәттіндә $\mu_2 \neq \mu_1$, $\mu_2 < 0$ ве $|\mu_3| \gg \mu_1, \mu_2$ бир-биринә бәрабәр, олмајан мусбәт қәтирилмеш құтләлі үнперболик экситон модели тәклиф олунур. Бу чүр модел үчүн экситонун әлагә енержиси вә удулма әмсалынын ифадәләри алыныштырып.

A. G. Abdullayev, G. I. Abutalybov, G. S. Mekhtiyev

THE ENERGY OF BINDING AND ABSORPTION COEFFICIENT OF HYPERBOLIC EXITON WITH INEQUALITY POSITIVE MASSES (ADIABATIC APPROXIMATION)

The authors suggest the hyperbolic exciton model with inequality positive reduced masses for directions in crystal plane which is perpendicular to main crystallographic axis, i. e. $\mu_3 < 0$ and $\mu^2 \neq \mu_1$, $|\mu|/ \gg \mu_1, \mu_2$.

For this model the calculation of energy binding and absorption coefficient for hyperbolic exciton with inequality masses is made (adiabatic approximation).

АЗӘРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЯСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9

1986

УДК 541.64+678.01

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Чл.-корр. АН АзССР С. А. ГАДЖИЕВ, Э. А. МАСИМОВ, В. В. ПРУДЬКО

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА СТУДНЕОБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АГАРОЗЫ

Одним из полимеров-студнеобразователей является агароза, водные студни которой известны как типичные образцы термообратимых студней [1].

Исследование влияния различных факторов на застудневание растворов агарозы способствует выяснению механизма структурообразования студня, что позволяет более рационально использовать студнеобразователь и обеспечивает возможность выбора оптимальных условий при проведении технологических процессов.

Данная работа посвящена изучению влияния молекулярной массы на застудневание водных растворов агарозы. О влиянии молекулярной массы на застудневание растворов агарозы упоминается в работе [2], где добиваются изменения молекулярной массы путем длительного нагревания раствора, приводящего к деструкции макромолекул. Авторы [2] пришли к данному выводу на основании того, что при длительном нагревании приведенная вязкость снижается, а нагревание 4%-ного раствора агарозы в течение 30 ч приводит в конце концов к такому разрушению макромолекул, что при охлаждении раствора студень уже не образуется.

Объектами исследования в данной работе служила агароза. Были получены пять фракций агарозы. Для фракционирования агарозы использован метод последовательного (дробного) осаждения из раствора агарозы в диметилсульфоксиде (ДМСО) добавлением диоксана в качестве осадителя [3]. Молекулярные массы определялись методом светорассеяния [3, 4].

Растворы агарозы исследовали по измерениям абсолютной вязкости с помощью вискозиметра Гепплера в интервале 20—70 °C. Температура поддерживалась ультратермостатом U-10. При каждой температуре раствор выдерживали около 0,5 ч для достижения равновесия системы. Плавление студней производилось через 24 ч хранения их при комнатной температуре, что обеспечивало получение воспроизводимых результатов [5]. Подробно техника эксперимента и методика определения температур застудневания ($t_{\text{заст.}}$) и плавления ($t_{\text{пл.}}$) описаны в [6].

На рис. 1 представлены температурные зависимости вязкости для 0,25%-ных водных растворов нефракционированной агарозы и ее фракций (конц., вес. %). Излом на зависимости $\lg \eta - f\left(\frac{1}{T}\right)$ (η — вязкость, T — температура, K) соответствует началу структурирова-

ных системы [6]. Для более точного определения температур застуднения были сняты кинетические кривые вязкости (зависимости вязкости от времени t). Температуру перехода от раствора с неизменной вязкостью к раствору с изменяющейся во времени вязкостью мы принимали за температуру застуднения. Для примера на рис. 2 приведены зависимости $\lg \eta - t$ для 0,25%-ного раствора 3-й фракции.

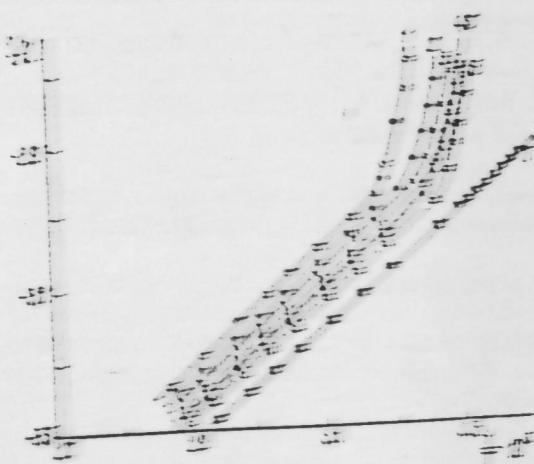


Рис. 1. Температурная зависимость абсолютной вязкости 0,25%-ных водных растворов фракций агарозы с молекулярными массами: 1 — 52,5; 2 — 46,8; 3 — 35,0; 4 — 29,2; 5 — нефракционированной агарозы; 6 — 17,0 кратные; 7 — водный раствор нефракционированной агарозы после нагревания в течение 15 ч при 100°C

Как видно из рис. 1 с понижением молекулярной массы вязкость системы увеличивается. В таблице приведены значения $t_{\text{заст}}$ и $t_{\text{пл}}$ для растворов агарозы с различными молекулярными массами. Чем выше молекулярная масса макромолекул агарозы, тем при более высокой температуре начинается процесс структурообразования в

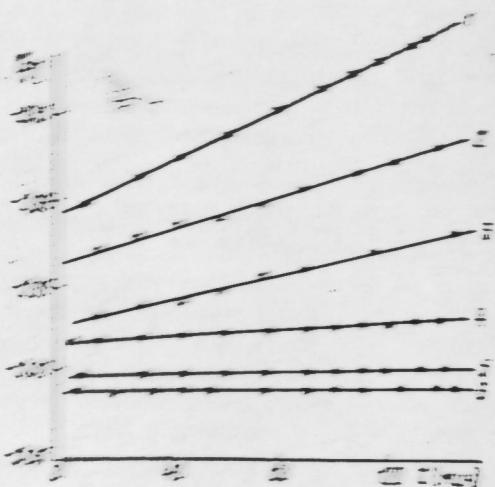


Рис. 2. Кинетика вязкости 0,25%-ного водного раствора 3-й фракции 1 - 52,5; 2 - 46,8; 3 - 35,0; 4 - 29,2; 5 - 40; 6 - 41°C

системе и тем сильнее надо нагреть студень, чтобы разрушить его структурообразующую силу. В той же таблице приводятся значения $t_{\text{заст}}$ и $t_{\text{пл}}$ для нефракционированной агарозы (конц. 0,25%). Последнюю она представляет смесь молекул с различными молекулярными

массами, то значения $t_{\text{заст}}$ и $t_{\text{пл}}$, определенные для ее раствора, занимают промежуточное положение между значениями $t_{\text{заст}}$ и $t_{\text{пл}}$ для растворов фракций агарозы с самой большой и самой малой молекулярными массами.

Зависимость температур застуднения, плавления и теплоты активации вязкого течения для 0,25%-ных водных растворов агарозы от молекулярной массы

M , кг/моль	52,5	46,8	35,0	28,2	17,0	Нефракционированная агароза
$t_{\text{заст}}, ^\circ\text{C}$	44,0	41,5	40,0	38,5	37,0	38,0
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	75,0	72,0	68,5	65,5	63,0	68,0
ΔH , кДж/моль	16,8	15,9	15,9	15,9	15,5	15,9

Был проведен также эксперимент по изменению молекулярной массы макромолекул агарозы путем нагревания раствора той же концентрации (0,25%) при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ в течение 15 ч. Оказалось, что раствор, застудневающий в обычных условиях, не образовывал больше студня, даже находясь в холодильнике (5°C), что соответствует выводам [2] и подтверждает необратимую деструкцию макромолекул при длительном нагревании раствора выше температуры плавления. На рис. 1 зависимость 7 соответствует раствору нефракционированной агарозы после нагревания его в течение 15 ч. В этом случае не наблюдается излома, указывающего на какое-либо структурирование в системе.

Из графика зависимости $\lg \eta - f(1/T)$ на основе уравнения Френкеля—Эйринга [7] ($\eta = A e^{\Delta H/RT - \Delta S/R}$), были вычислены теплоты активации вязкого течения растворов ΔH .

$$\frac{\Delta H}{2,303 R} = \frac{d \lg \eta}{d(1/T)}$$

R — газовая постоянная. Теплота активации отражает прочность структуры раствора. Как видно из таблицы, ΔH для 0,25%-ных растворов агарозы практически не зависит от молекулярной массы. Кроме того, значения ΔH невелики, что свидетельствует о малой прочности структуры раствора.

Итак, на основании проведенных исследований приходим к заключению, что изменение молекулярной массы макромолекул агарозы приводит либо к ускорению или замедлению процесса застуднения в зависимости от того, увеличивается или уменьшается соответственно молекулярная масса, либо к полному отсутствию студнеобразования.

Литература

1. Vento G., Palma M. U., Indovina P. — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, No. 6, p. 2848–2853.
2. Hickson T. G. L., Polson A. — Biochim. Biophys. Acta., 1968, v. 165, No. 1, p. 43–58.
3. Прудько В. В. Дис... канд. физ.-мат. наук. — Баку, 1984. 4. Масимов Э. А., Юрханов В. Б., Прудько В. В. В об.: Вопросы взаимодействия частиц. — Баку: Изд-во АГУ, 1983, с. 38–42. 5. Child T. F., Pryce N. G. — Biopolymers, 1972, v. II, No. 2, p. 409–429.
6. Гаджиев С. А., Прудько В. В., Масимов Э. А.—Изв. вузов. Физика, № 10, 1979, с. 108. 7. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. — М.: Химия, 1978.

АГУ им. С. М. Кирова

Поступило 14. X 1985

АГАРОЗАНЫН МОЛЕКУЛ ЧӘКИСИНИН КЕЛ ӘМӘЛӘ КӘЛМӘСИ
ПРОСЕСИНӘ ТӘ'СИРИ

Мәгәләдә агарозанын молекул чәкисиндерін асылы оларға суда мәһлүлүнүн кел әмәлә кәлмәсі, әримә температурлары, активләшмә истилији тә'жін едилмишdir. Мұғжійен едилмишdir ки, молекул чәкиси артдығча мәһлүлүн өзлүлүjү, кел әмәләкәлмә әримә температурлары артыр.

S. A. Gadzhiev, E. A. Masimov, V. V. Prudko

THE EFFECT OF MOLECULAR MASS ON GELATION PROPERTIES
OF AGAROSE

In the present article the temperatures of gelation and melting, the activation heat of aqueous agarose solutions with different molecular masses of agarose macromolecule are determined. It is found that with increasing of molecular mass the viscosity of solutions, temperatures of gelation and melting increase.

Р. М. АЛИГУЛИЕВ

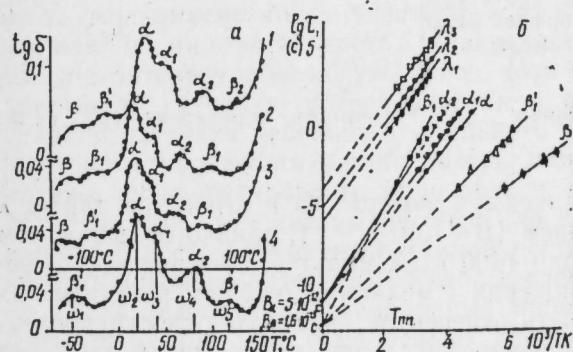
РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ
И СТРУКТУРА ПОЛИПРОПИЛЕНА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. А. Далинским)

Полипропилен является первым представителем в ряду полиолефинов со спиралеобразным строением макроцепи. В зависимости от режима кристаллизации и термообработки в полипропилене формируются различные типы кристаллической структуры и элементарной ячейки: моноклинная, триклиническая и смектическая, а также их смесь.

Для полипропилена характерно возникновение в процессе кристаллизации микроскопических кристаллических образований — сферолитов. Размеры последних зависят от условий кристаллизации из расплава и существенно влияют на их свойства. Сферолиты имеют сложное строение: лучи сферолита состоят из чередующихся кристаллических и аморфных областей. Внутрилучевая аморфная область отлична от межлучевой области сферолита. Кроме того, аморфная область представлена межфазными, т. е. межсферолитными слоями. Специфика конформационного и надмолекулярного строения полипропилена обуславливает некоторые особенности теплового движения, последнее в свою очередь, проявляется в релаксационных переходах.

В этой связи весьма интересно рассмотрение спектров внутреннего трения изотактического полипропилена, полученных нами при различных частотах деформирования динамическим методом, а также методом



a — спектры внутреннего трения изотактического полипропилена, полученные динамическими методами свободных колебаний при частотах воздействия 1 (1); 10(2); 100 Гц(3) и вынужденных резонансных колебаний (4): $\omega_1 = 980$, $\omega_2 = 860$, $\omega_3 = 830$, $\omega_4 = 470$, $\omega_5 = 330$ Гц; *б* — зависимость логарифма времен релаксации от обратной абсолютной температуры

вынужденных резонансных колебаний на языковом релаксометре. Следует при этом отметить, что сведения о релаксационных переходах в кристаллическом полипропилене незначительны, т. к. публикации, имеющиеся в литературе, не претендуют на завершенность, и касаются лишь областей проявления β - и α -переходов.

Используя основные принципы и математические закономерности релаксационной спектрометрии [1] нами была произведена обработка

экспериментальных данных для большой серии фиксированных частот воздействия механическим полем (рисунок), что позволило идентифицировать релаксационные переходы и отнести их на подвижность того или иного элемента структуры (таблица). β -переход ($U_\beta = 29$ кДж/моль, $B = 1,6 \cdot 10^{-13}$ с) оказался идентичен β -переходу ПЭНП и ПЭВП [2—4], несмотря на столь существенные различия в строении цепи.

Релаксационные переходы по данным механической релаксационной спектрометрии в изотактическом полипропилене (степень кристалличности — 55%, плотность — 0,903 г/см³, мол. масса = 120 000, т. пл. 172°)

Релаксационный переход	Энергия активации U^* , кДж/моль	Коэффиц. B^* , с	Кинетическая единица	Природа релаксационного процесса
β	29	$1,6 \cdot 10^{-13}$	Группы CH ₂	Мелкомасштабные движения в аморфной базе
β_1'	40	$1,6 \cdot 10^{-13}$	Группы CH ₂	Мелкомасштабные движения цепей в областях микроупорядоченностей
β_1	73	$1,6 \cdot 10^{-13}$	Группы CH ₂	Мелкомасштабные движения цепей в кристаллической фазе
α	50	$5,0 \cdot 10^{-12}$	Сегмент (20—25г CH ₂)	Сегментальная подвижность в аморфной фазе
α_1	55	$5,0 \cdot 10^{-12}$	Сегмент	Сегментальная подвижность в переходных слоях от аморфной фазы к кристаллической
α_2	62	$5,0 \cdot 10^{-12}$	Сегмент	Сегментальная подвижность в аморфных участках фибрill (лучей) сферолитов
λ_1	55	$1,7 \cdot 10^{-6}$	Физические узлы, структурные микроблочки (клusterы), надсегментальной структуры аморфной фазы полимера	Тепловая подвижность элементов надсегментальных структур в аморфной фазе
λ_2	55	$6,8 \cdot 10^{-6}$		
λ_5	55	$8,1 \cdot 10^{-5}$		

Энергия активации вязкого течения 57 * Точность определения: U_i ($\pm 0,8$ кДж/моль); B_i ($\pm 20\%$).

Следующий небольшой максимум потерь (β_1') относится также к мелкомасштабным перемещением ($B = 1,6 \cdot 10^{-13}$ с), однако большая, чем у β -процесса, энергия активации (400 кДж/моль) свидетельствует о некоторой заторможенности движения мелкомасштабных кинетических единиц. Поэтому он может быть отнесен за счет подвижности последних в областях микроупорядоченностей, плотность которых занимает промежуточное положение между плотностями аморфной и кристаллической фаз.

Процесс стеклования полипропилена (α -процесс) характеризуется ярковыраженным максимумом. $U_\alpha = 50$ кДж/моль и $B_\alpha = 5,0 \cdot 10^{-12}$ с, т. е. это сегмент. Следовательно, α -процесс в полипропилене связан с сегментальной подвижностью в аморфной фазе. Соответственно, $T_\alpha = -10^\circ\text{C}$ температура механического стеклования полипропилена.

Весьма интересным фактом, который до сих пор в литературе не был освещен, является дискретность пиков потерь, относимых на сегментальную подвижность. Справа от α -перехода наблюдаются пики α_1 и α_2 -переходов ($U_{\alpha_1} = 55$ кДж/моль, $U_{\alpha_2} = 62$ кДж/моль). Различия в энергиях активации свидетельствуют об осложнении энергетических условий для реализации подвижности одинаковых кинетических единиц, но находящихся в различных структурных состояниях. Первый из этих процессов следует отнести к сегментальной подвижности в переходных слоях от кристаллов к аморфной фазе, а второй — к сегментальной подвижности в аморфных участках фибрill в лучах сферолита.

Наблюдаемый далее небольшой размытый максимум ($B = 1,6 \cdot 10^{-13}$ с, $U = 73$ кДж/моль) следует объяснить мелкомасштабной подвижностью в кристаллической фазе (β_1). Общность β -процессов (β_1 и β_1'), а также серии α -процессов (α , α_1 , α_2) подтверждается наличием полюсов на зависимости логарифма времен релаксации от обратной температуры для значений предэкспонент $B_\beta = 1,6 \cdot 10^{-13}$ с и $B_\alpha = 5,0 \cdot 10^{-12}$ с (рисунок).

В связи с выявлением такого разнообразия в процессах мелкомасштабной и сегментальной подвижности, считаем необходимым обсудить некоторые литературные данные, в которых зафиксированы три области релаксационных переходов в изотактическом полипропилене. Так, в работе Турлея и Кескула [5] три температурные области переходов объяснялись торможением движения в неупорядоченных областях (от -100 до -50°C) — движением в аморфных областях (при 0°C) — разупорядочением в кристаллических областях (73 — 101°C). Исключая некоторые неточности в терминологии авторов и бессистемность в буквенных обозначениях, можно констатировать аналогию с зафиксированными нами переходами: β_1' , α и β_1 . В работе Иллера [6] переход при -70°C объясняется вращением сегментов основной цепи в разупорядоченных областях, при $+5^\circ\text{C}$ — стеклованием и при $+60^\circ\text{C}$ — разупорядочением кристаллов. Рассчитанная нами энергия активации процесса + при 60°C , наблюдавшаяся Иллером, составила величину 72 — 80 кДж/моль и может быть отнесена только к мелкомасштабной подвижности в кристаллической фазе. Следует подчеркнуть, что подвижность мелкомасштабных участков в кристаллитах полипропилена так же, как и множественность α -переходов, зафиксирована нами впервые и в литературе не обсуждалась, хотя имеются довольно интересные данные по изучению потерь энергии в полипропилене под действием ударной нагрузки небольшого стального шарика [6], которые подтверждают мультиплетность α -пика потерь, однако кривая потерь проведена плавно, интерпретированы лишь потери, относящиеся к процессу стеклования. При этом авторы не обратили внимания на изменение формы кривых с ростом степени кристалличности, хотя здесь можно было бы сделать довольно интересные выводы, согласующиеся с нашими.

Если быстрые релаксационные процессы в полипропилене изучались, то информация о медленных процессах в литературе отсутствует.

Для изучения последних нами использовался метод релаксации напряжения при температурах в интервале 20 — 150°C при относительных степенях растяжения до 5%.

Зависимости логарифма времен релаксации от обратной абсолютной температуры свидетельствуют, что все три λ -процесса характеризуются одинаковой энергией активации (55 кДж/моль), но различными коэффициентами B_i , т. е. имеется три типа надмолекулярных образований в аморфной фазе полипропилена, ответственных за медленные λ_i -процес-

сы. При этом размеры надмолекулярных образований в ПП выше, чем в ПЭ [4].

Таким образом, в изотактическом ПП ниже температуры плавления наблюдается десять релаксационных переходов, если считать и γ -переход, наблюдаемый при -250°C . Выше этой температуры, начиная с -144°C наблюдаются девять переходов, которые можно разбить на три группы (β -, α - и λ -группы). При этом α_1 , α_2 и β_1 -переходы характерны для кристаллических полиолефинов и не наблюдаются в аморфных полимерах. Каждая группа релаксационных процессов полипропилена характеризуется одной и той же кинетической единицей, находящейся в разных структурных условиях. Например, β -группа относится к мелко-масштабным движениям малых групп в полимерной цепи, но их подвижность происходит в разных условиях: в неупорядоченной (β) и упорядоченной (β_1') аморфной частях полимера и в кристаллической фазе (β_1). Поэтому их времена релаксации существенно отличаются при одинаковом значении коэффициента $B = 1,6 \cdot 10^{-13}$ с, и на реализацию их подвижности требуются различные энергии активации U_i . В α -группе кинетической единицей является свободный сегмент. Различные значения U_i указывают на то, что подвижность сегмента в межфазных слоях небольшая, а в аморфных участках лучей сферолитов она еще меньше (α_1 - и α_2 -процессы). Соответственно этому U_i — наибольшая, т. е. вся подсистема сегментов расщепляется на три состояния, вызывая мультиплетность α -релаксации.

В λ -группе структурными элементами, определяющими релаксационные переходы, являются физические узлы молекулярной сетки. Здесь, в отличие от β - и α -переходов B_1 различны при равенстве энергии активации. Общей кинетической единицей λ -процессов является связанный сегмент, и, хотя его подвижность одинакова (поэтому $U_\lambda = \text{const}$), но размеры и внутренняя структура (упаковка) физических узлов различные, что вызывает мультиплетность λ -процесса релаксации.

Литература

- Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. — М.: Химия, 1979. — 288 с.
2. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. — Высокомолек. соед., 1981, 23 А, 2003—2011.
3. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. — Высокомолек. соед., 1982, 24 А, 1842—1850.
4. Bartenev G. M., Aliguliev R. M. — Acta Polym., 1982, 33, 305—313.
5. Turley S. G., Keskkula H. — J. Appl. Polym. Sci., 1965, 9, No. 8, 2693—2706.
6. Tliers K. — Rheologica acta, 1974, 3, No. 4, 185—212.
7. Winn C. W. — J. Polym. Sci., 1955, 16, 323—327.

ВНИИОЛЕФИН и ОЗ

Р. М. Элигулиев

Поступило 7. II 1984

ПОЛИПРОПИЛЕНИН ГУРУЛУШУ ВӘ РЕЛАКСАСИЯ СПЕКТРОМЕТРИЯСЫ

Мәгаләдә изотактик полипропиленде релаксасия спектрометриясы методу васитасылда истилдик нәрәкәттөрөнөн амалда кәлмеси хүсусијәттөр тәдгиг едилмишdir. Релаксасия кечидләри интерпритасия олунмуш, ошларын хасијәтләри тә'җин едилмиш, нәрәкәтләрин һансы фәрди гурулуш элементинә анидийатлығы еўренилмишdir. Умуми кинетик вәнилдә характеристика олунан кечид группалы айрылышдыр.

R. M. Aliguliev

RELAXATION SPECTROMETRY AND POLYPROPYLENE STRUCTURE

Manifestations of thermal mobility in isotactic polypropylene are studied by relaxation spectrometry. The multiplicity of relaxation transition is interpreted, their characteristics are determined and the processes are assigned to the mobility of concrete structural units. The groups of transitions are singled out which are characterized by common kinetic entities.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9

1986

УДК 548:621.315.592

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. АББАСОВ, Т. Х. АЗИЗОВ, И. А. АЛИЕВА, И. Я. АЛИЕВ, Ф. М. МУСТАФАЕВ

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДОВ МЕДИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ч. М. Джуварлы)

Для получения монокристаллов полупроводниковых соединений используются различные методы: направленная кристаллизация, вытягивание кристаллов из расплава, зонная перекристаллизация, электролитическое осаждение [1].

Перечисленные методы обладают одним существенным недостатком — всегда существует вероятность загрязнения получаемого монокристалла. В методах направленной кристаллизации и зонной перекристаллизации эта вероятность возникает из-за необходимости достижения высоких температур (т. пл. вещества), при которых возможны выделения из кварца.

При вытягивании из расплава и электрохимическом осаждении существует вероятность загрязнения компонентами расплава или электролита.

Эти недостатки устранены в методе химических транспортных реакций (ХТР) [2].

Монокристаллы Cu_xTe получали лишь методом Бриджмена [3] и зонной плавкой [4]. Сведения о получении монокристаллов теллурида меди методом ХТР в литературе весьма ограничены [5]. Недостатком метода ХТР является следующее.

1. Йод загрязняет шейку ампулы, поэтому перед откачкой требуется ампулу прочищать.

2. Чтобы йод не испарялся, необходимо при откачке сильно охлаждать ампулу.

3. После того как ампула подготовлена, ту часть ее, где будет выращиваться монокристалл, необходимо сильно подогревать, чтобы весь йод перешел в сторону поликристалла.

4. В связи с тем, что теллуриды металлов I группы являются соединениями переменного состава, стехиометрический состав полученного монокристалла может отличаться от исходного поликристалла.

Известный способ не дает возможности регулировать получаемый состав.

Целью настоящей работы является получение монокристаллов Cu_xTe (где $1 < x < 2$) заданного состава методом ХТР. Указанный цель обеспечивается тем, что перенос осуществляется транспортером CuBr , концентрация которого C_t (мг/см³) подбирается из соотношения $C_t = 2(3x - 2)$, а выбор температуры зоны источника $T_{\text{ист.}}$ и зоны кристаллизации $T_{\text{кр.}}$ (K) осуществляют по соотношению $T_{\text{ист.}} = 873 + 573(x - 1)$ $T_{\text{кр.}} = 623 + 673(x - 1)$, где x — мольная доля меди в заданном сплаве Cu_xTe .

Пользуясь этими соотношениями подбирали концентрацию переносчика CuBr и температуру горячей и холодной зон ампулы для получения монокристаллов теллуридов меди любого промежуточного состава.

В качестве исходного объекта был взят поликристаллический CuTe, синтезированный из компонентов следующей чистоты: Cu — 99,99% Te — 99,999% ампульным методом в однотемпературной печи с перемешиванием.

Выращивание монокристаллов осуществлялось в двухтемпературной печи, состоящей из кварцевой трубы диаметром 25—35 мм, длиной 400—500 мм, на которой размещены две обмотки, выполненные из никрома диаметром 0,7—1 мм. Регулировка температуры в зонах печи осуществлялась независимо от двух автотрансформаторов, контроль температуры — при помощи двух термопар. В печи предусматривается наличие двух изотермических зон с переходом температуры между ними порядка 370—570 К. Температура в холодной зоне поддерживалась с помощью платина-платинородиевых термопар, показания которых записывались электронным автоматическим потенциометром марки ЭПР-09МЗ. Ампула помещалась в печь таким образом, чтобы навеска исходных компонентов находилась в высокотемпературной зоне, так как теплота реакции и произведенный заранее термодинамический расчет показали, что перенос CuTe в процессе химической транспортной реакции с CuBr происходит согласно принципу Ле-Шателье в направлении $T_2 \rightarrow T_1$, где $T_2 > T_1$ (т. е. реакция идет поглощением тепла).

Исходным веществом во всех процессах являлся монотеллурид меди, который помещается в горячей зоне ампулы. В холодной зоне (зона кристаллизации) получались объемные монокристаллы теллуридов меди, состав которых регулируется температурным режимом и концентрацией переносчика.

С увеличением концентрации переносчика увеличивается мольная доля меди в составе получаемого монокристалла.

Запаянная с одного конца кварцевая ампула (диаметром 10—14 мм и длиной 15—18 см) подвергалась химико-термической обработке: выдерживалась в хромовой смеси 3—4 ч, после промывки дистиллиированной водой кипятили, промывали этиловым спиртом и высушивали в сушильном шкафу при 473 К и, наконец, ампулу подвергали дегазации в вакууме (10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст.) при 773—1073 К.

Таблица 1

Монокристаллы $Cu_x Te$	Концентрация $CuBr$, мг/см ³	Т-ра горячей зоны источника, К	Т-ра зоны кристаллизации, К
CuTe	2,0	873	623
$Cu_{1,33}Te$	4,0	973	753
$Cu_{1,75}Te$	6,2	1083	903
Cu_2Te	8,0	1173	1023

Навеску поликристаллического монотеллурода меди (в количестве 1—1,5 г) измельчали до размера зерна 1—3 мм и вместе с CuBr, концентрацию которого изменяли в пределах 2—8 мг/см³, помещали в ампулу. Затем ампула с веществом откачивалась до 10^{-5} мм рт. ст. и запаивалась. Готовая ампула помещалась в средней части горизонтальной двухзонной трубчатой печи с заданным градиентом температур (см. табл. 1). Продолжительность процесса составляла 200—300 ч.

Нами были получены объемные монокристаллы CuTe размерами $1,5 \times 0,5$ мм³.

С целью получения монокристаллов $Cu_{2-x}Te$ ($0 < x < 1$) изменялся режим переноса.

Экспериментально было найдено (табл. 1), что при соответствующих температурных режимах получению монокристаллов теллуридов меди в ряду CuTe— Cu_2Te соответствует концентрация переносчика CuBr от 2 до 8 мг/см³. В таблице приведены данные режима для получения соответствующих составов монокристаллов.

Для подтверждения полученного состава проведен рентгенофазовый и химический анализы. Их результаты даны в табл. 2.

Таблица 2

Состав	Структура	Периоды решетки, Å	Проводимость	Уд. сопротивл., ом.см	Конц. n , см ⁻³
CuTe	Орторомбическая	$a=4,09$ $b=6,95$ $c=3,15$	p-тип	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{19}$
$Cu_{1,33}Te$	Тетрагональная	$a=3,97$ $c=6,12$	p-тип	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{19}$
$Cu_{1,75}Te$	Гексагональная	$a=8,28$ $c=7,22$	p-тип	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{20}$
Cu_2Te	Гексагональная	$a=4,180$ $c=7,236$	p-тип	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{21}$

Таким образом были выращены монокристаллы теллуридов меди различного состава, характеристика которых приведена в табл. 2.

Литература

- Степин Б. Д., Горштейн И. Г., Блюм Г. З., Курдюмов Г. М., Оглоблина И. Г. Методы получения особо чистых неорганических веществ. — Л.: 1969. 2 Шеффер Г. Химические транспортные реакции. Пер. с нем. З. С. Медведевой и Е. И. Ярембаша. /Под ред. Н. П. Лужной.—М.: Мир, 1964, с. 189. 3. Мусаев А. М., Агаев К. А., Керимов И. Г., Чирағов М. И.—Изв. АН СССР, неорг. материалы, 1972, т. 7, с. 157—158.
- Abdullayev G. B., Aliyarova Z. A., Asadov G. A.—Phys. stat. sol., 1967, 21, No. 2, p. 461—465.
- Азизов Т. Х., Алиева Н. А., Алиев Н. Я., Мустафаев Ф. М., Аббасов А. С.—Докл. АН АзССР, 1980, т. XXXVI, № 1, с. 41—45.

Институт физики АН АзССР

Поступило 29. V 1985

А. С. Аббасов, Т. Х. Эзизов, Н. А. Элијева,
Ж. И. Элијев, Ф. М. Мустафајев

МИС ТЕЛЛУРИДЛЭРИН МОНОКРИСТАЛЛАРЫНЫН КӨЛӘРДИЛМЭСИ

Мәгәләдә илк дәфә оларaq дашиýычы методу илә дашиýычы $CuBr$ истифадә едәрәк мис теллуридләрин — CuTe, $Cu_{1,33}Te$; $Cu_{1,75}Te$; Cu_2Te монокристалларынын алымасы көстәрилмишdir.

A. S. Abbasov, T. Kh. Azizov, N. A. Aliyeva, U. Ya. Aliyev, F. M. Mustafayev

GROWTH OF COPPER TELLURIDE SINGLE CRYSTALS

The article deals with the technology of CuTe, $Cu_{1,33}Te$, $Cu_{1,75}Te$, Cu_2Te single crystal growth by the method of chemical transport reaction.

Я. Х. ШАХВЕРДИЕВ, А. Л. МУСТАФАЕВА, А. А. КУЛИЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ЖИДКОСТЬ
В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ
d—*α*-ПИНЕН—УКСУСНАЯ КИСЛОТА—ВОДА**

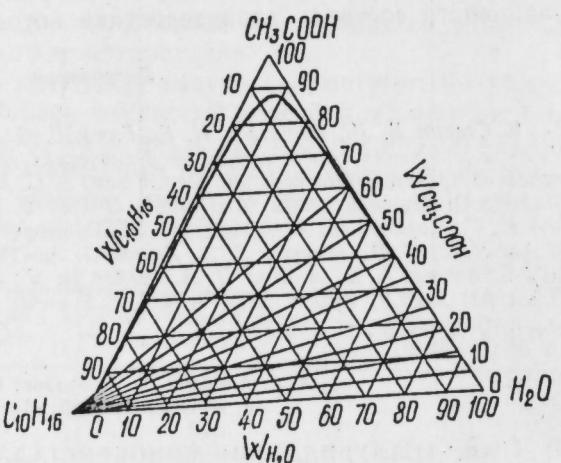
(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР. Т. Н. Шахтахтинским)

В работе [1] отклонения различных физико-химических свойств от аддитивности в бинарной системе *d*—*α*-пинен—уксусная кислота объясняется процессом диссоциации димеров уксусной кислоты в неполярном *d*—*α*-пинене. Однако степень диссоциации димеров кислоты в работе не изучена.

В данной статье приводятся результаты определения константы диссоциации димеров уксусной кислоты в *d*—*α*-пинене. Для этой цели был выбран метод распределения уксусной кислоты между двумя фазами [2], а именно между практически нерастворенными *d*—*α*-пиненом и водой.

Компоненты системы были предварительно очищены по методикам [3—4]. Чтобы учесть взаимную растворимость *d*—*α*-пинена и воды при добавлении в систему третьего гомогенизирующего компонента—уксусной кислоты, нами была изучена кривая расслаивания в трехкомпонентной системе *d*—*α*-пинен—уксусная кислота—вода при 293,15 К. Кривая расслаивания данной системы приведена на рис. 1.

Рис. 1. Диаграмма трехкомпонентной системы *d*—*α*-пинен—уксусная кислота—вода



Как видно из рисунка добавление даже значительных количеств уксусной кислоты в двухфазную систему *d*—*α*-пинен—вода не вызывает заметного увеличения их взаимной растворимости. Следовательно, присутствие незначительных количеств воды в пиненовом слое (менее 0,1%) не должно сказаться на равновесии между мономерными и димерными молекулами уксусной кислоты в *d*—*α*-пинене, что делает целесообразным выбор метода распределения для определения константы диссоциации димеров уксусной кислоты в *d*—*α*-пинене.

Распределение уксусной кислоты между *d*—*α*-пиненом и водой изучалось при 293,15 К. Концентрация уксусной кислоты в обеих фазах определялась титрованием щелочью. Содержание уксусной кислоты в водной фазе также определялось по показателю преломления водного слоя из калибровочного графика зависимости показателя преломления водных растворов уксусной кислоты от состава. Расхождение значений концентраций уксусной кислоты не превышало 1 вес. %.

Вследствие незначительного содержания уксусной кислоты в равновесном пиненовом слое (см. рис. 1) и очень малого содержания воды в нем, пиненовый слой можно рассматривать как двухкомпонентный.

Соединительные линии подчиняются правилу Тарасенкова, а составы равновесных фаз хорошо описываются уравнением Бекмана [5]

$$x = a + b \frac{y}{y}, \quad (1)$$

где x — вес. % воды в водной фазе,

y — вес. % пинена в равновесном пиненовом слое.

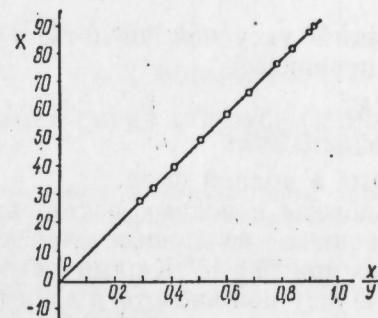


Рис. 2. График зависимости $x = f\left(\frac{y}{x}\right)$ где x — вес. % воды в слое, богатом водой, y — вес. % пинена в равновесно пиненовом слое

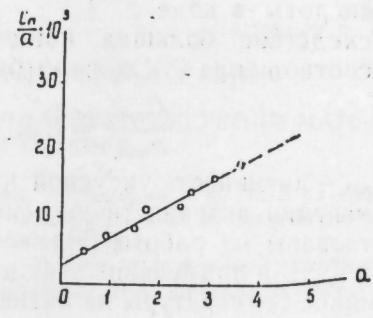


Рис. 3. График зависимости $\frac{C_{\text{пин}}}{a_{\text{вод}}} = f(a_{\text{вод}})$

Методом наименьших квадратов найдены константы этого уравнения, которые соответственно равны $a = -1,403$, $b = 101,39$.

Точка складки P на бинодальной кривой найдена графическим методом и иметь следующие координаты: $W_{C_{10}H_{16}} = 45,5\%$, $W_{CH_3COOH} = 53,7\%$ и $W_{H_2O} = 0,8\%$. Так как в точке складки составы равновесных фаз тождественны, то приняв $x = 0,8$, а $y = 45,5$ ($\frac{x}{y} = 0,018$)

видно, что точка складки ложится на прямую $x = f\left(\frac{y}{x}\right)$, подтверждая правильность ее координат.

Если принять, что в пиненовом слое имеет место диссоциация димеров уксусной кислоты



определен константу диссоциации димеров кислоты как

$$K_{\text{дис.}} = \frac{(C'_{\text{дим}})}{C'_{\text{дим}}}, \quad (2)$$

где $C'_{\text{дим}}$ и $C'_{\text{дим}}$ — соответственно концентрации мономерных и димерных молекул уксусной кислоты в d - α -пинене;

Известно [2], что для определения константы диссоциации димеров уксусной кислоты между водой и неполярным органическим растворителем (например пиненом) можно пользоваться соотношением

$$\frac{C_{\text{дим}}}{C_{\text{вод.}}} = K_{\text{рас.}} + \frac{2K_{\text{рас.}}^2}{K_{\text{дис.}}} \cdot C_{\text{вод.}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{дим}} = C'_{\text{дим}} + 2C'_{\text{дим}}$, $K_{\text{рас.}} = \frac{C'_{\text{дим}}}{C_{\text{вод.}}}$, $C_{\text{вод.}}$ — концентрация мономерных

молекул уксусной кислоты в водной фазе. Учет диссоциации уксусной кислоты в воде не меняет общей картины, поэтому можно принять, что $C_{\text{вод.}} = C'_{\text{вод.}}$; $C_{\text{вод.}}$ — аналитическая концентрация уксусной кислоты в воде.

Вследствие больших концентраций уксусной кислоты в водной фазе соотношение (3) должно быть переписано

$$\frac{C_{\text{дим.}}}{a_{\text{вод.}}} = K_{\text{рас.}} + \frac{2K_{\text{рас.}}^3}{K_{\text{дис.}}} \cdot a_{\text{вод.}}, \quad (4)$$

где $a_{\text{вод.}}$ — активность уксусной кислоты в водной фазе.

Значения активности уксусной кислоты в водных растворах были заимствованы из работы [5], пересчитанные из данных Хансена для 298, 15 К. Для применения этих данных при 293, 15° К нами было оценено влияние температуры на активность уксусной кислоты в водных растворах. Оценка производилась по значениям парциальных теплот смешения уксусной кислоты, найденных из графика зависимости интегральной теплоты смешения от состава [6].

Нами приведены активности уксусной кислоты для двух концентраций при 298,15 и 293,15°К.

$$C_{\text{вод.}} = 2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}, a_{\text{вод.}}^{298} = 1,76 \text{ и } a_{\text{вод.}}^{293} = 1,765.$$

$$C_{\text{вод.}} = 4 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}, a_{\text{вод.}}^{298} = 3,13 \text{ и } a_{\text{вод.}}^{293} = 3,12.$$

Таким образом использование активностей уксусной кислоты при 298 К для нашего случая практически не отражается на полученных результатах.

На рис. 3 представлена зависимость $\frac{C_{\text{дим.}}}{a_{\text{вод.}}} = f(a_{\text{вод.}})$. Данные удовлетворительно ложатся на прямую, вплоть до концентрации $C_{\text{дим.}} = 0,0643 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$. Методом наименьших квадратов найдены константы уравнения (4) $a = 3,011 \cdot 10^{-3}$ и $b = 4,182 \cdot 10^{-3}$, откуда $K_{\text{рас.}} = 3,01 \cdot 10^{-3}$, а $K_{\text{дис.}} = 4,33 \cdot 10^{-3}$ ($K_{\text{дим.}} = 230,9$).

Расчет показывает, что в бинарной системе d - α -пинен — уксусная кислота даже в разбавленных растворах (напр., $N_{\text{дим.}} = 0,950$)

степень диссоциации димеров уксусной кислоты не превышает 5%. Следовательно, отклонения физико-химических свойств бинарной системы d - α -пинен — уксусная кислота от аддитивности, в частности, оптической активности, вязкости и диэлектрической проницаемости не могут быть объяснены только процессом диссоциации димеров уксусной кислоты, но возможно, и смещением равновесия между циклическими и линейными димерами уксусной кислоты по мере добавления d - α -пинена к уксусной кислоте.

Литература

- Саттар-заде И. С., Шахвердиев Я. Х., Гасanova А. Л. Тез. докл. пятого совещания: Физико-химический анализ жидкых систем. — Каунас. 1973, с. 13. 2. Мельвин-Хьюз Э. А. — Физическая химия, кн. II. Изд. ИЛМ, 1962, с. 937. 3. Бардышев Н. Н., Донцов Э. П., Жлобо Н. К., Гусаков В. Н. — Изв. АН БССР, 1964, № 4, с. 72—76.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. — М.: Иностр. лит., 1958. 5. Френсис А. Равновесие жидкость — жидкость. — М.: Химия, 1969. 6. Комаров Е. В. В сб. Химия и термодинамика растворов. — Изд. ЛГУ, вып. 2. 1968, с. 87. 7. Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. — Л., 1981.

АГУ им. С. М. Кирова

Поступило 4. V 1984

Ж. Х. Шахвердиев, А. Л. Мустафаева, Э. А. Гулиев

d - α -ПИНЕН-СИРКЭ ТУРШУСУ-СУ УЧКОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМДЭ МАЈЕ-МАЈЕ ТАРАЗЛЫГЫНЫН ТӘДДИГИ

Учкомпонентли d - α -пинен-сиркэ туршусу-су системинин 293, 15°К-дэ бинондал айрысін еңгілімшишdir. Мұғжән еңгілімшишdir ки, таразлығда олан фазаларын тәркибләри Бекман тәннилијина, кодлар исе Тарасенко гајдасына табеди.

Сиркэ туршусунун d - α -пинен-су фазалары арасында пајланма іютичеләринә әсасен онун пајланма әмсалы вә сиркэ туршусу димерләринин d - α -пиненде диссоциация сабити тө'жин еңгілімшишdir.

Ya. Kh. Shakhverdiyev, A. L. Mustafayeva, A. A. Kulyev

RESEARCH OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM IN THREE COMPONENT SYSTEM d - α -PINEN — VINEGAR ACID — WATER

The curve of exfoliation three component system d - α -pinen — vinegar acid — water is learned. The compositions of equilibrium phases are determined. Connective curves depend on the rule of Tarasenkov and compositions of equilibrium phases well are described with equation of Bekman. The coefficient of distribution of vinegar acid and constant of disintegration of double molecule vinegar acid in nonpolar pinen are founded from data of distribution of vinegar acid between d - α -pinen and water.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЯСЫНЫН МЭРҮЗЭЛЭРИ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОП ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9

1986

УДК 541.183+542.505

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Б. ДАДАШЕВ, С. М. МАМЕДОВА, Д. Б. ТАГИЕВ, чл.-корр. З. Г. ЗУЛЬФУГАРОВ
СВЯЗЬ МЕЖДУ АКТИВНОСТЬЮ И КИСЛОТНОСТЬЮ ЦЕОЛИТОВ
ТИПА $\text{H}_n\text{Na}_{m-n}$ У ФОЖАЗИТА В РЕАКЦИИ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

В настоящее время цеолиты и их модифицированные формы как катализаторы широко применяются в окислительных каталитических превращениях углеводородов [1—4]. В зависимости от природы катиона в составе цеолита типа у выход продуктов каталитического превращения алкилциклических углеводородов существенно изменяется [1, 2].

Однако влияние модификации цеолита ионным обменом с различными катионами на его кислотность и активность при окислительном каталитическом превращении алкилциклических углеводородов изучено недостаточно.

Цель настоящей работы — изучение влияния обменного катиона в цеолите на кислотность и установление корреляции между каталитическими и кислотными свойствами катализаторов, полученных на основе декатионированных форм цеолита У.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов использовали декатионирование формы цеолита типа у следующего состава: $\text{Na}_{75}\text{H}_{25}\text{U}$; $\text{Na}_{25}\text{H}_{75}\text{U}$; $\text{Na}_5\text{H}_{95}\text{U}$.

Для выяснения влияния изменения кислотности цеолита У при его модифицировании ионным обменом на последующую каталитическую активность изучали, с одной стороны, кислотность, а с другой — каталитическую активность этих образцов в реакции превращения этилциклогексана в токе воздуха.

Методика приготовления образцов катализатора и условия проведения реакций превращения этилциклогексана углеводородов были описаны в работе [2].

Определение спектра кислотных центров на поверхности катализаторов проводили методом высокотемпературной адсорбции аммиака [5, 6]. По этой методике были определены количества NN_3 (ммоль/г), соответствующие по принятой нами условной классификации концентрациям различных по силе кислотных центров: средних (300°C), сильных (400°C) и очень сильных (500°C).

ОБСУЖДЕНИЕ

Этилциклогексан на декатионированных формах цеолита типа У в токе воздуха подвергается различным каталитическим превращениям, в результате которых образуются ароматические углеводороды, в част-

ности, бензол, толуол, ксиолы, а также незначительные количества этилбензола и псевдокумола.

Результаты исследования влияния степени декатионирования цеолитов на превращение этилциклогексана и кислотность образцов НУ со степенями обмена от 25% до 95% представлены в табл. 1 и 2. Из данных табл. 1 видно, что с уменьшением количества остаточного натрия в цеолите выход ксиолов и общая конверсия этилциклогексана в ароматические углеводороды увеличивается.

Таблица 1

Превращение этилциклогексана на декатионированных цеолитах типа У
(Условия опыта: об. ск. — 1 ч⁻¹, соотв. воздуха к ЭЦГ 5:1, раз. фр. 1×5 мм,
продолжительность опыта — 1 ч, при $T = 400^\circ\text{C}$)

Катализаторы	Конверсия, вес. %	Выход ароматич. уг-дов, вес. %		Избирательность вес. %	
		об. ароматика	ксиолы	по об. аромат.	по ксиолам
$\text{Na}_{75}\text{H}_{25}\text{U}$	61,1	51,1	22,6	83,6	35,9
$\text{Na}_{25}\text{H}_{75}\text{U}$	90,3	74,8	47,0	82,8	52,0
$\text{Na}_5\text{H}_{95}\text{U}$	97,8	86,8	54,7	88,7	55,9

Таблица 2

Кислотность (ммоль/г) декатионированных цеолитных катализаторов при разных температурах

Катализаторы	300 °C	400 °C	500 °C
$\text{Na}_{75}\text{H}_{25}\text{U}$	0,18	0,04	0,05
$\text{Na}_{25}\text{H}_{75}\text{U}$	0,223	0,08	0,05
$\text{Na}_5\text{H}_{95}\text{U}$	0,287	0,09	0,06

Отличия в активности катализаторов с различной степенью декатионирования можно объяснить изменением силы и концентрации их кислотных центров.

Из табл. 2 видно, что обмен большей части катионов натрия на водород (75%) приводит почти к двухкратному увеличению числа сильных кислотных центров, одновременно при этом и активность резко возрастает, а дальнейшее увеличение степени обмена катионов натрия на водород (до 95,0%) приводит к незначительному увеличению как кислотности, так и активности катализаторов в реакции превращения этилциклогексана.

Следовательно, сопоставление спектра кислотности с активностью декатионированных катализаторов, показывает, что в реакции окислительного превращения этилциклогексана основную роль играют сильные кислотные центры.

Литература

1. Mochida T. Jitsumatsu et al. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, 2595.
2. Миначев Х. М., Тагиев Д. Б. — Изв. АН ССР, серия хим., 1978, 490.
3. Миначев Х. М., Тагиев Д. Б., Харламов В. В. — Изв. АН ССР, серия хим., 1977, 1931.
4. Тагиев Д. Б., Дадашев Н. Б., Зульфугаров З. Г., Миначев Х. М. — ДАН ССР, 1980, т. 252, № 4, 896.
5. Дадашев Б. А., Агаева С. Б., Мамедова С. М. — Азерб. хим. ж., 1981, № 5, 1100—4

Ә. З. Ә. Егизаров Ю. Г., Исеев Б. И., Сабчиц М. Ф., Пожанова Л. Л., Радкевич С. Е. —
Нефтехимия, 1977, т. XVII, № 6.

Институт неорганической и физической химии АН АзССР

Поступило 1. III. 1985

Н. Б. Дадашов, С. М. Мамедова, Д. Б. Тагиев, З. Г. Зулфугаров

ТИП СЕОЛИТИН ТУРШУЛУГУ ИЛЭ ЕТИЛСИКЛОХЕКСАНЫН
ОКСИДЛЭШДИРИЧИ ЧЕВРИЛМЭ РЕАКСИЯСЫНДАКЫ АКТИВЛИЖИ
АРАСЫНДА ЭЛАГЭНИН ТЭДГИГИ

Мэглэдэ мухтэлиф дэрчэдэ декатионлашдырылмыш тип сеолитин этилсиклохексанын оксидлэшдирнич чеврилмэ реаксијасындакы активлижи илэ туршулугу арасында олан элагэ тэдгиг едилшишдир. Ыэмийн реаксијада эсас ролу катализаторларын күчлү турш мэркээлэри ојнајыр.

N. B. Dadashov, S. M. Mamedova, D. B. Tagiev, Z. G. Zulfugarov

RELATION BETWEEN ACTIVITY AND ACIDITY OF ZEOLITES OF
 H_nNa_m Y-TYPE FAUJASITE IN ETHYL CYCLOHEXANE
OXIDATIVE CONVERSION

To elucidate the effect of Y-type zeolite acidity changes during its deactivation on subsequent catalytic activity, both the acidity and catalytic activity of the samples in ethyl cyclohexane oxidative conversion are studied.

The comparison of the deactivated zeolite-containing catalysts acidity spectra with their catalytic activity shows that the strong acid sites play the main role in this reaction.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МЭРҮЗЭЛЭРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9

1986

УДК 547.535.1+547.569.2:542.943:541.127:66.094.382

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. ҚАШКАЛ, О. Т. ҚАСАНҚИНА

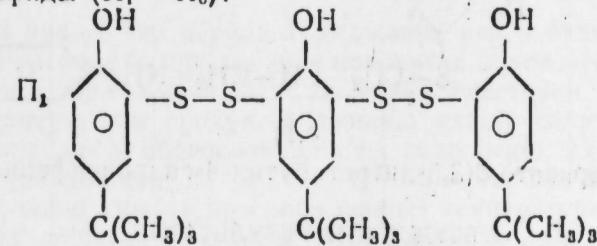
ТОРМОЖЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА
ПОЛИФЕНОЛ- И АМИНОФЕНОЛСУЛЬФИДАМИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Т. Н. Шахтахтинским)

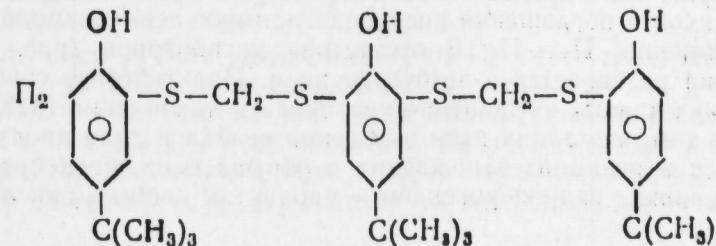
Автоокисление кумола — типичный пример процесса окисления алкилароматических углеводородов, в которых окислительным превращением подвергается реакционно-способная C—H-связь. Основным продуктом окисления кумола является гидропероксид, термический распад которого на свободные радикалы обеспечивает автокатализическое развитие реакции при температурах $>100^{\circ}\text{C}$ [1]. Для стабилизации окисляющихся веществ такого типа, наряду с антирадикальной активностью большое значение приобретает способность используемого антиоксиданта разлагать гидропероксид без образования свободных радикалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

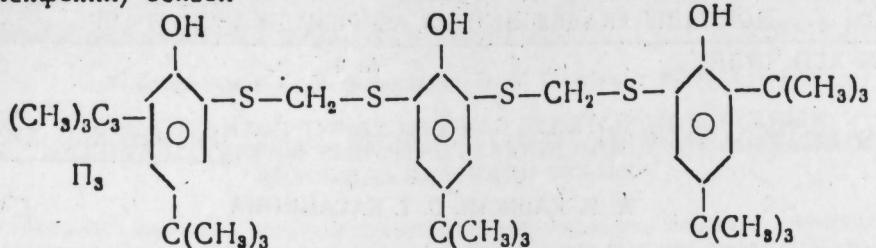
Окисление кумола в смеси с хлорбензолом (1:1) проводили при 110°C в окислительной ячейке барботажного типа в токе кислорода (1,6 л/ч) и реакционном сосуде, соединенном с газометрической установкой при постоянном давлении $p=1$ ата. Развитие процесса окисления происходит по накоплению гидропероксидов и поглощению кислорода. Скорость образования гидропероксидов была одинакова в сосудах обоих типов. В качестве объектов использованы следующие полифенол- и аминофенолсульфиды (Π_1 — Π_6).



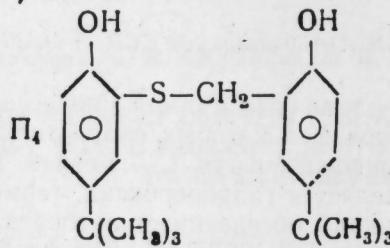
4-трет. бутил-1-гидрокси-2,6-ди(5-трет. бутил-2-гидроксифенил ди-сульфид) бензол



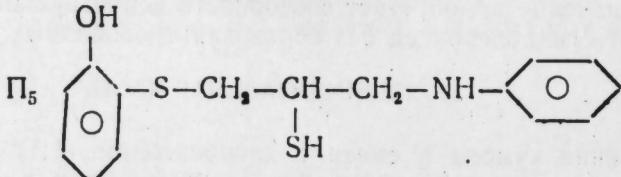
4-трет. бутил-1-гидрокси-2,6-дитиометилентио-(5-трет. бутил-2-гидроксифенил) бензол



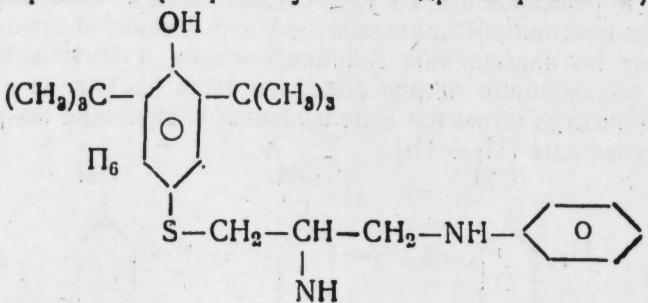
4-трет. бутил-1-гидрокси-2,6-дитиометилентио-(5,3-ди-трет. бутил-2-гидроксифенил) бензол



5-трет. бутил-2-гидроксифенил-(5-трет. бутил-2-гидроксибензил) сульфид



1 анилино-2-меркапто-3-(5-трет. бутил-2-гидроксифенилтио) пропан



1 анилино-2-меркапто-3(3,5-дитрет. бутил-4-гидроксифенилтио) пропан

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые накопления гидропероксидов и поглощения кислорода при окислении кумола с добавками соединений Pi_1 — Pi_6 . В отсутствии ингибиторов (рис. 1) процесс окисления развивается с автоускорением. Практическое совпадение кинетических кривых поглощения кислорода и накопления ГПК свидетельствует о том, что длина цепи окисления велика и доля продуктов, образующихся в реакциях зарождения и обрыва цепи, преионебрежимо мала по сравнению с гидропероксидом — продуктом цепного окисления.

Небольшие добавки соединений Pi_1 — Pi_6 сильно тормозят образование кумолгидропероксида. Сопоставление кинетических кривых накопления ГПК при одинаковых концентрациях Pi_1 — Pi_6 и ионола (рис. 1) показывает, что все исследуемые присадки в большей степени

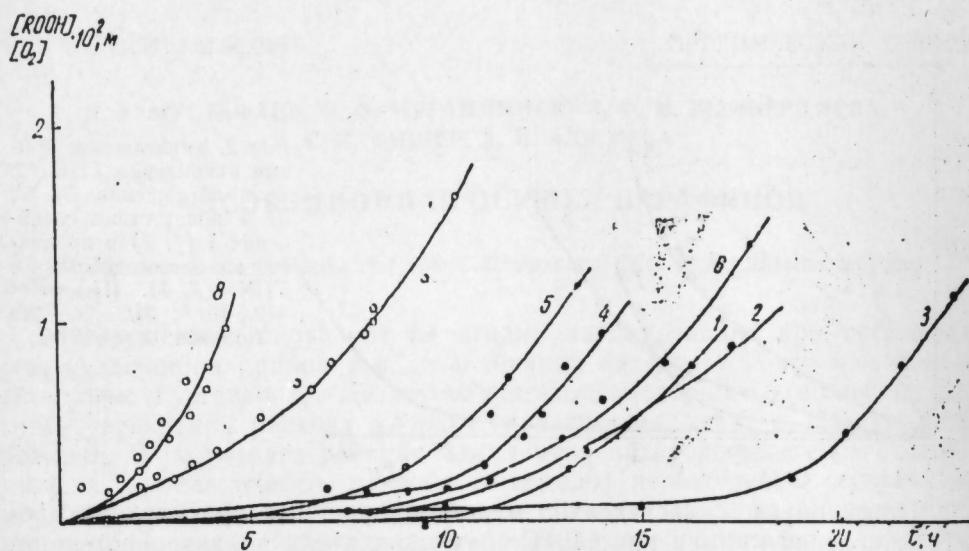


Рис. 1. Кинетические кривые накопления ГПК в присутствии соединений Pi_1 — Pi_6 : 1 — Pi_1 ; 2 — Pi_2 ; 3 — Pi_3 ; 4 — Pi_4 ; 5 — Pi_5 ; 6 — Pi_6 ; 7 — ионол; 8 — без добавок; $t = 110^\circ\text{C}$. Концентрация добавленных ингибиторов $2,5 \cdot 10^{-3}$ М; накопления ГПК; О — поглощение

задерживают накопление гидропероксида, чем ионол. Наибольший период торможения дает соединение Pi_3 , содержащее 3 экранированных фенольных фрагмента и 4 атома серы. Соединения Pi_1 и Pi_2 с неэкранированными фенольными группами и соединения Pi_4 — Pi_6 , содержащие меньшее количество атомов серы, являются менее сильными ингибиторами, чем Pi_3 .

Из рис. 2 видно, что период торможения как в накоплении, так и в поглощении кислорода при добавке продуктов более, чем в 2 раза превосходит период торможения, обусловленный действием исходного соединения. В присутствии продуктов разница между количеством поглощенного кислорода и образовавшегося гидропероксида существенно больше, чем при добавке Pi_1 (ср. кр. 1, 2, 3 и 4). Это означает, что в условиях окисления кумола при повышенных температурах в отсутствие инициирующих добавок, продукты, образующиеся при взаимодействии полифенолсульфида с ГПК, обладают большой антирадикальной активностью и являются более эффективными катализаторами разложения гидропероксида, чем исходный ингибитор.

При окислении кумола зависимость τ от Pi_1 имеет тенденцию к застыванию при увеличении концентрации антиоксиданта. Очевидно, при повышенных температурах происходит гомолитическое расщепление связей S—S-молекулы Pi_1 , в результате которого разрушается ингибитор и происходит зарождение новых цепей окисления. Известно, что дисульфиды, способные к радикальному расщеплению, могут служить

ициаторами полимеризации подобно перекиси бензолла [5]. Разрушение структуры П₁, приводящее к уменьшению антиокислительного действия как разложителя ГПК, возможно, происходит также в реакциях радикального замещения с участием дисульфидных связей.

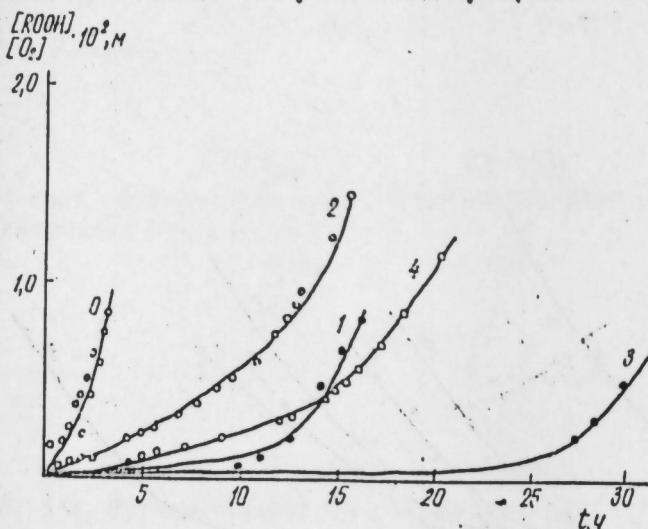


Рис. 2. Кинетические кривые накопления ГПК (2, 4) и поглощения O_2 (1, 3) в присутствии соединения I (1, 2) и продуктов его взаимодействия с ГПК (3, 4). $[P_1]_0 = P = 2,5 \cdot 10^{-6}$; M ; O — без добавок; $t = 110^\circ C$

Таким образом, исследовано влияние изученных присадок на процесс окисления кумола при $110^\circ C$. Антиокислительная активность присадок возрастает с увеличением числа фенольных фрагментов, количества атомов серы в молекуле.

Проведен кинетический анализ изменения концентрации гидропероксида и поглощения кислорода при окислении кумола в присутствии присадок.

Литература

1. Эмануэль И. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М., 1965.
2. Ахундова М. М., Фарзалиев В. М., Соляников В. М., Денисов Е. Т. — Изв. АН СССР, 1980, № 12, с. 2711.
3. Кашикай А. М., Фарзалиев В. М., Кулиев Ф. А., Касаикина О. Т., Гагарина А. Б. — Нефтехимия, 1982, т. 22, № 1, с. 86.
4. Алиев А. С., Фарзалиев В. М., Абдуллаева Ф. А., Денисов Е. Т. — Нефтехимия, 1975, т. 15, № 6, с. 830.
5. Сигеру О. Химия органических соединений серы. — М., 1975.

АЗИНЕФТЕХИМ

А. М. Гашгай, О. Т. Касаикина

Поступило 29. II. 1984

ПОЛИФЕНОЛСУЛФИД ВАСИТАСИЛЭ ТОРМОЗЛАНЫШ ОЛАН КҮМОЛУН ОКСИДЛӘШМӘСИНӘ КУМИЛЬДИРОПЕРОКСИД ӘЛАВӘСИННИН ТӘ'СИРИ

Фенолсулфидләр юксек активлик көстәрәрәк еөрбәт радикалларла олжугу күмілдирикендерләрдә реаксија кирмәја габилдирләр. Бу чүр бирлешмәләрин һидропероксид наситасиля реаксија мәңсүлүлары башланып (илкин) маддәләрә инебәтен дағы еффекттә антиоксидләшириклирләр.

А. М. Kashkay, O. T. Kasaikina

INHIBITION OF THE CUMENE OXIDATION PROCESS BY POLYPHENOL- AND AMINOPHENOL-SULFIDES

Autoxidation of cumene is a typical example of alkyl aromatic hydrocarbon oxidation process whereby reactive C—H bond undergoes oxidation transmutation. The main product of cumene oxidation is hydroperoxide thermal dissociation of which to free radicals provides autocatalytic development of reaction at temperatures $> 100^\circ C$.

И. А. МУСТАФАЕВ, Ф. Ф. МУГАНЛИНСКИЙ, Ф. М. ШАХВЕРДИЕВА,
С. И. ФИШЕР, А. И. АДЖИЕВА

АДСОРБЦИОННАЯ ОСУШКА ПАРАФИНОВ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Т. Н. Шахтахтинским)

Неосушенные парафины на стадии алкилирования при производстве сульфанола приводят к дезактивации катализаторного комплекса (комплекс Густавсона). Дезактивация катализаторного комплекса, помимо увеличения расхода хлористого алюминия, ведет к затягиванию реакции. В результате реакция алкилирования продолжается в отстойнике, а выделяющийся хлористый водород перемешивает систему и ухудшает отстой легкосульфируемых. Дезактивация катализаторного комплекса приводит также к снижению его способности ассимилировать легкосульфируемые соединения. Отработанность катализаторного комплекса, по-видимому, также способствует образованию диалкилпроизводных бензола. Известно, что при сульфировании диалкилбензолов и последующей нейтрализации диалкилсульфокислот образуются соли, присутствующие в сульфоноле и ухудшающие его моющие свойства.

Отсюда вытекает необходимость осушки парафинов, поступающих на стадию хлорирования. На основании литературных данных [1—6] по адсорбционной сушке углеводородов нами был выбран ряд твердых адсорбентов в качестве осушителей: окись алюминия, активная ГОСТ 8136-76, силикагель марки ШСМ, ГОСТ 3956-54, цеолит марок NaA и NaX.

Влажность исходных парафинов определялась по ГОСТ 8287-57 [7].

Для исследования брались образцы додекана с содержанием влаги от 0,0036 до 0,029%.

В каждую колбу вносили по 1 г взвешенного адсорбента (окись алюминия, силикагель, цеолиты NaA и NaX). Колбы закрывали пробками и встряхивали 0,5 ч. Затем содержимое каждой колбы отфильтровывали и определяли остаточную влажность. Рассчитывали адсорбцию a для каждой концентрации влаги по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C)}{m} v \text{ моль/г.}$$

где C_0 — концентрация исходного раствора;

C — концентрация вещества, оставшегося неадсорбированным;

m — навеска адсорбента, г;

v — объем исследуемого раствора.

При осушке додекана в приведенных условиях наибольшей адсорбционной емкостью обладают цеолит марки NaA и силикагель. Практически окись алюминия, цеолит марки NaX при низких концентрациях воды в исходном парафине оказались не эффективными адсорбентами. Так, при содержании воды в исходном *n*-додекане $1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/г (0,0036 вес. %) окись алюминия и цеолит NaX после осушки снизили содержание воды лишь до $1,49 \cdot 10^{-6}$ и $1,4 \cdot 10^{-6}$ моль/г соответственно. Практически содержание воды не изменилось. Удельная адсорбция при этом для окиси алюминия составила $0,1 \cdot 10^{-5}$ моль/г, а для цеолита — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/г. В тех же условиях осушки и при той же исходной влажности додекана остаточная влажность при использовании в качестве адсорбентов силикагеля и цеолита NaA составила соответственно $1,4 \cdot 10^{-6}$ и $0,9 \times 10^{-6}$ моль/г. Удельная адсорбция — намного выше и соответственно равна $4 \cdot 10^{-5}$ и $6 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Однако при больших концентрациях воды в додекане, например, $5,69 \cdot 10^{-6}$ моль/г (0,0116 вес. %) адсорбционные емкости исследуемых адсорбентов примерно одинаковы, хотя и возрастают соответственно в ряду окись алюминия, цеолит NaX, силикагель, цеолит от $27,6 \cdot 10^{-5}$ до $36,6 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Таким образом, лучшие результаты по осушке додекана получены на цеолите NaA, который даже в области малых концентраций влаги адсорбирует ее в значительных количествах.

Это указывает на перспективность использования цеолитов для осушки парафинов, содержащих воду в небольшом количестве.

Нами были отобраны пробы парафиновых углеводородов, идущих на хлорирование без предварительной осушки и определена исходная влажность по приведенной методике. Она составляла в среднем 0,006% — $3,3 \cdot 10^{-6}$ моль/г, т. е. была достаточно низкой и потому цеолит NaA может быть предложен как наиболее эффективный адсорбент при осушке парафиновых углеводородов.

Однако при выборе адсорбента для осушки углеводородов немаловажное значение имеет сохранение адсорбционной способности при высоких температурах. Из литературных источников известно, что при $100 - 200^\circ\text{C}$ адсорбционная способность силикагелей и окиси алюминия при осушке газов практически равна нулю. В то же время для цеолитов адсорбционная способность при осушке газов сохраняется. При 100°C и давлении 1,3 Па адсорбционная способность цеолитов достигает $15 - 16 \text{ г}/100 \text{ г}$, даже при 200°C она еще значительна — $4 \text{ г}/100 \text{ г}$.

Возможность осуществления осушки при высоких температурах очень важна, поскольку парафины предварительно нагреваются до 80°C и далее поступают в хлоратор.

Далее, поскольку адсорбционная способность цеолитов мало меняется с повышением температуры, тепло, выделяющееся в процессе поглощения паров воды, не оказывает значительного влияния на активность сорбента. Поэтому процесс осушки можно вести в адиабатических условиях. Кроме того, появляется возможность сократить время охлаждения адсорбента после его регенерации, в результате чего рабочий цикл осушающей установки сокращается и, следовательно, увеличивается ее производительность.

В связи с этим, представляло интерес провести процесс осушки парафиновых углеводородов при повышенных температурах и сравнить адсорбционную способность выбранного адсорбента цеолита при разных температурах.

В таблице представлены данные по осушке додекана различной степени влажности при 20 и 60°C . Из данных таблицы видно, что температура практически не оказывает влияния на адсорбционную способность цеолита NaA при осушке додекана.

Адсорбция воды цеолитами NaA при различной температуре

Исходная влажность вес. % моль/мл, 10^{-6}	T-ра, $^\circ\text{C}$			
	20		60	
	Влажность после осушки 10^{-6}	Уд. адсорб- ция, 10^{-6}	Влажность после осушки 10^{-6}	Уд. адсорбция 10^{-6}
0,0036	1,5	1,07	8,6	1,12
0,0071	2,96	1,22	24,4	1,4
0,0116	5,69	1,8	80,0	1,9

Большое влияние на адсорбционную способность цеолита NaA оказывает размер его частиц. Так, при исходной влажности $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/г додекана удельная адсорбция цеолита NaA в виде гранул составила $10 \cdot 10^{-5}$ моль/г для фракции цеолита NaA. Удельная адсорбция возросла до $60,25 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Литература

1. Коуль А. Л., Ризенфельд Ф. С. Очистка газов. — М.: Гостопиздат, 1962.
2. Amero R. C., Moore J. W., Cappell R. C. — Chem. Eng. Progr., 1949, 43 (7), 349. 3. Chem. Eng. Handbook/Ed. J. M. Perry, 3d ed., M. Graw-Hill Book Company Inc. — New York, 1950, p. 880, 910. 4. Aluminum Company of America "Activated and Catalytic Aluminas", June 29, 1956.
5. Davison Chemical Company. Tech. Bull., No 201, "Dehydration of Air and Gas with Davison Silica Gel". 6. Linde Company "Publications on Molecular Sieves" Form 9691 — D April, 1958, Form F — 1026. 7. ГОСТ 8287-57, Нефтепродукты, методы испытаний, ч. 2. 8. Абаев Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. — М.: Высшая школа, 1973.

АЗИИНЕФТЕХИМ

Поступило 7. III 1984

И. А. Мустафаев, Ф. Ф. Муганлиевски, Ф. М. Шаһвердијева,
С. И. Фишер, А. И. Ачијева

ПАРАФИНЛЭРИН АДСОРБСИЈА ЈОЛУ ИЛЭ ГУРУДУЛМАСЫ

Мэгала сулфаниолун истиесали заманы хлорашдырма мэрхәләсине верилэн парафин карбоидрокенләри гурдулмасына һәсә олунмушшур. Гурдуучу мадда кими актив алуминум оксиди, ШСМ маркалы силикагель, N аA вә N аX маркалы сеолит бәрк адсорбентләр ән истифадә олунмушшур.

Мэгәләдә гејд едилир ки, додеканын гурдулмасы заманы N аA сеолити вә силикагель ән өңүк адсорбсија һәчмиә маликдир. Көтүрүлмүш парафин карбоидрокенләрни дә суужи концентрасијасы аз олдуғда алуминум оксиди вә N аX маркалы сеолит практики олараг еффект вермир. N аA сеолити рүтубәт аз олан саһәдә адсорбсија едилир. Додеканын гурдулмасы просеси заманы температур практики олараг N аA сеолитинин адсорбсија етмәк габилийјетинә тә'сир көстәрмір. Енни заманда тәчрүбә көстәрір ки, N аA сеолитинин адсорбсија етмәк габилийјетинә онларын һиссәләринин өлчүләрін тә'сир едири.

ADSORPTIVE DRYING OF PARAFFINS

At the stage of alkylation during the production of sulfanol unctred paraffin hydrocarbons deactivate Gustavson complex. The present article deals with drying paraffin hydrocarbons which are brought in at the chlorination stage during sulfanol production. The following solid adsorbents are studied as driers: activated aluminum oxide, silicagel of CM type, zeolite NaA and NaX. The adsorption Isotherms of water by the investigated adsorbents were drawn. The isotherm results show that in case of drying didecane zeolite NaA and silicagel possess the maximum adsorptive-capacity. Practically aluminum oxide and zeolite NaX at low concentrations of water in the initial paraffins appear to be ineffective adsorbents. Even at the low concentrations of water-vapour zeolite NaA absorbs it in high quantity. It is shown that temperature practically does not have any effect on the adsorption capability of zeolite NaA during the drying of didecane. At the same time investigations show that the dimension of particles has a great effect on the adsorption capability of zeolite NaA.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9

1986

УДК 543.226+543.842/3+546.4+547.584

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

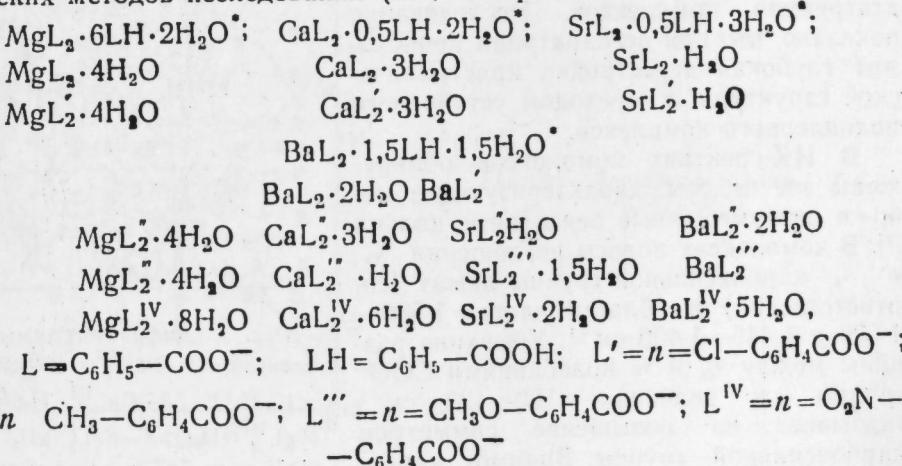
В. Р. ЧЕРКЕЗОВА, Ф. И. МУСАЕВ, З. Ш. КАРАЕВ, чл.-корр. Х. С. МАМЕДОВ

КОМПЛЕКСЫ БЕНЗОИНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПАРА-ПРОИЗВОДНЫХ С S²-МЕТАЛЛАМИ

Карбоксилаты щелочно-земельных металлов в литературе изучены недостаточно. Получены формиаты [1] и оксалаты [2] магния, кальция, бария, изучено их термическое разложение. Из ароматических рядов исследованы лишь *n*-аминобензоаты и оксибензоаты стронция [3] и бария [4], определены их кристаллические структуры. Изучены также сукцинаты указанных элементов [5], проведены их рентгенофазовое и термогравиметрическое исследования.

Цель настоящей работы—получение комплексов бензойной кислоты и ее *n*-производных (как можно с большим набором *n*-заместителей) с S²-элементами и систематическое изучение некоторых физико-химических свойств этих соединений.

Для получения комплексов использована обменная реакция в водной среде между нитратом или хлоридом металла и натриевой солью соответствующих кислот, а последняя получалась путем взаимодействия используемой в данном случае кислоты с гидрокарбонатом натрия при 35—40 °C, pH раствора должен быть 5—6. Приведены составы синтезированных комплексов, которые были установлены методами элементного анализа [6] и термогравиметрии с сочетанием других физико-химических методов исследования (ИК-спектроскопия и рентгенография):



Через несколько дней после сливания растворов солей выпадают бесцветные кристаллические продукты, обладающие различным гидратным составом. При переходе от магния к барнию чувствуется тенденция к уменьшению количества кристаллизационных молей воды. Видимо, с увеличением ионного радиуса центральных атомов карбоксилатные группы кислотных анионов приобретают возможность проявлять полидентатную структурную функцию, иными словами центральные атомы не особенно нуждаются в молекулах воды для заполнения собственной координации.

Рентгеновское исследование проведено на дифрактометре ДРОН-2 (χ CuK α -излучение). Инфракрасные спектры комплексов получены на спектрометре UR-10 в области частот 400—3 800 см $^{-1}$, образцы готовили в вазелиновом масле и в гексахлорбутадиене. Процесс термического разложения солей исследован в атмосфере воздуха на Q-девиаторографе Венгерской фирмы МОМ при скорости нагрева печи 10° мин. В качестве эталона использован Al_2O_3 , тигли платиновые. Навески составляли 100—110 мг.

Взаимное расположение интерференционных рефлексов в области малых углов на дифрактограммах позволяет предположить невысокую симметрию кристаллогидратов бензоатов и ее *n*-приводных (рис. 1). Рентгенофазовый анализ показал, что комплексы являются индивидуальными кристаллическими соединениями. Отсутствие полной аналогии между дифракционными картинами комплексов исключает их изоструктурность. Судя по дифрактограммам, маловодные и безводные карбоксилаты по строению близки к *n*-оксибензоатным комплексам бария — $\text{Ba}(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4, кристаллическая структура которой слонестая.

Проведено также рентгенографическое исследование твердофазных промежуточных и конечных продуктов термодеструкции комплексов. Исследование показало, что при дегидратации происходит глубокая перестройка кристаллической структуры с переходом устойчивого полиядерного комплекса.

В ИК-спектрах комплексов обнаружены все полосы, характеризующиеmono- и двузамещенные бензольные кольца [7]. В комплексах полосы поглощения ν_{as} и ν_s карбоксильной группы лежат (соответственно) в области частот 1 580—1 530 и 1 445—1 400 см $^{-1}$. Убывание разницы между ν_{as} и ν_s колебаниями COO-группы до значения 100—135 см $^{-1}$ указывает на повышение симметрии карбоксильной группы. Видимо, карбоксильные группы вступают с атомами металлов в бидентатно-циклическую или же бидентатно-мостиковую координацию. Не исключена также тридентатно-мостиковая координация COO-группы, как в комплексе $\text{Ba}(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4]. В спектре бензоатов металлов обозначенных в отличие от остальных комплексов звездочками, обнаружены полосы поглощения в области ~ 1700 см $^{-1}$, свидетельству-



Рис. 1. Дифрактограммы комплексов: 1 — $\text{CaL}_2^{\text{III}}$; 2 — $\text{SrL}_2^{\text{III}} \times \times 1.5 \text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{CaL}_2^{\text{III}} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{MgL}_2^{\text{III}} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 5 — $\text{BaL}_2^{\text{II}} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 6 — $\text{SrL}_2^{\text{II}} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 7 — $\text{CaL}_2^{\text{II}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 8 — $\text{MgL}_2^{\text{II}} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 9 — BaL_2^{I} ; 10 — $\text{SrL}_2^{\text{I}} \times \times \text{H}_2\text{O}$; 11 — $\text{CaL}_2^{\text{I}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 12 — $\text{MgL}_2^{\text{I}} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 13 — $\text{GaL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 14 — $\text{SrL}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 15 — $\text{CaL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

ющие о наличии портнированной карбоксильной группы. Элементный анализ, а также термогравиметрическое исследование подтвердили присутствие свободных молекул бензойной кислоты в составе указанных комплексов. Из кристаллической решетки комплексов эти молекулы бензойной кислоты удаляются при 205 (Mg), 210 (Ca), 215 (Sr) и 210° (Ba), зафиксированных на кривых ДТА соответствующими эндотермическими эффектами. Характер дегидратации, а также формы полосы поглощения валентных колебаний воды, обнаруженные в области 3 100—3 700 см $^{-1}$ говорят о том, что молекулы воды в кристаллической ячейке комплексов занимают различные структурные позиции, выяснение которых требует специального рентгеноструктурного исследования.

Термическое разложение комплексов протекает в основном однотипно в четыре стадии: 1 — дегидратация; 2 — кристаллизация и полиморфное превращение безводных фаз с последующим плавлением; 3 — разложение безводной соли; 4 — выгорание углеродного остатка и формирование конечного продукта. Конечные продукты термолиза исследованных комплексов, кроме хлорбензоатных, представляют собой MgO , CaO , SrCO_3 и BaCO_3 , а хлорбензоатные комплексы разлагаются до хлоридов соответствующих металлов. В качестве примера рассмотрим описание термограммы одной из исследованных комплексов, а именно $\text{CaL}_2 \cdot 0.5\text{LH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). Как видно из термограммы, дегидратация комплекса протекает в трех стадиях, характеризующихся на кривой ДТА соответствующими эндотермическими эффектами при 90, 105 и 135°. Далее в температурном интервале 170—230° происходит удаление свободной молекулы бензойной кислоты. Этот процесс на кривой ДТА

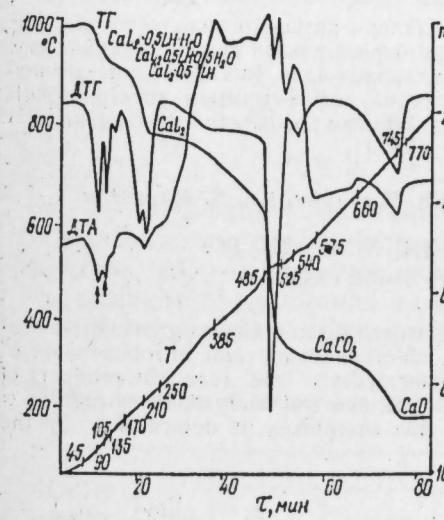
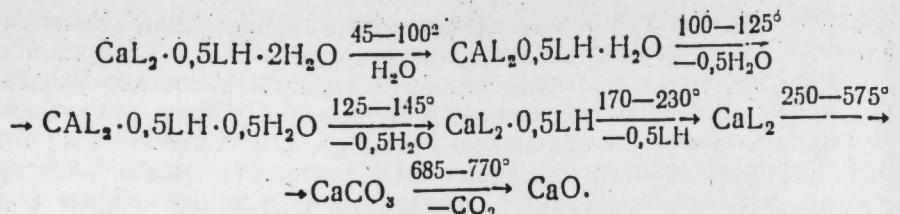


Рис. 2. Термогравиограмма $\text{CaL}_2 \cdot 0.5\text{LH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

зафиксирован соответствующим эндотермическим эффектом при 210°. Разложение бензоата кальция сопровождается на кривой ДТА перекрывающимися друг друга эндо- и экзо-термическими эффектами при температурном интервале 250—575°, в результате чего формируется CaCO_3 . Дальнейший нагрев приводит к разложению CaCO_3 до CaO . Таким образом, термическая деструкция комплекса $\text{CaL}_2 \cdot 0.5\text{LH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает по следующей схеме:



Процесс дегидратации и общий характер термолиза одинаков для всех исследованных комплексов и высокие температуры разложения, видимо, связаны с их устойчивым полимерным строением.

Литература

1. Baraldi P. — Spectrochimica Acta, 1979, V-35 A, p. 1003.
2. Fabbri G., Baraldi P. — Atti Soc. Mat. Li Modena, 1975, 106, p. 57.
3. Амирзланов И. Р., Мусаев Ф. Н., Мамедов Х. С. — Ж. структ. химии, 1982, т. 23, № 2, с. 114.
4. Шнулин А. Н., Наджавов Г. Н., Мамедов Х. С. — Ж. структ. химии, 1984, т. 25, № 4, с. 89.
5. Коблова О. Е., Вдовина Л. Н. — Ж. неорг. химии, т. 29, № 7, 1984, с. 1691.
6. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1967.
7. Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965.

Азербайджанский медицинский институт
им. Н. Нариманова

Поступило 14. VI 1985

В. Р. Чәркәзова, Ф. Н. Мусаев, З. Ш. Гараев, Х. С. Мәммәдов

БЕНЗОЙ ТУРШСУ ВӘ ОНЫН ПАРА-ТӨРӘМӘЛӘРИННИН S²-МЕТАЛЛАРЫ ИЛӘ ҚОМПЛЕКС БИРЛӘШМӘЛӘРИ

Бензој туршсу вә онун пара-төрәмәләринни (хлор-, нитро-, метил-, метокси-) Mg, Ca, Sr, Ba металлары илә сулу мүнитдә комплекс бирләшмәләри синтез едилмиш, элемент анализ жолу илә онларын тәркиби мүәյҗәнләшdirилмишdir. Комплексләрни дериватографик тәдгигаты апарылыш, рентгенографија вә инфра-түрмәзы спектроскопија методлары чөлә онларын гурзулушу еўрәнилмишdir. Термики парчаланма просесинни аралыг вә сон мәһсуллары тәдгиг едилмишdir.

V. R. Cherkezova, F. N. Musayev, Z. Sh. Karayev, Kh. S. Mamedov

THE COMPLEXES OF BENZOIC ACID AND ITS P-SUBSTITUTED WITH S²-METALS

In the present article the results of IR-spectroscopic and thermogravimetric studies of benzoates, tolldinates, metoxybenzoates, chlorbenzoates and nitrobenzoates of Mg, Ca, Sr, Ba are given. The solid phased intermediate and resultant products of thermolysis are identified. By means of X-ray and IR-spectral analysis the structure of the complexes is studied. The composition of the complexes is determined by the method of element analysis.

АЗӘРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9

1986

УДК 547.9:665.61.541.127:678.048

ХИМИЯ НЕФТИ

Э. Б. ЗЕЙНАЛОВ, К. У. ВЕЛИЕВА, Б. Ю. ТРИФЕЛЬ,
ил.-корр. АН АзССР М. М. ГУСЕИНОВ

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ИНГИБИТОРОВ НЕФТИ САБУНЧИНСКОЙ СВИТЫ

В статье излагаются результаты из серии кинетического анализа нефти Калинского месторождения на содержание природных ингибиторов. Ранее были исследованы природные ингибиторы в нефти сурганской свиты [1]. Исследования проводили с помощью модельной цепной реакции окисления (кумала) изопропилбензола, входящей в комплекс методов, используемых для количественной оценки потенциальных ингибиторов-антисидантов [2—4]. С помощью этой модельной реакции легко анализируются как индивидуальные ингибиторы [5, 6], так и ингибиторы в сложной композиции [7—11]. Для анализа ингибиторов реакцию инициированного окисления кумала проводят в присутствии некоторого количества сложной композиции (нефти), содержащей ингибиторы. В этом случае для времени расходования ингибитора и кинетики поглощения кислорода выводятся соотношения [5, 9—11]:

$$\tau = \frac{f_n [I_n H]}{W_1} \quad (1)$$

$$\Delta O_2 = - \frac{2,3 k_3}{k_1} \lg (1 - t/\tau), \quad (2)$$

где f — коэффициент ингибирования, равный числу реакционных цепей, обрываемых на одной молекуле ингибитора, h — число ингибирующих центров, ΔO_2 — количество поглощенного кислорода, k_3 и k_1 — константы скорости продолжения и обрыва цепи.

Кинетические характеристики ингибиторов получают из кинетической

Таблица 1

Общие свойства и состав для нефти сабунчинской свиты Калинского месторождения (Кала)

Плотность d_4^{20} г/см ³	Мол. вес	Содержание, вес. %								
		углеводороды	силикагельные смолы	акцизные смолы (об.)	асфальтены	C	H	N	s	O
0,87	230	92,6	5,8	17,5	Отсутств.	86,5	12,9	0,9	0,1	0,15

ской кривой поглощения кислорода до момента, когда ингибитор полностью израсходуется. Если в композиции (нефти) один ингибитор, то полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой поглощения

кислорода представляет собой одну прямую линию без изломов. В случаях, когда в композиции 2 или более ингибиторов, то полулогарифмическая аноморфоза состоит из нескольких участков. По длительности каждого участка определяется концентрация, а из тангенса угла наклона полулогарифмической аноморфозы — константы скорости ингибирования ингибитора.

Объект исследования — нефть сабунчинской свиты из скв. 1312 промысла 2 НГДУ «Азизбековнефть». Общие свойства и состав, характеристики для нефти этой свиты, приведены в табл. 1 [12].

Перед экспериментами модельные углеводород-кумолов инициатор (азобisisобутиронитрил, АИБН) чистили по методике, описанной в [3, 13]. Результаты экспериментов представлены на рисунке, где *a* — кинетическая кривая поглощения кислорода, а *b* — ее полулогарифмическая аноморфоза при инициированном окислении кумола с добавкой 100 мг нефти сабунчинской свиты. Объем реакционной смеси 10 мл, скорость инициирования $W_1 = 1,7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л.с.}}$ (25,3 мг инициатора) 60°C.

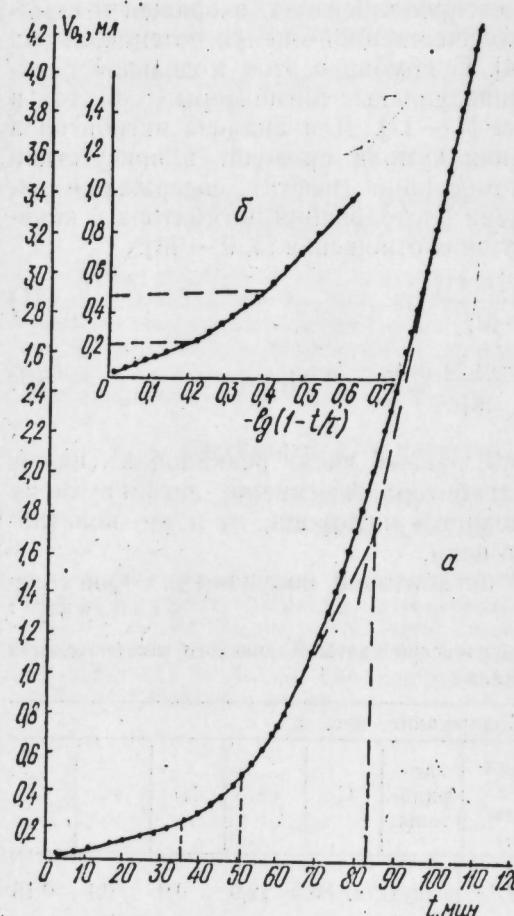


Рис. 1.

Кинетическая кривая поглощения кислорода (*a*) и ее аноморфоза (*b*) в реакции инициированного окисления кумола с добавкой нефти сабунчинской свиты Калинского месторождения (скв. 1312). Об. реакционной смеси — 10 мл, скорость инициирования модельной реакции $= 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л. с.}$, кол-во нефти для анализа — 0,1 г, 60°C

Из полулогарифмической аноморфозы кривой видно, что нефть содержит 3 ингибирующих центра с различными константами ингибирования. Обработка кинетической кривой и ее аноморфозы, проводимая

в [1], с использованием соотношений (1), (2) и следующие значения кинетических параметров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры природных ингибиторов-антиоксидантов нефти сабунчинской свиты Калинского месторождения

Нефтяные антиоксиданты	Эффективная концентрация 10^3 моль/кг	Константы скорости ингибирования $\kappa_7 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль}$
1	$3,4 \pm 0,4 (1,1 \pm 0,2)$	$9,1 \pm 1,1 (7,8 \pm 1,1)$
2	$1,6 \pm 0,3 (0,7 \pm 0,2)$	$1,7 \pm 0,3 (1,5 \pm 0,3)$
3	$3,5 \pm 0,8 (1,4 \pm 0,5)$	$0,35 \pm 0,1 (0,3 \pm 0,1)$
$\Sigma 8,5 \pm 0,9 (3,2 \pm 0,5)$		

В скобках, для сравнения, даны значения для ингибиторов нефти сурханская свиты.

Из таблицы видно, что число и качественные характеристики антиоксидантов (κ_7) нефти обеих свит совпадают в пределах ошибки эксперимента, тогда как концентрация антиоксидантов в сабунчинской свите в 3 раза выше.

Таким образом можно сделать вывод, что антиоксидантами в исследованных нефтях являются идентичные химические структуры, концентрация которых возрастает с увеличением глубины залегания нефтяного пласта.

Литература

1. Зейналов Э. Б. — Азерб. нефт. хоз-во, 1984, № 8, с. 43. 2. Эмануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Т. и др. Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. Препринт. — Черноголовка: Изд-во ИХФ АН СССР, 1973. 3. Эмануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Т. и др. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. Препринт. — Черноголовка: Изд-во ИХФ АН СССР, 1976. 4. Гладышев Г. П., Цепалов В. Ф. — Успехи химии, 1975, т. 44, № 10, с. 1830. 5. Цепалов В. Ф., Харитонова А. А., Гладышев Г. П., Эмануэль Н. М. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 6, с. 1395. 6. Харитонова А. А., Цепалов В. Ф., Гладышев Г. П. и др. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 3, с. 551. 7. Харитонова А. А., Козлова З. Г., Цепалов В. Ф., Гладышев Г. П. — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 3, с. 593. 8. Харитонова А. А., Цепалов В. Ф., Гладышев Г. П. и др. — Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 6. 9. Цепалов В. Ф., Харитонова А. А., Зейналов Э. Б., Гладышев Г. П. Количественное исследование антиоксидантов в композициях сложного состава. — Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по жидк. окисл. орг. соединений, 1979, т. 2, с. 62. 10. Цепалов В. Ф., Харитонова А. А., Зейналов Э. Б., Гладышев Г. П. — Азерб. хим. ж., 1981, № 4, с. 113. 11. Сидоренко А. А. Дис... канд. хим. наук. — М.: Ин-т химии нефти СО АН СССР, 1979. 12. Ашумов Г. Г. Азербайджанские нефти — Баку: Изд-во АН АзССР, 1961. 13. Гук А. Ф., Цепалов В. Ф. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 4, с. 910.

Институт хлорорганического синтеза АН АзССР

Поступило 15. III 1985

Е. Б. Зейналов, Г. У. Вэлиева, Б. Ж. Трифел, М. М. Ыусеинов

САБУНЧУ ЛАДЫ НЕФТИНИН ТӘБИИ ИНКИБИТОРЛАРЫНЫН КИНЕТИК АНАЛИЗИ

Калински јатагларында олан сабунчу нефт лајларынын тәркибиндәки тәбии инкибitorлар мигдары тәддиги едилмишdir. Бунун үчүн кумолун инициатор иштиракы илө-оксидләшмәси модел реаксијасы инкибitorларын эффективлијини эввәлчәдән гијметлән-

дирмәк учун «Скирининг» методдан истифадә едилмиш вә үч мұхтәлиф сабитли инхиби-
тирләшмә сүр'ети мүәjjән едилмишdir: $K_7 \cdot 10^3 = 3,5 \pm 1,0$; $17 \pm 3,0$; 910 ± 110 . Мүәjjән олун-
муш дурки, нефт еңтијаты лајларының дәренилијини артмасы иле Сураханы лајларын-
дан Сабуичу лајларына кечдикдә инхибитор-антисайдантларын гатылығы артыр.

E. B. Zeinalov, K. U. Velieva, B. Yu. Trifel, M. M. Guseinov

KINETIC ANALYSIS OF NATURAL INHIBITORS IN SABUNCHI SUITE OIL

Natural inhibitors of Kala field sabunchi suite oil are investigated quantitatively. A "screening" method is applied to evaluate inhibitor efficiency with a model reaction of initiated cumene oxidation. Inhibitors with three different inhibition rate constants are found: $K_7 \cdot 10^3 = 3,5 \pm 1,0$; $17 \pm 3,0$; 910 ± 110 . Antioxidant inhibitors concentration when going from surakhan to sabunchi suite increases with the depth of oil occurrence.

УДК 550.4:550.73:553.981/2

ГЕОХИМИЯ

С. А. МАМЕДОВА, Т. Г. ГАСАНОВ

К ВОПРОСУ О ГЕОХИМИЧЕСКОЙ РОЛИ РАСТЕНИЙ В КРУГОВОРОТЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ш. ф. Мехтиевым)

В последние годы все чаще появляется информация об использовании различных видов растений и организмов в качестве источников промышленного сырья.

Так, некоторые ученые утверждают, что к концу века человек сможет получать часть необходимой ему нефти не из традиционных источников, а из прудовых водорослей, из которых в настоящее время уже получают белки, жиры, биомассу. И по крайней мере 30 видов водорослей являются источниками углеводородов, которые после очистки могут быть превращены в моторное топливо, или использованы для выпуска различных пластических материалов.

Большинство водорослей растет очень быстро, а значительная часть потребляемой ими энергии преобразуется непосредственно в желаемый продукт. Кроме того, водоросли и другие болотные растения используются для очистки сточных промышленных и бытовых вод. Очищая воду, эти растения одновременно «прибавляют в весе» примерно на 30%. Можно предположить, что интенсивный рост биомассы растений, использующихся для очистки, стимулируется продуктами нефтяного происхождения, в частности углеводородами.

Чтобы внести некоторую ясность в высказанное предположение, нами были проведены вегетационные опыты в лабораторных условиях. В данной серии опытов авторы не задавались целью выявить оптимальные концентрации продуктов нефтяного происхождения, влияющих на рост растений, а только хотели проверить их стимулирующую роль.

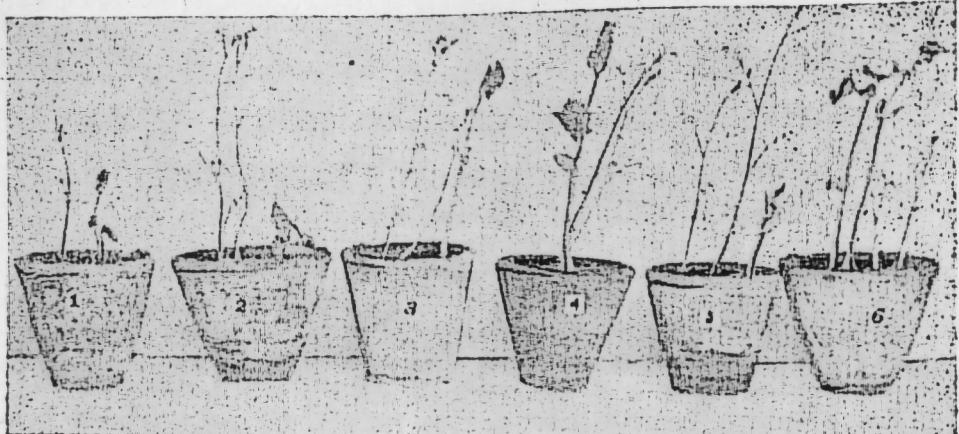
Для этого во все контрольные горшочки высаживали семена бобовых, а в поливную воду добавляли в микроколичествах некоторые сорта нефти, различающиеся удельным весом (рисунок, обр. 2—4). Семена обр. 5 высаживались таким образом, что под ними находился слой земли, смешанный с небольшим количеством нефти, тяжелой по удельному весу, а ежедневный полив осуществлялся обычной водой.

Обр. 6 поливали водой, предварительно пропустив через нее бытовой газ, состоящий из гомологов метана (углеводородные газы в водно-растворенном состоянии).

Из рисунка видно, что во всех случаях (обр. 2—6) наблюдается некоторое стимулирование роста контрольных образцов, особенно вегетативных органов, по сравнению с обр. 1, полив которого осуществлялся обычной водой.

Следует отметить интенсивный рост обр. 5, 6 в начальном этапе прорастания.

Это можно объяснить, очевидно, тем, что предельные углеводородные газы в воднорастворенном состоянии легче усваиваются, а некоторые



рое дальнейшее замедление роста в обр. 5 (нефть под корневой системой) связано с тем, что миграционный поток УВ-газов (метан и его гомологи) из почвы значителен в первые дни, а затем, как показали авторы, уменьшается ([1], табл. 2).

Таким образом, результаты выполненных нами исследований позволяют предположить, что растения следует рассматривать не только в качестве источников получения углеводородов, последние могут играть также важную роль в процессах их функционирования, причем немаловажная роль принадлежит третьему типу гетеротрофной фиксации CO_2 в присутствии УВ с помощью энзим-биотиновой системы. Следовательно, дыхательный газообмен в различных условиях, при наличии в почве УВ различного происхождения будет отличаться, а химический состав растений зависит не только от растений с разным метabolизмом, но и от других факторов.

Кроме того, возможно, что в присутствии УВ различного происхождения происходит обогащение почвы микрофлорой и улучшение хемосинтеза углекислым газом, способствующим развитию доли гетеротрофной фиксации последнего.

Поскольку масштабы и интенсивность УВ потоков из осадочной и кристаллической оболочек значительны (так называемое углеводородное «горячее» и «холодное» газовое дыхание Земли) не исключено, что газообразные УВ принимают участие в процессах жизнедеятельности отдельных биологических видов, вовлекая их в общий метаболизм. Поэтому в составе выделенных некоторых высших и низших растений имеются компоненты, являющиеся продуктами жизнедеятельности и обмена углеводородов (например, метан и его гомологи [1], терпены [2]).

Возможно, потому и химический состав плодов нефтяного дерева «ханг», произрастающего в Филиппинах [3], близок к химическому составу нефти.

Углубленное изучение затронутых в настоящей статье вопросов позволит выявить влияние УВ различного происхождения на рост и развитие низших, а также высших биологических видов и определить значение последних в круговороте углеводородов.

Литература

1. Мамедова С. А., Дадашев Ф. Г., Брескина Г. Л. — Изв. вузов, 1985, серия нефть и газ, № 4, 24—26.
2. Кацаев А. А. Основы геохимии нефти и газа. — М.: Недра, 1969, с. 21.
3. Вокруг света, 1984, № 9, с. 63.

Институт геологии АН АзССР

Поступило 12. VII 1985

С. А. Мамедова, Т. Г. Гасанов

БИТКИЛЭРДЭКИ КАРБОНИДРОКЕИ ДӨВРАНЫНДА КЕОКИМЈАНЫР РОЛУ

Нефт мәншәли мәңсулларын битки инкишафына тә'сири мәғсәдиүә вегетатив сынаулар апарылышындар.

Битки карбонидрокенә зәнихи олан су илә суварылдыгда оиларын мәңсулдарлынын яртмасы гејде алымышындар.

Мөгаләдә апарылыш сынаулары эсасын тәсдиғ едиүмнишdir ки, карбонидрокен биткиләрни һәјат процессләринде иштирак едәрәк, оиларын үмуми метаболизминдә әә битки нөвләринин тәнәффүсунун дәјнишмәсендә эсас һәјат мәңсулудур. Бу заман кеокимјәви шәрант да мүэjjән рол ојиңдер.

S. A. Mamedova, T. G. Gasanov

TO THE QUESTION OF GEOCHEMICAL ROLE OF PLANTS IN THE ROTATION OF HYDROCARBON

With the aim of studying the influence of products of oil origin on the growth of vegetable species, vegetable experiments are carried out.

On the base of experiments, it is stated that gaseous maximum UV takes part in the process of vital activity of plants, the latter draws them into the common metabolism, being the products of vital activity of exchange and breathing of vegetable species. Geochemical condition plays the definite role, too.

Чл.-корр. А. И. ГЮЛЬХМЕДОВ, М. О. ГУМБАТОВ, Н. А. АГАЕВ

**ВЛИЯНИЕ НОВОГО ВИДА СЛОЖНОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО
МИКРОУДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ СУПЕРФОСФАТА (ГСМУ)
НА УРОЖАЙНОСТЬ СЕНА ЛЮЦЕРНЫ**

Наряду с азотными, фосфорными, калийными и другими макроудобрениями большое значение имеют борные, молибденовые, медные и другие микроудобрения, которые при применении значительно повышают урожайность и качество многих сельскохозяйственных культур.

В связи с этим в настоящее время в отечественной промышленности имеется ряд производств по выпуску минеральных удобрений с добавками микроэлементов. Однако количество выпускаемых удобрений с микроэлементами позволяет удовлетворить потребность сельского хозяйства только на 35%. Поэтому в нашей стране проводятся обширные научные исследования по разработке эффективных методов производства минеральных удобрений с добавками микроэлементов, изучается влияние отдельных микроэлементов на процесс производства, и физико-химические свойства полученного продукта. Эти исследования также предусматривают получение комбинированных микроудобрений, содержащих два и более элемента.

Настоящее исследование посвящено получению сложного гранулированного микроудобрения на основе суперфосфата с сочетанием бора и молибдена.

В качестве исходных компонентов использовали датолитовый концентрат по ГОСТ 16108—80, порошкообразный суперфосфат по ТУ 113-08-529—83, молотый, высушенный известняк и микроэлементный концентрат (МЭК), полученный следующим образом: в стеклянный реактор с мешалкой из сосуда подавали серную кислоту (20—30% H_2SO_4) 95% от стехиометрии, туда же подавали калиброванным капилляром заданное количество молибденосодержащего отработанного раствора (MOP) электролампового производства и тарельчатым питателем расчетное количество датолитового концентрата. Температуру в реакторе поддерживали в зависимости от концентрации серной кислоты в пределах 30—50°C автоматической системой: контактный термометр — электромагнитное реле — нагреватель.

Полученный микроэлементный концентрат (МЭК) из реактора поступал в емкость, в которой периодически определяли содержание бора и молибдена. Остаточную кислотность контролировали с помощью pH-метра путем нейтрализации известковым молоком и величину pH поддерживали 5,0—5,5.

Затем в бункер лабораторного гранулятора помещали предварительно нейтрализованный фосфат с содержанием P_2O_5 своб. 2,1%, P_2O_5 — усв. 19,7%, влаги 9,1%, и подвергали грануляции с увлажнением

Таблица 1

№ п.п.	H_2SO_4 , %	Отн. ж/т	Кол-во МЭК в в.ч. из 100 в.ч.	Содержание микроэлемента, %	Влага в шихте гран., %	Готовый продукт			Гран. сост. т/ф, % Мех.					
						P_2O_5 св., %	P_2O_5 усв., %	H_2O , %	B**, %	Mo, %	1 мм	1—4 мм	6 мм	проч- ность, кг/см ²
1	20	3,19	12,0	0,87 1,57	18,0	2,50	19,52	3,20	0,17	0,14	0	90	3	23
2	22	2,89	11,85	0,92 1,68	17,4	2,41	19,53	3,18	0,18	0,12	2	87	2	20
3	24	2,71	11,20	0,97 1,80	16,6	2,33	19,54	3,37	0,189	0,12	2	85	1	19
4	26	2,50	10,55	0,02 1,92	16,0	2,28	19,55	3,25	0,19	0,11	3	82	0	17
5	28	2,28	9,90	0,07 1,97	15,3	2,20	19,56	3,24	0,184	0,13	3	80	0	16
6	30	2,08	9,25	0,08 2,03	14,6	2,16	19,57	3,38	0,178	0,10	4	79	0	12

* — В числителе общее содержание бора; в знаменателе — водорастворимая форма.

** — Бор в водорастворимой форме.

МЭК. Впрыскивание МЭКа обеспечивали с помощью жидкостного дозатора и стеклянной пневмофорсунки. Гранулированный суперфосфат высушивали, охлаждали, классифицировали и анализировали.

Зависимость содержания микроэлементов от концентрации серной кислоты и отношения Ж:Т в МЭК, а также характеристика полученного продукта приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, при введении в процесс грануляции МЭКа (продукта разложения датолитового концентрата смесью слабой серной кислоты и МОРом) можно получить сложное гранулированное удобрение на основе суперфосфата с содержанием бора и молибдена в соответствии с ГОСТом 5956-78. Уменьшение жидкой фазы в МЭКе, подаваемого на грануляцию, приводит к уменьшению механической прочности гранул и соответственно выхода товарной фракции с размером частиц 1—4 мм. Это, очевидно, объясняется тем, что чем меньше жидкой фазы в МЭКе, подаваемого на грануляцию, тем меньше точек контакта между частицами и тем меньше силы сцепления. Следовательно, оптимальными условиями проведения процесса являются отношение Ж:Т в МЭКе 2,71+3,10.

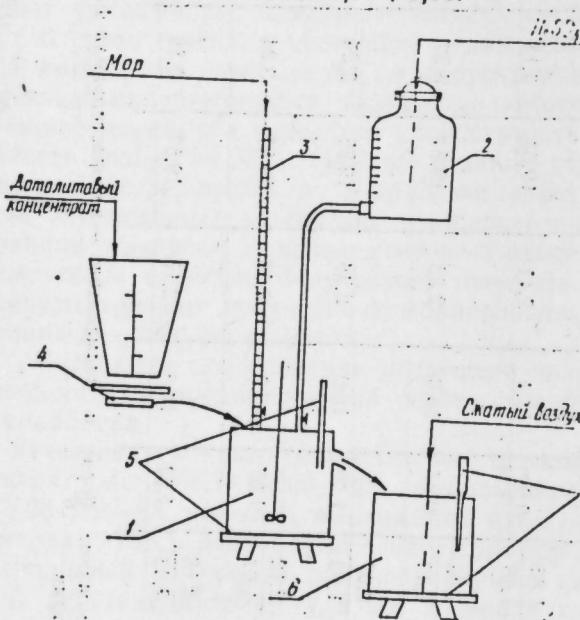


Схема лабораторной установки: 1—реактор; 2—сосуд для серной кислоты; 3—калиброванный капилляр; 4—тарельчатый питатель; 5—блок терморегулирования; 6—емкость

Таким образом, предложенный метод получения сложного микроудобрения на основе суперфосфата позволяет применять датолитовый концентрат в качестве микродобавки, и исключает необходимость получения борной кислоты для производства микроудобрений. Одновременно станет возможной утилизация МОРа электроламповых производств без дополнительной обработки и экономия серной кислоты.

Полученный продукт по своим физико-химическим свойствам полностью отвечает требованиям ГОСТа 5956-78 «Суперфосфат гранулированный из апатитового концентрата без добавок и с добавками микроэлементов» при значительном снижении его себестоимости.

Изучение эффективности нового вида удобрения ГСМУ нами начато с 1981 г., когда в течение всего этого времени в лабораторных условиях изучены эффективность его на рост, развитие и выход сена люцерны.

А с 1982 г., в течение трех лет (1982—1984 гг.) ГСМУ нами испытано уже в полевых условиях Уджарского опорного пункта на сероземи-луговых почвах со следующей агрохимической характеристикой (0—20 см) pH вод (патенциометрически) — 7,8, сумма карбонатов (об. методом) — 9,8%, гумус (по Тюрину) — 1,92%, общий азот (по Тюрину) — 0,12%, общий фосфор (по Мещерякову) и калий (по Смиту) соответственно 0,11 и 2,94%. Гидролизуемый азот (по Тюрину и Кононовой) — 16,2 мг/кг, подвижный фосфор (по Мачигину) — 10,6 мг/кг, обменный калий (по Масловой) — 308,6 мг/кг, валового и подвижного бора (химиазариновым) соответственно 0,0059% и 0,4 мг/кг и молибдена (роданидным) — 0,0002% и 0,3 мг/кг почвы.

Все эти данные показывают, что почвы опытных участков нуждаются в применении как макроэлементов, так и микроэлементов в качестве удобрений под люцерну.

Посев люцерны производился в первой декаде марта зерновогравийной сеялкой с заделкой семян на глубину 2—3 см, при норме высева 14 кг/га. Высевался скороспелый сорт люцерны селекции АзНИХИ-«262» (сары йонджа).

Опыты проводились при четырехкратной повторности с размером делянок 198 кв. м (3,6×55) на общем агротехническом фоне, годовая норма N₄₀P₉₀K₆₀ кг действ. в-ва на 1 га. Контролем служил простой гранулированный суперфосфат без добавки микроэлементов.

Результаты трехлетнего (1982—1984 гг.) полевого испытания показали, что новый вид сложного гранулированного микроудобрения на основе суперфосфата (ГСМУ) оказывает положительное влияние на рост, развитие и продуктивность сена люцерны. Средние урожайные данные полевых опытов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Варианты опыта (кг действ. вещества, на 1 га)	Урожай сена люцерны, по годам, ц/га			Средний урожай, ц/га	Прибавка урожая по сравнению с контролем, ц/га	%
	1982	1983	1984			
Простой гранулированный суперфосфат без добавки микроэлементов (контроль) — 90	64,8	70,2	67,5	67,5	—	—
Сложное гранулированное удобрение на основе суперфосфата (ГСМУ) — 90	76,0	81,1	80,5	79,2	11,7	17,3
Sx, %	1,18	1,39	1,21	1,26		
NCP 0,95, ц/га	2,14	2,32	2,36	2,27		

Из приведенных данных видно, что под влиянием бора и молибдена, добавленного к гранулированному суперфосфату, урожай сена люцерны возрос на 11,7 ц/га (17,3%) по сравнению с контролем.

Институт почвоведения и агрохимии

Поступило 11. II 1984

Э. И. Күләмәев, М. О. Ыумбетов, Н. А. Агаев

СУПЕРФОСФАТ КҮБРӘСИ ЭССАСЫНДА АЛЫНЫШ ЖЕНИ НӨВ МҮРӘККӘБ ДӘНІӘВӘР МИКРОКҮБРӘСИННИҢ ЙОНЧА БИТКИСИ
МӘҢСҮЛДАРЛЫГЫНА ТӘСИРИ

Йонча биткисинин «262» (сары йонча) нөвү үзәрindә үч ил мүддәтиндә (1982—1984-чү илдер) жұхарыдағы геод стедијимиз жени нөв күбә сынағдан кечирілмешідір. Тәчруғеләр

Учар районун дајаг мәнтәгәсинде боз-чамән төрпагларда апарылышыры. Ләкләриң өлчүсү 198 кв м ($3,6 \times 55$ м) олмагла дөрд тәкәрарда апарылышыры. Тәчрүбәләр N_{40} $P_{20} K_{60}$ фонунда апарылышыры. Јени нөв күбрәнни тәркибиндә P_2O_5 19,7%, B—0,18% һәм Mo—0,12%-дир. Тәчрүбәләрдә нәзәрәт тәркиби микроэлементсиз ади дәнәвәр суперфосфат олмушдур.

Үч ил мүддәтиндә апарылыш чөл тәчрүбәсинниң иәтичесиндән мә’лум олмушдур ки, тәркибинә бор вә молибден әлава едилиши дәнәвәр суперфосфат күбрәсисинниң тә’сириндән нәзәрәтә писбәтән юнча отунун мәһсүлдарлығы 17,3% артышыры.

A. N. Gulakhmedov, M. O. Humbatov, N. A. Agaev

THE INFLUENCE OF NEW SORT COMPLEX MICROFERTILIZER ON BASE OF SUPERPHOSPHATE GSMF UNDER THE LUCERNE PLANT

The new sort fertilizer tested during 3 years (1982—1984) is the lucerne plant .262• (the yellow lucerne).

The experiment was carried out four times in phone $N_{40}P_{20}K_{60}$ in the Udzhar region of the Azerbaijan SSR. P_2O_5 was 19,7, B—0,18 and Mo—0,12% in structure of new sort fertilizer. The control-structure was superphosphate without microelements.

Three years experiment showed that the lucerne yield increased 11,7 c/ha (17,3%) in comparison with control.

АЗӘРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 9

1986

УДК 809.1

ЛИТЕРАТУРОВЕДЕНИЕ

А. К. РЗАЕВ

ГЕРЦЕН О НИЗАМИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР З. М. Буниятовым)

Выдающийся русский революционный демократ А. И. Герцен, наряду с титанической борьбой с самодержавием, пристальное внимание уделял Востоку. Общеизвестны его отношения к национальному вопросу в России, симпатии к восточным народам, их культуре и литературе.

Особый интерес для нас представляет отношение Герцена к Низами. Как видно из некоторых работ мыслителя, он был знаком с доступными для его времени произведениями гения азербайджанской поэзии. Приведем лишь два примера.

Рассказ Герцена «Легенда», написанный в 1835 г. в Вятке,— художественное выражение его прогрессивных общественных интересов и устремлений. Как видно из «Легенды», Герцен хорошо знал поэму «Семь красавиц» Низами. Рисуя образ русской женщины, он писал: «...Стояла молодая женщина, прелестная собой, как те девы Востока, о которых пел Низами» [1, с. 98].

Обратимся к другому произведению Герцена, статье «Первая встреча», написанной в 1836 г. В ней дается оценка работе Лафатера, посвященной «Западно-восточному дивану». Гете, ставится проблема взаимоотношения искусства к действительности. Герцен подчеркивает необходимость активного участия писателя в общественной жизни и освободительной борьбе. В письме к Н. А. Захарьиной от 15 февраля 1837 г. он назвал «Первую встречу» своей «лучшей статьей». Не соглашаясь с выводами Лафатера о «Западно-восточном диване», Герцен писал: «А Лафатер редко ошибался. Читая Гете, он верил, что каждая строка его от души, и потому построил в фантазии его черты и не нашел их в лице его, ибо их не было и в душе у Гете. Так как в нем не было ничего восточного, несмотря на то, что он, насилия свой мощный гений, написал «Dez West — Östliche Divan», который так и дышит запахом алоэ, стихами Саади и Низами» [1, с. 119].

Какими источниками мог пользоваться Герцен, знакомясь с Низами? Вопрос сложный. Мы постараемся дать несколько робких ответов на него.

Как известно, Герцен как «копасный вольнодумец» вскоре после окончания Московского университета (июль 1834 г.) был арестован и в течение девяти месяцев находился в тюрьме, а в 1835 г. отправлен в ссылку в Пермь. Дорога в Пермь лежала через Казань. Герцен писал: «...Значение Казани велико: это место встречи и свидания двух миров. И потому в ней два начала: Западное и Восточное, и вы их встретите на каждом перекрестке... Ежели бы он (Казанский университет). —

ШАМАХЫ-ГЛАЗГО ТИЧАРӘТ ЭЛАГӘЛӘРИ

(Азәрбајҹан ССР ЕА академики Э. С. Сүмбатзадә тәгдим етлишидир)

Археологи тәдгигатлар заманы Шамахы шәһириндән әлдә едилен мараглы тапынтылардан бири дә үзәриндә сүжетли тәсвир олан кашыдыр. $20 \times 20 \times 1$ см өлчүдә олан бу кашының үзәриндә һашијә золаглары ичәрисиндә XVII әсрин ахырлары XVIII әсрин эввәлләриндә яшамыш Шотландија халг гәһрәманы «РОБ РОЈ» [1] илә бәрабәр бир киши вә бир гадын тәсвири верилмишdir. Һәмин тәсвиридә һүндүр гамәти, кениш синәси, ени күрәji олан гәһрәман узун голларыны голтуғуна вурааг кәтил үзәриндә отурмуш, марагла узаг мәсафәдән көрунән иәјәс бахыр. Онуң әјниндә XVII—XVIII әсрләрдә Авропада кениш язылмыш дарысгал пенчәк, дар балаглы шалвар вардыр. Гәһрәман башына мұасир шлапалары хатырладан кәнарлары жухарыя галдырылмыш папаг гојмуш, шинелини исә сағ гычы үзәринә атмышдыр.

Гәһрәманын сол тәрәфиндә ejni kejimda башга бир киши сағ әлини тутдуғу фанусу жухарыя галдырааг һәјәчанила гәһрәмай бахан тәрәфә бахыр. О, башы топпуз формасында олан әл ағачыны гылчалары арасында сыйхыб сахладыры үчүн бир гәдәр бүкүлү вәзијәт алмышдыр. Гәһрәманын көзәтчисинә охшајан һәмин шәхсии архасында ағ, узун көжими олан көзәл бир гадын дајанмышдыр. Тәсвирин арха тәрәфи гаралыгдыр. Жалныз гәһрәманын јанында дајанмыш шәхсии жухарыя галдырығы фанус онларын олдуглары жери ишыгандырымшышдыр. Һәмин жерин даш пилтәләрлә өртүлмүш дәшәмәси, јонма дашларла һөрүлмүш јарымдаиреви тағ формалы таваны вардыр. Кашының жухары чәрчиә hissәсүндә латын һәрфләри илә «ROB ROY», ашагы чәрчиәдә исә «IN GLASGOW TOLBOOTH» сөзләри жазылмышдыр. Жан hissәләрдән чәрчиәләри ичәриси иәбати тәсвиirlәрлә бәзәдилмиш, күничләрдә дүзбучаг формалы јерләрдә мұхтәлиф мә'налар дашијан һәндәси тәсвиirlәр верилмишdir.

Тәсвирини вердијимиз кашынын истеңсал техникасы вә үзәриндәки сәһиенниң иә мә'на дашымасыны ачмаг айрыча тәдгигат иши олдуғу үчүн биз һәмин мәсәләләр үзәриндә дајанмаг истәмирик. Бурада бизи марагланыран чәһәт һәмин кашының Глазгода (Шотландијада јерләшән гәдим сәнэткарлыг вә тичарәт шәһәри) истеңсал олунмасы вә онуң Шамахыдан тапылмасыдыр.

Мә'лум олдуғу кими Шамахы һәлә XII әсрин ахырлары вә XIII әсрин эввәлләриндән башлајараг, Авропа вә рус алим, дипломат, тачир вә сәjjијаларынын иәзәр-диггәтини чәлб едән бир шәһәр олмушшур. Булардан франсыз монах Вилхелм Рубрук (1253—1255), рус тачир вә сәjjији Афанаси Никитини (1466—1472), Испания дипломаты Клавихо (1403—1406), Венесија дипломатлары Иосафат Барбаро вә Амброзио Контарини (XV әср), инкилис тачир вә сәjjијалары Христофор Берроу вә Антони Ченкинсон (XVI әср), Москва тачири Федот Котов (XVII әср),

A. P.) ограничил свое призвание распространением одной европейской науки, значение его осталось бы второстепенным; он долго не мог бы догнать не только германские университеты, но и наши, например. Московский и Дерптский; а теперь он стоит рядом с ними, заняв самобытное место, принадлежащее ему по месту рождения.

На его кафедрах преподаются в обширном объеме восточные литературы и преподаются часто азиатцами» [1, с. 140].

Как известно, Мирза-Казем-Бек был ведущей фигурой университета в это время. Он и мог ознакомить Герценя с произведениями Низами. С другой стороны, во время пребывания Герценя в Казани там имелись переводы ряда поэм Низами, в частности перевод «Сокровищницы тайн», в переводе на немецкий язык «Магазин тайн», осуществленный проф. Казанского университета Ф. И. Эрдманом с приложением отзыва на него, написанного ректором университета Н. И. Лобачевским и проф. К. Ф. Фуксом [2, с. 170]. Герцен мог бы быть знаком и с этой работой.

Литература

1. Герцен А. И. Письма из провинций. Собр. соч., т. 1.—М., 1954. 2. Материалы для биографии Н. И. Лобачевского. /Под ред. Модзелевского.—М.—Л., 1948.

Институт востоковедения АН АзССР

Поступило 3. IX 1985

А. Г. Рзаев

А. И. КЕРТСЕН НИЗАМИ ҺАГГЫНДА

Мәгәләдә рус ингилабчы-демократы А. И. Кертсенни бөјүк Азәрбајҹан шаири һаггында фикирләри арашдырылыш, язычыны «Лекенда» вә «Первые встречи» әсәриндә Низамијә вердији јүксак гијмәтдән данышылыш. Ејни заманда «Кертсен Низаминин әсәrlәri илә һарада таныш ола биләрди?» суалына мүэллиф чаваб вермәјә чәһд едир.

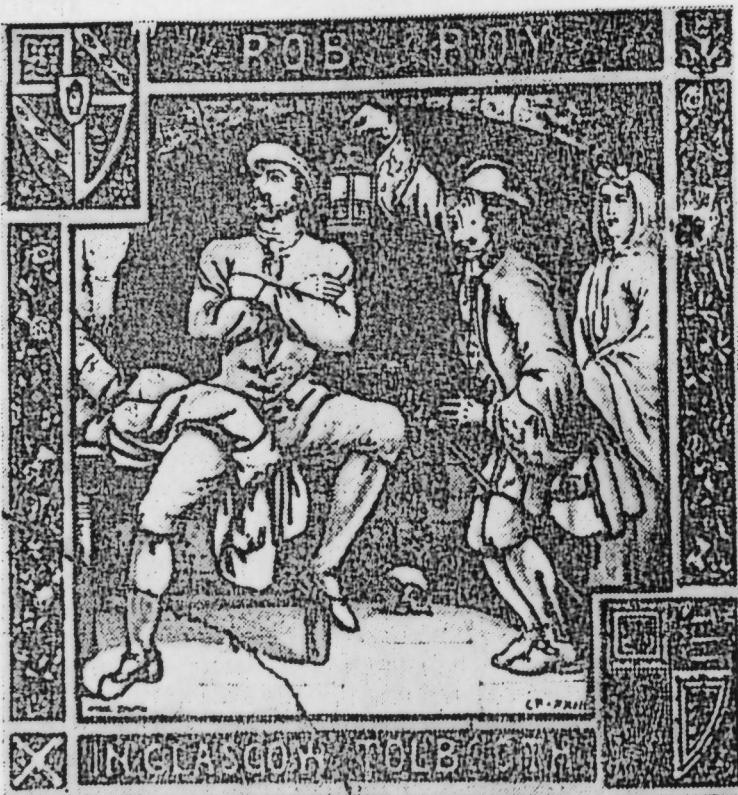
А. К. Rzaev

A. K. GERTSEN ON NIZAMI

In the article the author states the ideas of the great Russian revolutionary democrat A. K. Gertsen on the great Azerbaijani poet Nizami's poetry in such works of Gertsen as "Legend" and "First meetings".

Simultaneously, the author seeks in his study to answer the given question: In what sources could have Gertsen met the works of Nizami?

Нолландия дэнизчиси Ян Стрейс (XVII эср), Шотландијалы һәким Бел (XVIII эср) вә башгаларыны көстәрмәк олар. 1719-чу илдә Ишкүлтәрәнини Русијадакы мисси онерлийини катиби олмуш Бел 1715—1718-чи илләрдә сәјаһетә чыхараг Астрахан, Дәрбәнд, Нијазабад юлу илә Шамахи.



махыја кәлмиш, Шамахы ханы исә ону һөрмәтлә гарышламышдыр. Адларыны гејд етдијимиз шәхсләрни сәфәриамәләриндән айдын олур ки, орта эсрләр боју Шамахы Шәрг өлкәләри илә Авропа арасында мүһум тичарәт мәркәзләриндән бири олмушшудур. Белә ки, инициалис тачирләри Христофор Берроу Шамахыны «эн гајнар тичарәт шәһәри», Антони Ченкисон исә «шәһәнә шәһәр» кими гијметләндирмишләр [2].

Орта эсрләрдә Шамахы илә Авропа өлкәләри арасында итисади әлагәдә ипәк тичарәти мүһум јер тутурду [3]. Һәмми мәгсәдлә инициалис тачирләринин Шамахыда даими фәалијәт көстәрән идарәләри вар иди [2]. Шубәһ јохдур ки, Авропа тачирләри ипәк алмаг үчүн Шамахыја кәлдикдә өз тичарәт малларыны да кәтирирдиләр. Бунлар эсасен сәнаје маллары, о чүмләдән метал габлар, маһут вә с.-дән ибарәт иди. Айдындыр ки, һаггында бәһе етдијимиз кашы да һәмин итисади, мәдәни әлагәләр иштәчесинде Шамахыја кәтирилмишdir. Көрүнүр, мұасир дөврдә олдуғу кими XVIII эсрдә дә јерли кашыларла бәрабәр Авропадан кәтирилән кашылар да Шамахы евләрни бәзәјирмиш. О дөврдә кәтирилмә кашылардан чәмијјәтдә азлыг тәшикил едән феодал задәканларын евләрни бәзәдилмәснинде истигада олуңурду.

Әдәбијјат

1. Роб Рој (1670—1733) Шотландија халгынын инициалис шигалчыларына гарыш XVIII әсрин әвәзләрнәнда апардығы мубаризәнин башчысы олмушшудур. О, Шотландија даглыларының нүгүгләрүнө бәрпа етмәкдә бөյүк мүвәффәгијјәтләр элдә етдији үчүн тариха халг гәһрәмани кими дахил олмушшудур. Бах: Валтер Скотт. Роб Рој-Ленинград, 1956, с. 464—465.
2. Путешественники об Азербайджане. — Т. I. Изд. АН Азерб, ССР, Баку, 1961, с. 22—23, 42—47, 57, 73, 91, 109, 129, 139, 161—169, 225, 309—311, 396—397, 399.
3. Гусейнов Ахмед. Азербайджанско-русские отношения XV—VII вв. — Баку, 1963, с. 100—101.

Азәрбајҹан ССР ЕА Тарих Институтунун
Археологија вә Этнографија Сектору

Г. А. Джидди

ТОРГОВЫЕ СВЯЗИ ШЕМАХИ С ГЛАЗГО

В статье говорится об изразце размером 20×20×1 см, который найден в Шемахе, а привезен из г. Глазго. На поверхности этого изразца изображен портрет народного героя Шотландии — Роб Рој, рядом с которым стоит мужчина, поднявший вверх фонарь, и красивая женщина, одетая в белое. Выше этого изображения написано окаймленное слово «ROB ROY», а внизу также в кайме «IN GLASGOW TOL.BOTH», указывающие на изготовление изразца в г. Глазго. Данная находка обращает на себя внимание с точки зрения торговых связей Шемахи с Европой.

G. A. Djiddy

THE TRADING RELATIONS BETWEEN GLASGOW AND SHEMAKHA

In the article data about the tile measuring 20×20×10 centimetres, which was found in Shemakha, is given. This tile was brought from Glasgow. On the tile there is a portrait of people's hero of Scotland Rob Roy and side by side with him there is a man handing the lantern in his hand and a beauty woman dressing in white. In the upper part of the tile the word „Rob Roy“ and below it „In Glasgow Tolboth“ in border are written. It shows that this tile was brought from Glasgow. This foundation is the fact, that Shemakha was in trading relations with Europe.

АРХЕОЛОГИЯ

Б. А. РӘЧӘБОВА

ШАБРАНДАН ТАПЫЛМЫШ МУНЧУГЛАР ҺАГГЫНДА

(Азәрбајҹан ССР ЕА академики Э. С. Сүмбатзадә тәгдим етүүшүдүр).

Азәрбајҹан бәзәк дашлары илә зәниин өлкәләрдән биридир. Археологи газынтылар заманы ашкар олуунмуш мұхтәлиф материаллардан назырламыш бәзәк әшжалары көстәрир ки, гәдим Азәрбајчанда сәнаткарлар әгиг, обсидиан, јәшәм, дағбүллүру, фирузә кими дашлардан јүксәк зөвгә зәркәрлик мә’мұлаты назырламышлар. Бу мә’мұлатын чох ниссәсини мұхтәлиф формалы мунчуглар тәшкил еди [1, 10]. Азәрбајчанда мунчуг истеңсалынын чох гәдим бир тарихи вардыр. Лакин мунчуг истеңсалы өзүнүн эн жүксәк мәрһәләсінә орта әсрләрдә чатмышдыр.

Азәрбајчанын орта әср шәһәрләри олан Бајләган, Гәбәлә, Дәрбәнд, Шабранын орта әср сәнаткарлары бу ән-әнәни давам етди्रәрәк нәфис шәкилдә назырладыглары мұхтәлиф мунчуглары илә шөһрәтләнмишләр. Шабран шәһәри харабалығы әразисинде апарылмыш газынтылар нәтичәсіндә 50-јә гәдәр мұхтәлиф нөв мунчуг ашкар едилмишdir ки, бунлар мұхтәлиф формалы олуб, шүшә, әгиг, күкүрд, паста вә балыггулағындан назырламышдыр.

Һәммин мунчуглары назырлама материалына көрә дөрд типе бөлмәк олар. Бириңчи типе әгигин сердолик нөвүндән назырламыш мунчуглар дахилдир ки, бунларын сајы беш әдәддир. Мунчуглардан икиси шар формасында олуб, үзәрләри һамар шәкилдә дүзәлдилмишdir (Табло, шәк. 13, 18; инв № 59, 181). Галан икиси мунчуг кичик өлчүлү олуб, чохүзлү призма шәклиндәдир (Табло, шәк. 16, 17; инв. № 203, 205). Узуулуғы 1 см олан чубугвары формада назырламыш әгиг мунчуг о бириләрниң тамамилә фәргләнир (Табло, шәк. 19; инв. № 59). Шар вә чохүзлү призма шәклиндә олан әгиг мунчуглара Азәрбајчанын Минкәчевир [2, 42], Өрәнгала [3, 50], Гәбәлә [4, 25], Кәңчә [5, 82] кими орта әср абидаләрниң, һәмчинин Шимали Осетија [6], Күрчүстан [7, 19], Орта Асија [8, 133] әразисинде раст көллинир. Башга дашлара нисбәтән илк орта әсрләрдә мунчуг назырламаг учун әгигдән даһа чох истигадә олурду. Үмумијјетлә әгиг инсанлара чохдан танышдыр. Гафгазда гәдим заманлардан башлајараг әгигдә нә исә илаһи гүввә олдуғу фикри јашајыр [9, 138].

Халг арасында әгиг дашындан назырламыш мунчуглары «ган мунчугу» адландырымш вә она һәјат рәмзи кими баҳмышлар [10, 43]. Тәдгиг олунан мунчугларын охшар нұмунәләринә вә газынтынын үмуми стратигравијасына эсасен бу мунчуглары VIII—X әсрләрә аид етмәк олар.

Иккىни тиип мунчуглар шүшәдән назырламыш вә инкрустасија едилмиш мунчуглардыр. Бунлардан бири армудвары формада ачыг жашил рәнклар шүшәдән олуб, үзәри ачыг гәһвәји вә ағ рәнкли дашларла жедди јердән инкрустасија едилмишdir (Табло, шәк. 2).

Мунчуглардан бири түнд көј рәнкә олуб, үзәри бир-бирина چарпаз формада җашыл шүшә илә инкрустасија едилмишdir. Җарпаз хәтләрин гуртарачагы кичик дәнрә формасында ағ шүшә илә инкрустасија едилмишdir. Җарпаз хәтләрин дөрд үзүндә дә көј рәнкли дәнрәләр вардыр, онларын дөврәси исә гырмызы рәнклә дәнрәләнмишdir (Табло, шәк. 3).

Үчүнчү мунчуг да сыйыг олуб, гара рәнкәдир. Бу мунчуг да иккىни мунчуга охшајыр (Табло, шәк. 1).

Белә тип мунчуглар эн чох XIV—XV әсрләрдә Гызыл Орда шәһәрләrinde вә гәдим Мордов әразисинде кениш җаялмышдыр [11, 232].

Тәдгигатчы В. Б. Деопикә көрә белә мунчуглар III—IV әсрләрдә Шимали Гафгаз абидаләрниң кениш җаялмышдыр [12, 56]. Лакин Азәрбајчанда онларын нұмунәләри даһа гәдим дөврләрдә тәсадүф едилir.

Иккىни тиип мунчугларын ичәрисинде икиси көзмүнчугу диггәти даһа чох чәлб еди. Бунлардан бири ачыг гәһвәји рәнкли олуб, үзәринде икиси тәрафдән иисан көзү формасында ағ рәнк фонунда, гара рәнкли кирпикләри айдан көрунән икиси көз дүзәлдилмишdir (Табло, шәк. 9).

Ачыг мави рәнкә олар иккىни көзмүнчугунын үзәринә дөрд тәрәфдән көзчүкләр дүзәлдилмишdir вә бу көзчүкләр бириңчијә нисбәтән сәлигесиз назырламыш (Табло, шәк. 12). Белә көзчүклү мунчуглары назырламаг учун әввәлчә мунчуглар вә аյрыча олараг көзләр назырланирды, соңра һәммин «көзләр» назыр мунчуга кејдирилир вә јенидән һәммин јерә маје шүшә күтләси төкүлүрдү. Мәркәзи «көзүн» этрафына икиси рәнк, ағ вә гара, бә’зи һалларда көј рәнкли шүшә күтләси төкүлүр вә беләликләр ағ фонда гара киприкләр алышырды. Һаггында бәңс етдијимиз көзмүнчугу да бу үсулла назырламышдыр. В. Б. Деопикиниң фикринчә, бу тип мунчуглар Џахын Шәргдә назырламыш вә башга өлкәләрдә җаялмышдыр [12, 48].

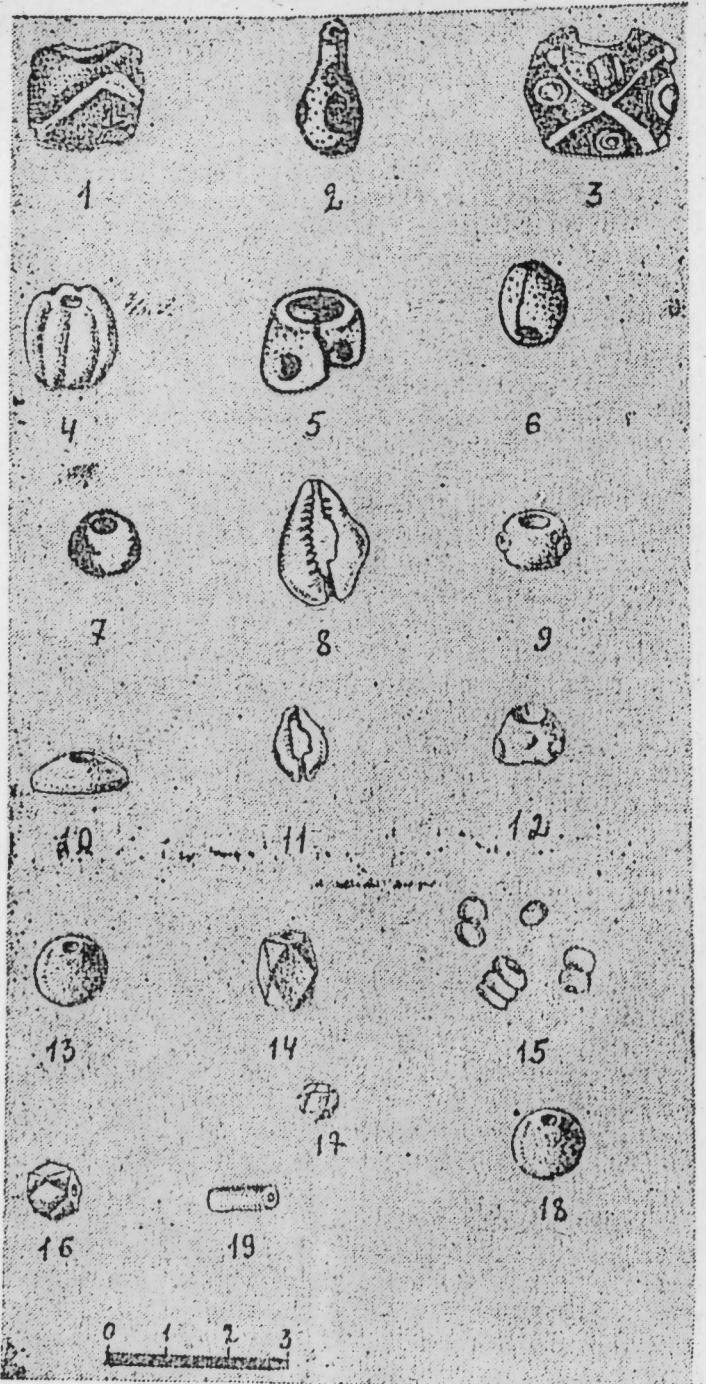
Азәрбајчанда белә мунчуглар һәлә б.е.-дан әввәл I миниллијин орталарындан җаялмаға башламышдыр вә сон илләрдәк халгын мәишиттәнде истигадә олунур [13, 71]. Илк орта әср абидаләрниң даһа чох тапылмышдыр ки, бу да әразимиздә белә мунчуг типләрнине бир нечә истеңсал мәркәзи олмасы фикрини ирәли сүрмәјә имкан верир.

Көзмүнчугларындан тәкчә бәзәк кими дејил, амулет кими дә истигадә олунмушdur вә назырда Азәрбајчаның бә’зи қандләрниң бу адәт җашамагда давам еди. Ҳүсусилә көрпә ушагларын голларына, яхуд башына көз мунчугу тахылар ки, ону пис көзләрдән горусунлар. Көзмүнчугуны нәнини көрпә ушагларын палтарларына, һәтта иеңәләрн гулпуна бағлајылар ки, онлары пис көзләрдән, һәр чур шәр гүввәләрдән горусунлар.

Шүшәдән назырламыш мунчугларын бир ниссәсini хырда «дары мунчуглар» тәшкил еди. Онлар көј, җашыл, гара вә сары рәнкәдирләр (Табло, шәк. 15). Бунлардан палтарларын яхасына, голларына, этајине тикиб, ону бәзәмәк учун истигадә едирилир. Ейни заманда онлары сапа дүзәрәк голбағ вә мунчуг да назырлајырдылар.

Үчүнчү тип мунчуглар ачыг көј рәнкли пастадан дүзәлдилмиш мунчуглардыр. Бунларын сајы бешдир. Мунчуглардан икиси ириәлчүлү олуб, чох кобуд шәкилдә назырламышдыр (Табло, шәк. 4, 5). Үчүнчү мунчуг исә тәбәрзин формалы олуб, јухары ниссәләри ени, ашағыа кетдиңчә назикләнир (Табло, шәк. 10).

Галан икиси мунчуг да чәлләк формалы олуб, үзәрләри һамар дүзәлдилмишdir, өлчүләри чох кичикдир (Табло, шәк. 6, 7).



Бу тип мунчуг нүүнэллэринэ Азэрбајчанын вэ Загафгизијашын антк вэ илк орта эср абицэллэриндэ раст кэлинир.

Дөрдүчү тип мунчуглар балыггулагындан олан мунчуглардыр. Буйларын сајы икидир. Буйлардан биринин һүндүрлүүжү 2 см, икинчинин иш һүндүрлүүжү 1 см-дир. (Табло, шэк, 8,11). Каурилэрэ халг арасында

«гарыјарыг» да дејилир вэ онлардан бир амулет кими истифадэ олунур. Назырда бэ'зи јерлэрдэ онлара дини е'тигад објекти кими баҳыр вэ көрпэ ушагларын палтарларына тикирлэр ки, онлары шэр гүввэлэрдэн горусун вэ онлара јуху кэтирсии. Хүсусилэ Азэрбајчанын шималында вэ Шимали Гафгаз абицэллэринде чохлу мигдарда аурилэрин тапылмасы бэ'зи тэдгигатчылары белэ бир фикрэ кэтириб чыхартмышдыр: «Экэр Дағыстаны тичарэт јолларынын мэркэзинде јерлэшмэси вэ Дэрбэнд кечиди васитэси илэ Аралыг дэнизи саһилләри өлкәләри илэ элагэ сахламасыны нэээрэ алсаг дејэ биләрик ки, каурилэрин чоху мэһз Аралыг дэнизи саһилләриндэн Дағыстана дахил олмуш, орадан исэ Гафгаза, Волга боју саһилләринэ вэ башга јерлэрэ јаялмышдыр» [14, 224].

ӘДӘБИЙДАР

1. Каражмедова А. А. Бусы как один из источников изучения истории Кавказской Албании. Автореферат канд. диссертации. — Ереван, 1978. 2. Асланов Г. М. Торнаггала-да археологи газынтылар. Азэрб. ССР ЕА Хәбәрләри. — Бакы, 1961, № 8. 3. Фоменко В. П. Раскопки мавзолея и некрополя близ городища Орен-Кала в 1958 г. — Труды Азербайджанской Орен-Калининской археологической экспедиции. Том III, М.—Л., 1965 г., 4. Газиев С. М. Гәблә шәһәрчүннү тарихи археологи тэдгиги. — Бакы, АММ, V чылд, 1964, IV табло. 5. Джазарзаде И. М. Историко-археологический очерк старой Гяндже. — Баку, 1949. 6. Деопик В. Б. Классификация и хронология аланских украшений VI—IX вв. — М., МИА № 144, 1963, V табло, 21—22-чи шәкилләр. 7. Алхазова Н. И. Материальная культура раннесредневековой Восточной Грузии. Автореферат канд. диссертации. — Тбилиси, 1981. 8. Юсупов, Х. Курганы Шасенем-Кыра. История и археология Средней Азии. — Ашхабад, 1978. 2—3-чу шәкилләр. 9. Рзаев Н. Искусство Кавказской Албании (IV в. до н. э.—VII в. н. э.). — Баку, 1976. 10. Тагиев Р. Каражмедова А. Бусы талышской зоны. Археологические и этнографические изыскания в Азербайджане. — Баку, 1977. 11. Алихова А. Е. Муранский могильник. — М., МИА № 114, 1951. 12. Деопик В. Б. Классификация бус Северного Кавказа. — М., Советская археология, 1959, № 3. 13. Нуриев А. Б. Гафгаз Албанијасынын шүшә мә'мұлаты вэ иштесаль тарихи. — Бакы, 1981. 14. Крупнов Е. И. Новый памятник древних культур Дагестана. — М., МИА, 1951, № 23.

Азэрб. ССР ЕА Тарих Институту

Альнымышдыр 23. X 1985

Б. А. Раджабова

О БУСАХ ИЗ ШАБРАНА

В статье описываются около 50 бус, найденных во время раскопок городища Шабран. Прослеживается производство и разбирается смысловое значение их употребления.

В зависимости от материала изготовления бусы подразделяются на четыре типа. Первый тип объединяет сердоликовые бусы, второй — бусы, изготовленные из стекла, третий — бусы из светло-голубой пасты и четвертый — бусы, изготовленные из раковин. Указан ареал их распространения.

B. A. Rajabova

ABOUT THE BEADS OF SHABRAN

In the article are about fifty beads, which were found during the excavations of ancient town Shabran, described. The production and their usage meaning are proceeded and deciphered. On dependence of the making material beads are subdivided into four types. The areal of spreading and parallels for each of them are stated: 1 type unites cornelian beads; 2 type beads were made from glass; 3 type beads—from light-blue paste; 4 type beads—from mussel.

УДК 711

ГРАДОСТРОИТЕЛЬСТВО

А. Д. ПАШАЕВ.

ИСТОРИКО-КУЛЬТУРНЫЕ ОСНОВЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖИВШЕЙСЯ СЕТИ ПОСЕЛЕНИЙ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. А. Усейновым)

В современных условиях, когда изолированное существование населенных мест по объективным причинам невозможно, выдвигаются различные градостроительные решения формирования их во взаимосвязанных группах на основе развитых связей: производственно-технологических, трудовых, торговых, культурно-бытовых и административных. Это обусловило разработку научных методов планирования систем расселения, где основным источником дальнейшего перспективного развития поселений является их функциональная роль в хозяйственной специализации района.

Вместе с тем, при разработке проектов районной планировки выявляется множество исторически сложившихся поселений, утративших сегодня необходимые производственные функции. Проектировщики ранее относили их к категории «неперспективных», «ссылаемых» или «ограниченного развития» (по существу также неперспективных), а в настоящее время по указанию Госстроя ССР рассматривают как «сохраняемые», так как переселение их жителей во вновь создаваемые укрупненные села стало экономически нерентабельным. Так была приостановлена ошибочная градостроительная деятельность в районной планировке, которая в конечном итоге приводила к частичной утрате материальных и духовных ценностей, накопленных в ходе исторического развития сложившейся сети поселений.

Однако еще и сейчас, при формировании перспективной системы расселения доля участия этих «сохраняемых» поселений не решена как в методологическом, так и организационном плане. Их жители из-за неблагоприятных культурно-бытовых условий и отсутствия мест приложения труда мигрируют в более развитые населенные пункты, а запущенные родовые поселения, постепенно разрушаются. Таких примеров в стране немало, особенно на Кавказе, в горных районах Азербайджана—Кубинском, Кусарском, Дивичинском, Закатальском, Исмаиллинском и др.

Лишь немногие из исторически сложившихся поселений, наиболее уникальные в историко-культурном и природно-климатическом отношении, планируются с перспективой их рекреационного или музейного использования. Здесь сложившаяся застройка с памятниками архитектуры, археологии в сочетании с окружающим ландшафтом приспособливается для размещения туристских объектов и музейной экспозиции,

а местное население привлекается в сферу обслуживания. Тогда в этих поселениях возникает принципиально новый тип хозяйственной деятельности, который изменяет не только структуру трудозанятости местного населения, но и градообразующую основу самих поселений, их функционально-пространственную организацию, где главными элементами становятся обслуживающие учреждения. При этом образуется диспропорция в соотношении между временным населением — отдыхающими, туристами и сезонными работниками (с положительным сальдо) и постоянным населением — коренными жителями, собственно субъектами и носителями духовных ценностей прошлого (с отрицательным сальдо).

Наряду с этим, имеет место и другое, когда в связи с изменением хозяйственной специализации всего района в ряде его исторически сложившихся поселений («развиваемых» и «сохраняемых») вводятся принципиально новые виды сельскохозяйственного производства. Например, традиционная животноводческая специализация ряда поселений сменяется земледельческой или в самом земледелии производство зерновых культур сменяется производством овощных или других сельскохозяйственных культур. Все это приводит не только к изменению структуры занятости населения или градообразующей базы этих поселений, но и к изменениям характера мятниковской миграции к местам приложения труда, и как правило, к значительным осложнениям в транспортной доступности. Так, жители горных поселений Кусарского района республики, потомственные животноводы, из-за организации овощного производства ежедневно отправляются на работу в низовья, затрачивая на трудовые поездки от одного до двух часов.

Таким образом, при преобразовании исторически сложившейся сети поселений на практике мы сталкиваемся с двумя основными положениями: снижением функциональной роли в хозяйствах района — одних поселений и коренным изменением традиционной хозяйственной специализации — других. В обоих случаях прерывается взаимосвязь хозяйственной деятельности поселений с исторически сложившейся культурой, нарушается целостность и преемственность ее дальнейшего развития и, что весьма существенно, утрачивается опыт прошлого.

Коренные жители, являясь исторически сложившимися производительными силами, вырабатывают на протяжении всего своего развития традиционные виды труда, отражающие их культуру в целом. При этом наблюдается их неразрывная связь с окружающей природной средой и животным миром. Утрата одного из звеньев этой сложной цепи, как правило, влечет за собой ее полный разрыв.

Так, например, в древнем сел. Кала на Апшероне, из-за отсутствия питьевой воды в артезианских колодцах и ошибочно установленной экономической бесперспективности его, основная часть коренного населения, занимающегося издревле овцеводством, мигрировало и сократилось по сравнению с 1950 г. на 80%. В настоящее время оно проживает в наиболее развитых населенных местах Апшеронской агломерации, где занимается главным образом выращиванием бахчевых культур. В результате этих преобразований были утеряны ценнейшие породы племенных «калинских» овец (столь необходимые сегодня в свете реализации продвольственной программы) и множество других традиционных форм и видов труда, быта и культуры древнего поселения. При этом его запущенные строения — уникальные памятники архитектуры народного зодчества — подвергались значительным естественным разрушениям.

Аналогичная картина складывается и в других поселениях, где при

их преобразований не учитываются связи хозяйственной деятельности с исторически сложившейся здесь культурой. Отсюда становится очевидной недостаточная проработка вопросов сохранения и использования культурного наследия в схемах и проектах районной планировки, а также на уровне формирования групповых структур в системе расселения. Проектировщики, как правило, ограничиваются перечислением лишь памятников архитектуры и градостроительства района, взятых на государственную охрану, а также механическим переносом в пояснительные записки общепринятого статуса о режимных зонах.

В этой связи мы выдвигаем Закон об историко-культурном потенциале поселений, устанавливающий связь настоящего с прошлым поселений в их генетическом развитии. Посредством этого закона раскрываются движения, изменения и преобразования, совершившиеся в исторических процессах и пространственной структуре сложившихся поселений, а также выявляются потенциальные возможности градостроительного использования их культурного наследия, в том числе и тех поселений, которые утратили производственные функции в структуре современного хозяйственного организма.

Раскрытие историко-культурного потенциала поселений осуществляется путем глубокого изучения их материальных и духовных ценностей, накопленных и частично скрытых в ходе исторического развития. Наряду с этим выявляются ареалы традиционных культурно-бытовых и торговых связей, имеющих весьма существенное значение при формировании планировочного каркаса будущей групповой структуры расселения, чем и определяется основополагающая роль культурного наследия в преобразовании сложившейся сети поселений, а следовательно, необходимость предпроектных историко-культурных изысканий при разработке районной планировки и схем группового расселения.

Из всего изложенного мы пришли к следующим выводам.

1. Преобразование сложившейся сети поселений происходит на фоне исторического поступательного развития, т. е. непосредственно связано с проблемой преемственности, где культурное наследие является ие второстепенным по отношению к производственно-технологическим или экономическим элементам, как это принято в практике районной планировки, а одним из основных компонентов развития системы расселения.

2. Регенерация исторически ценной застройки реконструируемых поселений должна осуществляться в тесной взаимосвязи с развитием исторически сложившихся производительных сил и традиционного хозяйства.

Институт архитектуры и искусства АН АзССР

Поступило 23. X 1984

А. Д. Пашаев

**ЈАШАЙШ МӘНТӘГӘЛӘРИ ШӘБӘКӘСИНИН СИМАСЫНЫН
ДӘЖИШДИРИЛМӘСИНИН ТАРИХИ-МӘДӘНИ ӘСАСЛАРЫ**

Мүәјжән олумушшур ки, јашајыш мәнтәгәләри шәбәкәсинин симасынын дәжишдирилмәси ва оиларын бир-бирилә гарышлыглы сурәтдә әлагәдар олан группларда тәшкіл олумасынын иккى мәнфи өңәти вар: район тәсәррүфатларында ба'зи мәнтәгәләрни фундаментал ролунун ашагы салымасы ва дикәр јашајыш мәнтәгәләрниң эн'әнәви тәсәррүфат ихтиясаслашмасынын көкүндән дәжишдирилмәси. Бууну иәтичесинде јашајыш мәнтәгәләрниң тәсәррүфат фәалијјетинин бурада тарихән јаралыш мәденијјәтлә әлагәси кә-

силир, онун көләчәк инкишафынын тамлығы ва ардычыллығы позулур. Буунула әлагадар јашајыш мәнтәгәләрниң кеңетик инкишафында оиларын бу күнү илә кечимиши арасында әлагә жарадан тарихи-мәдәни потенциал нағызыда ганун ирәли сүрүлүр. Јашајыш мәнтәгәләрниң мәдәни ирсү энәлиниң јерлашдирилмәсиини перспектив системинин инкишафынын әсас тәркиб һиссәләрниң бирине чөврилир. Оиларны макан структурунни јенидән гурулмасы тарихән јаралыш истеңсал гүввәләрниң ва эн'әнәви тәсәррүфатны инкишафы илә сыйх әлагәдә һәјата кечирилир.

A. D. Pashayev

HISTORIC-CULTURAL BASES OF TRANSFORMATION OF HISTORICALLY ESTABLISHED SETTLEMENTS

It is ascertained that a long-term transformation of historically established settlements and the formation of correlated groups has two negative aspects: lowering of the functional role of some settlements and fundamental alteration of economic, traditional specialization of other settlements. In this consequence, the correlation of economic occupation of these settlements with historically established culture is interrupted, the integrity and succession of its further development get broken. In connection with this a law of historic-cultural potential of settlements which establishes the relation between the present and past of these settlements in their genetic development is suggested. On this base cultural heritage of settlements becomes one of the main components of development of the long-term system of settling. The reconstruction of their spatial structure must be fulfilled in close connection with the development of historically established productive forces and traditional economy.

Нефт кимјасы

E. Б. Зејналов, Г. У. Вәлијева, Б. І. Трифел, М. М. Һүсейнов. Сабунчу лајы
нефтшни тәбии ингибиторларынын кинетик анализи 62

МУНДЭРИЧАТ	
Ријазијјат	
<i>Д. М. Исрафилов.</i> Комплекс мүстәвидә верилмиш областларда функцијалара јуммиләшмиш фабер чохһәдлиләрнән дүзәлмиш сыранын хүсуси чәмләри илә јахылашмалар	3
<i>И. М. Исмајылов.</i> Чәкили фәзада дахилемә теоремләр тиپиндә интеграл бә- рабәрсизлик	7
<i>Е. Х. Эзимов, М. Э. Рәсүлов.</i> Һиссә-һиссә сабит әмсаллы параболик тишли тәнилийин аналитик һәлли дифраксија мәсаласы	11
Механика	
<i>З. Э. Мусајев.</i> Мајенин мүнтәзәм һәрәкәтиндә сүр'әт топлананларынын һесаб- ланмасының бир үсули һаггында	15
Ярымкечирчиләр физикасы	
<i>М. И. Элијев, А. О. Элијев, В. И. Тагиров, С. Ш. Чәфәров.</i> SBSJ монокристал- ларынын истилек вә гальвономагнит хассәләре	19
<i>Ә. Ш. Абдинов, В. Г. Мәммәдов, Н. Д. Исмајылов, Е. И. Гурбанова, Х. Д. Чә- лилова, Е. К. Һүсейнов.</i> Рb _{1-x} Sn _x Te спитаксиал тәбәгасындә күчлү электрик са- насиин јараттыры гызымар јүкдашыјычыларын термо е. һ. г.-си	22
<i>Т. Х. Эзизов, Г. Һ. Һүсейнов, К. М. Ниғтијев, И. Р. Эмиррасланов.</i> Ромбик ZnLnS ₃ монокристалларынын фотоелектрик хассәләре	24
<i>А. Һ. Абдулајев, Һ. И. Абуталибов, Г. С. Мәһдијев.</i> Бир-биринә бәрабәр ол- мајан мусбәт күтләли һинерболик екситонун әлагә енержиси вә удулма әмсалы (Адиабатик јахылашма)	28
Молекулјар физика	
<i>С. А. Һачыјев, Е. Э. Мәсимов, В. В. Прудко.</i> Агарозанын молекул чәкисинин кел әмәлә қәлмәси просесинә тә'сир	32
Полимерләр физикасы	
<i>Р. М. Элигулијев.</i> Полипропиленни гурулушу вә релаксасија спектрометри- јасы	36
Физики кимја	
<i>А. С. Аббасов, Т. Х. Эзизов, Н. А. Элијев, И. Ј. Элијев, Ф. М. Мустафајев.</i> Мис теллуридләрни монокристалларынын көјәрдилмаси	40
<i>J. X. Шаһвердијев, А. Л. Мустафајева, Э. А. Гулијев.</i> d-α пинен-сиркә тур- шусу-су уч компонентли системдә маје-маје таразынын тәдгиги	43
<i>Н. Б. Дадашов, С. М. Мәммәдов, Д. Б. Тагијев, З. Һ. Зүлфүгаров.</i> Тип сео- литин туршулуғу ила етисиклонексианын оксидләшдиричи чеврилмә реаксијасын- дақы активлији арасында әлагәний тәдгиги	47
<i>А. М. Гашај, О. Т. Касајкина.</i> Полифенолсулфид васитасиlä тормозланмыш олаи күмөлүн оксидләшмәсина күмилһидропероксид әлавәсина тә'сир	50
Үзви кимја	
<i>И. А. Мустафајев, Ф. Ф. Муганлински, Ф. М. Шаһвердијева, [С. Н. Фишер, А. И. Ачыјева.</i> Паррафинләрни адсорбсија јолу илә гурудулмасы	54
Гејри-үзви кимја	
<i>В. Р. Чәркәзова, Ф. Н. Мусајев, З. Ш. Гарајев, Х. С. Мәммәдов.</i> Бензој тур- шусу вә онун пара-терәмәләрни S ₂ металлары илә комплекс бирләшмәләре	58

Кеокимја

С. А. Мәммәдова, Т. Г. Һәсәнов. Биткиләрдәки карбоһидрокен дөвранында
кеокимјанын ролу 66

Агрокимја

Ә. Н. Күләһмәдов, М. О. Һүмәтөв, Н. А. Агајев. Суперфосфат күбрәси әса-
сында алымыш јени нөв мүрәккәб дәнәвәр микрокүбрәснинең јонча биткиси мән-
сулдарлыгына тә'сир 69

Әдәбијјатшүаслыг

А. Г. Рзајев, А. И. Кертсен. Низами һаггында 74

Археолокија

Һүсейин Чидди. Шамахы-Глазго тичарәт әлагәләри 76
Б. А. Рәчәбова. Шабраңдан тапылмыш мүнчуглар һаггында 79

Шәһәр ишааты

А. Д. Пашајев. Џашајыш мәнтәгәләри шәбәкәснинең симасының дәјишдирил-
масинин тарихи-мәдәни эсаслары 82

СОДЕРЖАНИЕ	
Математика	
Д. М. Исраилов. Приближения функций частными суммами ряда по обобщенным полиномам Фабера в областях комплексной плоскости	3
И. М. Исмаилов. Интегральное неравенство типа теорем вложения в весовом пространстве	7
Э. Х. Азимов, М. А. Расулов. Аналитическое решение уравнения параболического типа с кусочно-постоянными коэффициентами (задача дифракции)	12
Механика	
З. А. Мусаев. Об одном способе определения компонентов скорости при равномерном движении жидкости	16
Физика полупроводников	
М. И. Алиев, А. О. Алиев, В. И. Тагиров, С. Ш. Джадаров. Тепловые и гальваномагнитные свойства монокристаллов SbS ₂	20
А. Ш. Абдинов, В. К. Мамедов, Н. Д. Исмаилов, Э. И. Курбанова, Х. Д. Джалилова, Э. К. Гусейнова. Термоэдс горячих носителей тока, созданных сильным электрическим полем СВЧ, в эпитаксиальных слоях	23
Т. Х. Азизов, Г. Г. Гусейнов, Г. М. Нифтигеев, И. Р. Амиррасланов. Фотоэлектрические свойства ромбического монокристалла GaInS ₃	25
А. Г. Абдуллаев, Г. И. Абуталыбов, Г. С. Мехтиев. Энергия связи и коэффициент поглощения гиперболического экситона с неравными положительными массами (адиабатическое приближение)	29
Молекулярная физика	
С. А. Гаджиев, Э. А. Масимов, В. В. Прудько. Влияние молекулярной массы на студнеобразующие свойства агарозы	33
Физика полимеров	
Р. М. Алигулиев. Релаксационная спектрометрия и структура полипропилена	37
Физическая химия	
А. С. Аббасов, Т. Х. Азизов, Н. А. Алиева, И. Я. Алиев, Ф. М. Мустафаев. Выращивание монокристаллов теллуридов меди	41
Л. Х. Шахвердиев, А. Л. Мустафаева, А. А. Кулиев. Исследование равновесия жидкость — жидкость в трехкомпонентной системе d-а-пинен — уксусная кислота — вода	44
Н. Б. Дадашев, С. М. Мамедова, Д. Б. Тагиев, Э. Г. Зульфугаров. Связь между активностью и кислотностью цеолитов типа H _n Nam _m У фожазита в реакции окислительного превращения этилциклогексана	48
А. М. Карай, О. Т. Касаикина. Торможение процесса окисления кумола полифенол- и аминофенолсульфидами	51
Органическая химия	
И. А. Мустафаев, Ф. Ф. Муганлинский, Ф. М. Шахвердиева, С. И. Фишер, А. Н. Аджиева. Адсорбционная осушка парафинов	55
Неорганическая химия	
В. Р. Черкезова, Ф. Н. Мусаев, З. Ш. Караев, Х. С. Мамедов. Комплексы бензойной кислоты и ее пара-производных с S ²⁻ — металлами	59

Геохимия	67
С. А. Мамедова, Т. Г. Гасанов. К вопросу о геохимической роли растений в круговороте углеводородов	67

Агрономия	70
А. Н. Гюльхамедов, М. О. Гумбатов, Н. А. Агаев. Влияние нового вида сложного гранулированного микроудобрения на основе суперфосфата (ГСМУ) на урожайность сена люцерны	70

Литературоведение	75
А. К. Рзаев. Герцен о Низами	75
Археология	77
Г. А. Джидди. Торговые связи Шемахи с Глазго	77
Б. А. Раджабова. О бусах из Шабрана	80

Градостроительство	84
А. Д. Пашаев. Историко-культурные основы преобразования сложившейся сети поселений	84

9. Текст статьи печатается на белой бумаге через два интервала на одной странице листа, стандартного размера, с полями с левой стороны (не более 28 строк на одной странице по 58—60 знаков в строке). В тексте нельзя делать рукописные вставки и вклейки.

Статьи, напечатанные на портативной машинке, не принимаются.

10. Текст статьи должен быть изложен кратко, тщательно отредактирован и подписан авторами в печать. В математических статьях желательно избегать доказательств теорем, лемм и т. п. При использовании в тексте сокращенных названий (кроме общепринятых) необходимо давать их расшифровку.

11. Математические и химические формулы и символы в тексте должны быть вписаны четко. Следует избегать громоздких обозначений, применения, например, дробные показатели степени вместо радикалов, а также \exp . Занумерованные формулы обязательно включаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки. Построенные и надстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом, дугами сверху и снизу:

$$R^n, r_n$$

Готические буквы нужно обводить (в кружок) красным карандашом. Буквы готического шрифта в рукописях не использовать; векторные величины — подчеркивать черным. Буквы латинского рукописного шрифта следует отметить на полях (например, Гг рукоj.).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные) и строчные буквы латинского алфавита, имеющие сходное начертание (Cc ; Kk ; Pp ; Oo ; Ss ; Uu ; Vv ; и т. д.), буквы $I(i)$ и $J(j)$, букву I и римскую единицу I , а также арабскую цифру I и римскую I' , (вертикальная черта), I и штрих в индексах, I (латинское эль) и e . Прописные буквы подчеркивают карандашом двумя черточками снизу (C), а строчные — сверху (c).

Следует избегать знаков типа \sim (волна), \odot , \oplus , \otimes ; $\square \sqsupseteq \diamond \vee \wedge$ (крышки) над и под буквами, а также знаков:

$$h \times \underline{e}, \ddot{\phi}\phi, \ddot{\phi}, \ddot{\phi}$$

Латинские названия вписываются на машинке.

Слова «теорема», «лемма», «следствие», «определение», «замечание» и т. п. следует подчеркивать штриховой чертой, а текст утверждений типа теорем — волнистой чертой (исключая математические символы).

При выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться международной системы единиц СИ.

12. При описании методики исследования следует ограничиваться оригинальной ее частью. При элементном анализе приводить только усредненные данные.

13. Необходимо тщательно проверить написание местных географических названий.

14. Цитированная литература проводится общим списком на отдельной странице: ссылки в тексте даются порядковым номером в круглых скобках над строкой (например,!). Список литературы оформляется следующим образом:

для книг: инициали и фамилии авторов, полное название книги, место и год издания;

для журнальных статей: инициали и фамилии авторов, название журнала, номер тома, номер выпуска, страница и год издания.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

15. Все статьи должны иметь резюме на английском языке, кроме того, статьи, написанные на русском и азербайджанском языках, должны иметь резюме на азербайджанском и на русском соответственно.

Публикация статьи в «Докладах» не препятствует напечатанию расширенного ее варианта в другом периодическом издании.

Сдано в набор 14. 08. 86. Подписано к печати 04. 03. 87. ФГ 15534. Формат бумаги 70×100 $\frac{1}{16}$. Бумага типографская № 1. Гарнитура шрифта литературная. Печать высокая. Усл. печ. лист 7,47. Усл. кр.-отт. 7,47. Уч.-изд. лист 5 88. Тираж 580. Заказ 1100. Цена 70 коп.

Издательство «Элм».

370143 Баку-143, проспект Нариманова, 31, Академгородок, Главное здание Типография «Красный Восток» Государственного комитета Азербайджанской ССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Баку, ул. Ази Асланова, 80

70 гэл.
коп.

Индекс
76355