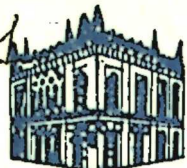


11-168

11



ISSN 0002—3078

АЗЕРБАЙДЖАНСОР ЕЛМЛЕР АНАДЕМИЈАСЫ
АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

МӘРУЗӘЛӘР ДОКЛАДЫ

ТОМ XL ЧИЛД

1984 • 11

УМБ

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

В «Докладах» не публикуются крупные статьи, механически разделенные на ряд 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 решением 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 примут статью в редакцию.

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

1. Статьи, направляемые в редакцию, должны иметь представление члена АН АССР 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 соображений приоритета. Для этого необходимо специальное решение редколлегий.

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 также дать индекс статьи по Универсальной десятичной классификации (УДК). К статье прилагается отпечатанный на машинке реферат в двух экземплярах, предназначенный для передачи в один из реферативных журналов ВИННИТИ.

6. В конце статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнено исследование, фамилии всех авторов а также полный почтовый адрес и номер телефона (служебный и домашний) каждого соавтора.

Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

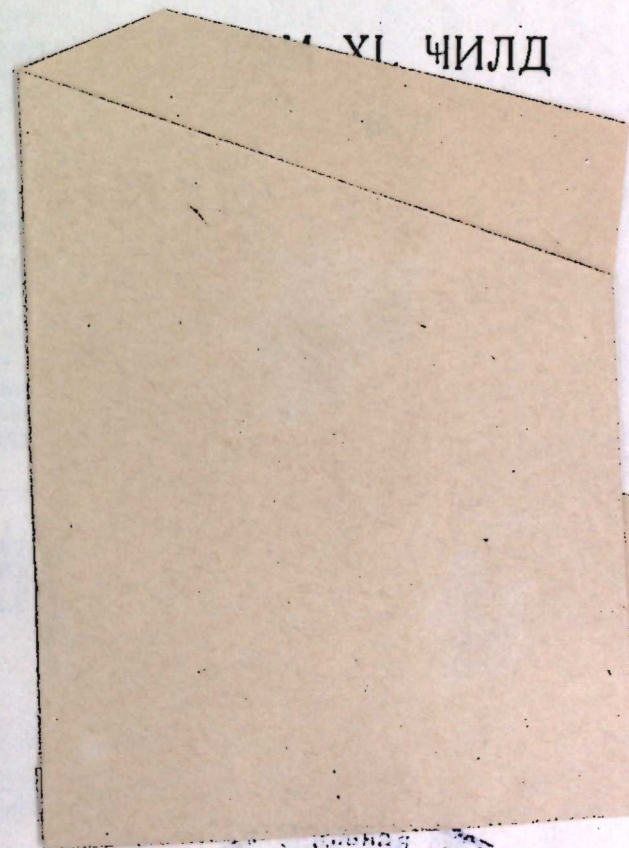
7. Возвращение рукописи автору на доработку не означает, что статья принята к печати. После получения доработанного текста рукопись вновь рассматривается редколлегией. Доработанный текст автор должен вернуть вместе с первоначальным экземпляром статьи, а также ответом на все замечания. Датой поступления считается день получения редакцией окончательного варианта статьи.

8. В «Докладах» публикуются статьи, занимающие не более $\frac{1}{4}$ авторского листа (6 страниц машинописи). В этот объем входят текст, таблицы, библиография (не больше 15 источников) и рисунки, число которых не должно превышать четырех, включая и обозначения «а», «б» и т. д. в том числе вклейки на мелованной бумаге. Вклейки даются только для микрофотографий большого увеличения. Штриховые рисунки (карты, схемы и т. п.) на вклейках не печатаются, а даются на кальке. Текст и графический материал представляются в двух экземплярах. Повторение одних и тех же данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо. Рисунки должны быть выполнены четко, в формате, обеспечивающем ясность передачи всех деталей фотографии представляются на глянцевой бумаге. Подписи к рисункам должны быть напечатаны в 2-х экземплярах через два интервала на отдельной странице. На обороте рисунков мягким карандашом указываются фамилии авторов, название статьи и номер рисунка.

(Продолжение на третьей странице обложки)

МƏ'РУЗƏЛƏР ДОКЛАДЫ

XI ЧИЛД



УДК 517.984

МАТЕМАТИКА

А. С. ФАЙНШТЕЙН

ФРЕДГОЛЬМОВОСТЬ И ИНДЕКС ФУНКЦИИ ОТ ОПЕРАТОРОВ ПРАВОГО И ЛЕВОГО УМНОЖЕНИЯ

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

Пусть X, Y — банаховы пространства над полем $\mathbb{C}$, $L(X, Y)$ — пространство (ограниченных, линейных) операторов из X в Y , $L(X) = L(X, X)$. Операторы $A \in L(X)$ и $B \in L(Y)$ порождают в $L(X, Y)$ операторы соответственно правого и левого умножения.

$$R_A: T \rightarrow TA \text{ и } L_B: T \rightarrow BT, T \in L(X, Y).$$

Изучению операторов умножения посвящено большое число работ (см. [1]). В недавних работах Л. Финалкоу [2—4] изучались условия фредгольмовости операторов $R_A - L_B$ и $R_A \cdot L_B$. В случае, когда пространства X и Y гильбертовы, в [2, 3] найдены формулы для существенных спектров этих операторов, а в общем случае доказаны включения существенных спектров в соответствующие множества (см. левую часть включения (2) ниже) и поставлены вопросы о справедливости обратных включений. Кроме того, в [3, 4] получены формулы для индексов операторов $R_A - L_B$ и $R_A \cdot L_B - \lambda$, $\lambda \in \mathbb{C}$, при условиях, обеспечивающих их фредгольмовость.

В данной статье изучается совместный существенный спектр коммутативного семейства $(R_{A_1}, \dots, R_{A_n}, L_{B_1}, \dots, L_{B_m})$ операторов правого и левого умножения. Полученные результаты позволяют описать существенный спектр голоморфных функций от этого семейства (в смысле [5]) и в частности дать положительные ответы на вопросы Финалкоу (см. теорему 1). При $n=m=1$ мы получаем формулу для индекса оператора $f(R_A, L_B)$, обобщающую формулы из [3, 4].

1. Функтор *Нот* на категории комплексов банаховых пространств. Пусть

$$(X, \alpha): 0 \rightarrow X_n \xrightarrow{\alpha_n} \dots \xrightarrow{\alpha_1} X_0 \rightarrow 0, (Y, \beta): 0 \rightarrow Y_0 \xrightarrow{\beta_1} \dots \xrightarrow{\beta_{m-1}} Y_m \rightarrow 0$$

— цепной и коцепной комплексы банаховых пространств. Аналогично тому, как это делается в гомологической алгебре [6, с. 63], определим на категории комплексов банаховых пространств функтор *Нот*:

$$\text{Нот}((X, \alpha), (Y, \beta)): 0 \rightarrow Z_0 \xrightarrow{\gamma_0} \dots \xrightarrow{\gamma_{n+m-1}} Z_{n+m} \rightarrow 0,$$

где

$$Z_p = \bigoplus_{i+j=p} L(X_i, Y_j), \gamma_p h = h\sigma_i + (-1)^i \beta_j h, h \in L(X_i, Y_j), i+j=p.$$

Комплекс банаховых пространств (X, α) называется точным, если его гомологии $H_i(X, \alpha)$ тривиальны и фредгольмовы, если $H_i(X, \alpha)$

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

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

© Издательство „Элм“ 1984 г.

Сдано в набор 11. 11. 84. Подписано к печати 01. 02. 85. ФГ 00521. Формат бумаги 70×100^{1/16}. Бумага типографская № 1. Гарнитура шрифта литературная. Печать высокая. Усл. печ. лист 8,12. Усл. кр.-отт. 8,12. Уч.-изд. лист 6,5. Тираж 605. Заказ 1542. Цена 70 коп.

Издательство „Элм“.

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

Адрес: г. Баку, Коммунистическая, 10. Редакция „Известий Академии наук Азербайджанской ССР“

конечномерны. Индексом цепного (коцепного) фредгольмова комплекса называется число $\text{ind}(X, \alpha) = \sum_i (-1)^{n-i} \dim H_i(X, \alpha)$ (соответственно $\sum_i (-1)^i \dim H_i(X, \alpha)$).

Лемма 1. Коцепной комплекс (X, α) не точен (не фредгольмов) тогда и только тогда, когда для некоторого i , $0 \leq i \leq n$, существуют такие ограниченные последовательности $\{x_k\} \subset X_i$, $\{f_k\} \subset X_i^*$, что $f_k(x_k) = 1$ (соответственно $f_k(x_j) = \delta_{kj}$ — символ Кронекера) и $\alpha_i x_k \rightarrow 0$, $\alpha_{i-1} f_k \rightarrow 0$.

На основании леммы 1 доказывается

Предложение 1. Если один из комплексов (X, α) и (Y, β) не точен, а другой не фредгольмов, то и комплекс $\text{Hom}((X, \alpha), (Y, \beta))$ не фредгольмов.

Предложение 2. Если комплексы (X, α) и (Y, β) фредгольмовы, причем образы операторов α_i и β_j — дополняемые подпространства, то комплекс $\text{Hom}((X, \alpha), (Y, \beta))$ фредгольмов и имеет место изоморфизм

$$H_p(\text{Hom}(X, \alpha), (Y, \beta)) \approx \bigoplus_{i+j=p} L(H_i(X, \alpha), H_j(Y, \beta)).$$

2. Семейства операторов правого и левого умножения. Пусть $A = (A_1, \dots, A_n)$ и $B = (B_1, \dots, B_m)$ — коммутативные семейства операторов в банаховых пространствах X и Y , R_A и L_B — соответствующие семейства операторов правого и левого умножения.

В работах Тейлора [5, 7] по коммутативному семейству A операторов в пространстве X строятся (изоморфные) цепной и коцепной комплексы $E(X, A)$ и $F(X, A)$, определяются совместный спектр семейства A как множество $\sigma(A)$ тех $\lambda \in \mathbb{C}^n$, для которых нарушается точность комплекса $F(X, A - \lambda I)$, и строится голоморфное функциональное исчисление от нескольких операторов.

В [8] на основе теории Тейлора определяются фредгольмовость, индекс и совместный существенный спектр коммутативного семейства операторов: семейство A фредгольмово, если комплекс $F(X, A)$ фредгольмов, $\text{ind}(A) = \text{ind} F(X, A)$,

$$\sigma_e(A) = \{\lambda \in \mathbb{C}^n : A - \lambda I \text{ не фредгольмово}\}.$$

Нам понадобятся также несколько более широкие, чем $\sigma(A)$ и $\sigma_e(A)$, множества. Пусть $\tilde{\sigma}(A) = \mathbb{C}^n \setminus \{\lambda \in \mathbb{C}^n : \text{комплекс } F(X, A - \lambda I) \text{ точен и образы граничных операторов дополняемы}\}$, $\tilde{\sigma}_e(A) = \mathbb{C}^n / \{\lambda \in \mathbb{C}^n : \text{комплекс } F(X, A - \lambda I) \text{ фредгольмов и образы граничных операторов дополняемы}\}$.

Отметим, что всякая область голоморфности в $\mathbb{C}^n$, содержащая $\sigma(A)$, содержит и $\tilde{\sigma}(A)$. Кроме того, очевидно, $\sigma(A) = \tilde{\sigma}(A)$ и $\sigma_e(A) = \tilde{\sigma}_e(A)$, если A состоит из одного оператора или если X гильбертово.

Следующая лемма устанавливает связь между семействами операторов умножения и функтором Hom на категории комплексов.

Лемма 2. Комплексы $F(L(X, Y), (R_A, L_B))$ и $\text{Hom}(E(X, A), F(Y, B))$ изоморфны.

Из леммы 2 и предложений 1 и 2 следует

Предложение 3. Справедливы включения

$$\sigma_e(A) \times \sigma(B) \cup \sigma(A) \times \sigma_e(B) \subseteq \sigma_e(R_A, L_B) \subseteq \tilde{\sigma}_e(A) \times \tilde{\sigma}(B) \cup \sigma(A) \times \tilde{\sigma}_e(B). \quad (1)$$

Оператор $A \in L(X)$ порождает операторы умножения не только в $L(X, Y)$, но и в $L(X)$, а также в $C(X)$ — фактор-алгебре $L(X)$ по идеалу компактных операторов: $L_A h = \pi(A)h$, $R_A h = h\pi(A)$, где $h \in C(X)$, π — естественное отображение $L(X)$ на $C(X)$. Если A — семейство операторов, то совместные спектры соответствующих семейств операторов умножения будут, вообще говоря, различны. Желая указать, в каком пространстве рассматривается семейство операторов умножения, будем использовать обозначения

$$\sigma(L_A, L(X)), \sigma(R_A, L(X)), \sigma(L_A, C(X)), \sigma(R_A, C(X)).$$

Лемма 3. Имеют место равенства

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(A) &= \sigma(L_A, L(X)) = \sigma(R_A, L(X)), \\ \tilde{\sigma}_e(A) &= \sigma(L_A, C(X)) = \sigma(R_A, C(X)). \end{aligned}$$

Теорема 1. Пусть A, B — коммутативные семейства операторов, $f = (f_1, \dots, f_k)$ — семейство функций, голоморфных в окрестности $\sigma(R_A, L_B)$. Тогда имеет место включение

$$f[\sigma_e(A) \times \sigma(B) \cup \sigma(A) \times \sigma_e(B)] \subseteq \sigma_e f(R_A, L_B). \quad (2)$$

Равенство в (2) справедливо при одном из следующих условий:

1. Каждое семейство A и B или действует в гильбертовом пространстве или состоит из одного оператора. 2. $k = 1$, причем $f = f_1$ определена в $V_1 \times V_2$, где V_1 и V_2 — области голоморфности, содержащие соответственно $\sigma(A)$ и $\sigma(B)$.

Доказательство. Включение (2) и равенство в (2) при условии 1 следуют из предложения 3 и теоремы об отображении совместного существенного спектра [8, 9].

Далее, при $k = 1$ значения f на крайних множествах из включений (1) оказываются одинаковыми. Это следует из леммы 3 и единственности функционального исчисления в области голоморфности [10].

Из предложения 2 и леммы 2 вытекает

Предложение 4. Пусть семейства A и B фредгольмовы, причем выполнено условие 1 теоремы 1. Тогда семейство (R_A, L_B) фредгольмово и

$$\text{ind}(R_A, L_B) = (-1)^n \text{ind}(A) \cdot \text{ind}(B), \quad (3)$$

где n — число элементов семейства A .

3. Индекс оператора $f(R_A, L_B)$ при $n = m = 1$. Теорема 1 дает необходимое и достаточное условие для фредгольмовости оператора $f(R_A, L_B)$. Обобщая рассуждения [2, 3], можно показать, что из этого условия вытекает следующее: f имеет на $\sigma(A) \times \sigma(B)$ конечное число нулей $\{(\lambda_i, \mu_i)\}_{i=1}^N$, причем для каждого i хотя бы одна из точек, λ_i , μ_i — изолированная точка спектра. Упорядочим множество $\{(\lambda_i, \mu_i)\}_{i=1}^N$ так, чтобы для некоторого p , $0 \leq p \leq N$, $\lambda_1, \dots, \lambda_p$ были изолированными точками $\sigma(A)$, а $\mu_{p+1}, \dots, \mu_N \in \sigma(B)$. Обозначим через R_{A_i} и

P_{B, μ_i} (конечномерные) проекторы Рисса, соответствующие изолированным точкам λ_i и μ_i . Введем, наконец, числа

$$k_i = \begin{cases} \text{порядок нуля функции } \varphi(w) = f(i, w) \text{ при } w = \mu_i, & 1 \leq i \leq p \\ \text{порядок нуля функции } \varphi(z) = f(z, \mu_i) \text{ при } z = \lambda_i, & p+1 \leq i \leq N. \end{cases}$$

Теорема 2. Если оператор $f(R_A, L_B)$ фредгольмов, то

$$\begin{aligned} \operatorname{ind} f(R_A, L_B) &= \sum_{i=1}^p k_i \operatorname{ind}(B - \mu_i) \cdot \operatorname{rank} P_{A, \lambda_i} - \\ &- \sum_{i=p+1}^N k_i \cdot \operatorname{ind}(A - \lambda_i) \operatorname{rank} P_{B, \mu_i}. \end{aligned} \quad (4)$$

Все результаты этой статьи (кроме леммы 3) переносятся на семейства операторов в тензорном произведении банаховых пространств вида $(A \times I, I \times B)$ со следующими изменениями: результаты п. 1 и лемма 2 формулируются для тензорного произведения конечномерных комплексов—конструкций, аналогичной конструкции функтора *Hom* [6, с. 213], причем в лемме 2 участвуют только конечномерные комплексы; в (3) отсутствует множитель $(-1)^n$, в (4) минус заменяется на плюс.

Результаты об операторах в тензорном произведении гильбертовых пространств, аналогичные предложениям 2 и 4, получены в [11, 12]; при $n=m=1$ существенный спектр оператора $f(A \otimes I, I \otimes B)$ описан в [13]; аналог теоремы 2 для полиномов доказан в [14].

Автор благодарит Ю. В. Туровского и В. С. Шульмена за полезные обсуждения результатов.

Литература

1. Далецкий Ю. Л., Крейн М. Г. Устойчивость решений дифференциальных уравнений в банаховом пространстве.—М., 1970.
2. Fialkow L.—Operator Theory 1980, 3, №1, p. 89—113.
3. Fialkow L.—Trans. Amer. Math. Soc., 1981, 267, p. 157—174.
4. Fialkow L.—Canad. J. Math., 1981, 33, №5, p. 1205—1231.
5. Taylor J. L.—Acta Math., 1970, 125, №1—2, p. 1—38.
6. Маклейн С. Гомология, М.: Мир, 1966.
7. Taylor J. L.—J. Funct. Anal., 1970, 6, № 2, p. 172—191.
8. Файнштейн А. С. В кн.: Материалы науч. конф. аспирантов АН АЗССР. Баку, 1978 г., с. 31—36.
9. Файнштейн А. С.—Функц. анализ, 1980, т. 14, № 2, с. 83—84.
10. Taylor J. L.—Advances Math., 1972, 9, № 2, p. 183—252.
11. Croşa C., Vasilescu F. H.—Preprint INCREST. Bucharest, 1980, № 5.
12. Putinar M.—Preprint INCREST. Bucharest, 1980, № 39.
13. Schecter M., Snow M.—Proc. Royal Irish Acad., 1975, 75A, № 13, p. 121—127.
14. Ichise T.—Trans. Amer. Math. Soc., 1978, 235, p. 75—113; 237, p. 223—254.

Институт математики и механики АН АЗССР

Поступило 24. V. 1982

А. С. Файнштейн

САҒ ВӘ СОЛ ҺАСИЛ ОПЕРАТОРЛАРЫНДАН ФУНКЦИЈАЛАРЫН ФРЕДГОЛЬМЛУЛУҒУ ВӘ ИНДЕКСИ

Мәғаләдә Банах фәзаларында тәсир едән сағ вә сол һасил операторлары аңласынып, J. Л. Тејлор типли үмүми мүнүм спектриндән бәһс олунур. Алынған нәтиҗәләр сағ

вә сол һасил операторларындан һоломорф функцијаларын мүнүм спектрин тәдгиг етмәјә вә индекс үчүн дәгиг дүстур алмаға имкан верир.

Л. А. Файнштейн икки мәғаләсиндә һасил операторларынын мүнүм спектрин һағында гојулан проблемләрин мүнбәт һәлли верилмишдир.

A. S. Fainstein

FREDHOLMNESS AND INDEX OF A FUNCTION OF LEFT AND RIGHT MULTIPLICATION OPERATORS

J. L. Taylor's type joint essential spectrum of a family of left and right multiplication operators in the space of operators from one Banach space into another is studied in this paper. The results are used to describe essential spectra of holomorphic functions of left and right multiplication operators and to prove an index formula.

As a corollary of the results we give a positive answer to the questions on essential spectra of multiplication operators raised in two papers of L. A. Fialkow.

ОБ УСТОЙЧИВОМ МЕТОДЕ СХОДИМОСТИ ИНТЕГРАЛОВ ФУРЬЕ С ВОЗМУЩЕННОЙ ПОДЫНТЕГРАЛЬНОЙ ФУНКЦИЕЙ

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

Пусть $f(x) \in L_2(a, b)$ и $\{\varphi_k(x)\}_{k=1}^{\infty}$ является ортонормированной системой

$$c_k = \int_a^b f(x) \varphi_k(x) dx, \quad k=1, 2, \dots$$

и

$$\tilde{c}_k = c_k + \Delta c_k.$$

В работе [1] при некоторых ограничениях на Δc_k исследована возможность следующего приближенного равенства:

$$f(x) \approx \sum_{k=1}^N \tilde{c}_k \varphi_k(x)$$

При этом Δc_k названы возмещениями. Такой метод акад. А. Н. Тихонов назвал устойчивым суммированием рядов Фурье.

В данной статье аналогичная задача частично решена для интегралов Фурье.

Предположим, что при некотором $x \in (-\infty, \infty)$

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} h(u) e^{-iux} du. \quad (1)$$

Тогда справедливо следующее приближенное равенство

$$g(x) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-n}^n h(u) e^{-iux} du. \quad (2)$$

При использовании интегралов Фурье для практических целей целесообразно в (2) вместо $h(u)$ взять так называемое возмущенное преобразование Фурье, т. е.

$$H(u) = h(u) + \Delta_1 h(u). \quad (3)$$

Тогда из (2) имеем:

$$g(x) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-n}^n H(u) e^{-iux} du. \quad (4)$$

Очевидно точность этого приближенного равенства, если на возмущение $\Delta_1 h(u)$ не наложено никаких ограничений, при неограниченном возрастании может не улучшиться, а, наоборот, ухудшиться,

Пусть $\Delta_1 h(u)$ удовлетворяет следующее условие

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Delta_1 h(u)|^2 du < \epsilon^2. \quad (5)$$

Тогда $\exists G(x) \in L_2(-\infty, \infty)$, что

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-n}^n H(u) e^{-iux} du. \quad (6)$$

С другой стороны, на основании теории Планшереля [2] имеем

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |g(x) - G(x)|^2 dx &= \int_{-\infty}^{\infty} |h(x) - H(x)|^2 dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} |\Delta_1 h(x)|^2 dx < \epsilon^2, \end{aligned}$$

т. е. квадратичное отклонение $G(x)$ от $g(x)$ достаточно мало. Однако в тех точках, где

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} h(u) e^{-iux} du,$$

вообще не следует сходимости в обычном смысле

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-n}^n H(u) e^{-iux} du$$

к функции $f(x)$. Действительно, пусть $g(x)$ — «очень» гладкая функция, причем

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-n}^n h(u) e^{-iux} du \quad (7)$$

сходится в обычном смысле к $g(x)$.

Положим

$$\Delta_1 h(u) = \frac{\epsilon}{\sqrt{2}(1+|u|)},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Delta_1 h(x)|^2 dx = \epsilon^2.$$

Очевидно,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Delta_1 h(x)|^2 dx = \epsilon^2,$$

т. е. условие (5) удовлетворяется. Однако

$$\int_{-n}^n H(u) e^{-iux} du = \int_{-n}^n h(u) e^{-iux} du + \int_{-n}^n \frac{e^{-iux}}{\sqrt{2}(1+|u|)} du,$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-n}^n H(u) e^{-iux} du = g(x) + \alpha(x),$$

$$\text{где } \alpha(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-n}^n \frac{e^{-iux}}{\sqrt{2}(1+|u|)} du, \text{ Очевидно, } \alpha(0) = \infty.$$

Следовательно, предел интеграла (7) не только сходится, но и расходится.

Несмотря на это, справедлива следующая Теорема. Если N_ϵ удовлетворяет следующим условиям:

1. $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} N_\epsilon = \infty$,
2. $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\epsilon \sqrt{N_\epsilon}) = 0$,

то

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left| g(x) - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-N_\epsilon}^{N_\epsilon} H(u) e^{-iux} du \right| = 0$$

при любых x , для которых выполняется равенство (1).

Доказательство. На основании (1) имеем

$$\begin{aligned} \left| g(x) - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-N_\epsilon}^{N_\epsilon} H(u) e^{-iux} du \right| &\leq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left| \int_{-N_\epsilon}^{N_\epsilon} [h(u) - H(u)] e^{-iux} du \right| + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left| \int_{-N_\epsilon}^{-\infty} h(u) e^{-iux} du \right| + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left| \int_{N_\epsilon}^{\infty} h(u) e^{-iux} du \right| < \\ &< \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \epsilon \sqrt{N_\epsilon} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left| \int_{-\infty}^{-N_\epsilon} h(u) e^{-iux} du \right| + \left| \int_{N_\epsilon}^{\infty} h(u) e^{-iux} du \right|. \end{aligned}$$

Из этого неравенства следует доказательство теоремы.

Следуя работе акад. А. Н. Тихонова [1], всякий метод восстановления функции $g(x)$ с любой наперед заданной степенью точности по ее возмущенным преобразованиям Фурье назовем устойчивым методом сходимости интегралов Фурье.

Литература

1. Тихонов А. Н. Об устойчивых методах суммирования рядов Фурье. — Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 2, с. 268—271.
2. Ахиезер Н. И. Лекции по теории аппроксимации. — М.: Наука, 1965.

АзПИ им. Ч. Ильдрыма

Поступило 13. V 1982

Э. Э. Гамидов

ИНТЕГРАЛАЛТЫ ФУНКСИЯСИ ҺӘҖҖАНЛАНМЫШ ФУРЬЕ ИНТЕГРАЛЫНЫН ЖЫҖЫЛМАСЫНЫН ДАҖАНЫГЛЫГ ҮСУЛУ ҺАҖҖЫНДА

МәҖаләдә интегралалты функция ҺәҖҖанландыгда Фурье интегралынын даҖаныглыгыдан бәһс олунур.

Алынмыш нәтиҖә верилмиш функциянын Фурье чевирмәсинин сонлу интеграл вәситәсилә тәҖриби көстәрилмәсинә имкан верир.

А. А. Gamidov

CONCERNING THE FOURIER STABLE METHOD OF SUMMARY INTEGRALS WITH SURGING SUBINTEGRAL FUNCTION

The paper investigates the stability of convergency of Fourier integrals with surging subintegral function. Results obtained give the possibility to represent approximately transportation of given Fourier function.

В. Б. ШАХМУРОВ

ТЕОРЕМЫ О ЯДЕРНОСТИ ОПЕРАТОРА ВЛОЖЕНИЯ В АБСТРАКТНЫХ АНИЗОТРОПНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

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

Теоремы вложения в анизотропных пространствах широко исследованы в [1—3], в абстрактных пространствах — в [4—10], в абстрактных анизотропных пространствах — в [9, 10], о ядерности вложения — в [5, 11, 12].

В данной статье доказываются некоторые теоремы о ядерности оператора вложения в анизотропных абстрактных пространствах, которые используются при исследовании спектральных вопросов теории краевых задач для квазиэллиптических дифференциально-операторных уравнений.

Введем некоторые определения.

Пусть E — банахово пространство.

Определение 1. Обозначим через $L_p(\Omega; E)$ пространство функций f со значениями из E , измеримых в сильном смысле на $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ и таких, что

$$\|f\|_{L_p(\Omega; E)}^p = \int_{\Omega} \|f(x)\|_E^p dx < \infty$$

Пусть E_0 и E — два банаховых пространства. E_0 непрерывно и плотно вложено в E .

$$W_p^l(\Omega; E_0, E) = \left\{ f; f \in L_p(\Omega; E_0), D_j^l f = \frac{\partial^l f}{\partial x_j^l} \in L_p(\Omega; E), \right.$$

$$\begin{aligned} l = (l_1, l_2, \dots, l_n), \|f\|_{W_p^l(\Omega; E, E)}^p &= \|f\|_{L_p(\Omega; E)}^p + \\ &+ \sum_{j=1}^n \|D_j^l f\|_{L_p(\Omega; E)}^p < \infty \end{aligned}$$

Пусть A — линейный ограниченный и K — конечномерный операторы, действующие из E_0 в E .

Определение 3. Через $\sigma_p(E_0, E)$ обозначим класс компактных операторов, действующих из E_0 в E , для которых

$$\sum_{j=1}^{\infty} S_j^p < \infty, p > 0,$$

где

$$S_j = S_j(A, E_0, E) = \inf_{\dim K < j} \|A - K\|$$

суть S -числа оператора A .

Пусть H_0 и H — два гильбертовых пространства, H_0 непрерывно и плотно вложено в H .

Определение 4. Через $O(H_0, H)$ будем обозначать оператор вложения $O: H_0 \rightarrow H$, через $[H_0, H]_j$, $0 \leq j \leq 1$, интерполяционное пространство между H_0 и H [4, с. 23].

Пусть H_0, H_0', H, H' — сепарабельные гильбертовы пространства.

Для двух последовательностей положительных чисел $\{a_j\}$, $j = \overline{1, \infty}$, и $\{b_j\}$, $j = \overline{1, \infty}$, запись $a_j \sim b_j$ будет обозначать, что существуют числа $c_1 > 0$, $c_2 > 0$, такие, что $c_1 a_j \leq b_j \leq c_2 a_j$, $j = \overline{1, \infty}$.

Теорема 1. Пусть H_0 компактно и плотно вложено в H и H_0' компактно и плотно вложено в H' и $S_j(O_1(H_0, H)) \sim j^{-1/p_1}$, $S_j(O_2(H_0', H')) \sim j^{-1/p_2}$, $j = \overline{1, \infty}$, $p > 0$, $p_2 > 0$. Тогда $S_j(O(H_0 \cap H') \cap (H \cap H_0')) \sim j^{-1/(p_1+p_2)}$, $j = \overline{1, \infty}$; кроме того $O(H_0 \cap H' \cap H \cap H_0') \in \sigma_p(H_0 \cap H' \cap H \cap H_0' : H + H')$, где $p > p_1 + p_2$.

Доказательство. Легко можно доказать, что $O = O_1 + I_1 + I_2 + O_2$, где $O_1 + I_1$, $i = 1, 2$, — тензорные произведения операторов O_i и I_i , где I_i — единичный оператор в H' , I_2 — в H .

В силу [4] существуют самосопряженные положительно определенные операторы A_1 и A_2 , для которых

$$D(A_1) = H_0, \|A_1 u\|_H^2 = \|u\|_{H_0}^2, \forall u \in D(A_1),$$

$$D(A_2) = H_0', \|A_2 u\|_{H'}^2 = \|u\|_{H_0'}^2, \forall u \in D(A_2).$$

Тогда можно построить оператор C , определенный равенствами

$$D(C) = H_0 \cap H' \cap H \cap H_0', Cu = (A_1 \cap I_1 + I_2 \cap A_2)u.$$

Так как оператор A_1 , действующий из $D(A_1)$ в H , и A_2 , действующий из $D(A_2)$ в H' , являются изометриями соответственно из $D(A_1)$ в H и из $D(A_2)$ в H' ,

$$S_j(O_1, H_0, H) \sim S_j(A_1^{-1}, H, H), j = \overline{1, \infty},$$

$$S_j(O_2; H_0', H') = S_j(A_2^{-1}, H', H').$$

Отсюда и из [5] следует утверждение.

Из теоремы 1 вытекает

Следствие 1. Пусть выполнены условия теоремы 1. Тогда в $H \cap H'$ существует самосопряженный полуограниченный оператор C с чисто дискретным спектром и областью определения $D(C) = H_0 \cap H' \cap H \cap H_0'$, $\|u\|_{H_0 \cap H' \cap H \cap H_0'} = \|Cu\|_{H \cap H'}$, для которого $N_C(\lambda) + 1 \sim \lambda^{p_1+p_2} + 1$, $C^{-1} \in \sigma_p(H \cap H', H \cap H')$, $p > p_1 + p_2$, где $N_C(\lambda) = \sum_{|\lambda_j| < \lambda} 1$, λ_j — собственные значения оператора C .

Приведем одно приложение теоремы 1.

Теорема 2. Пусть $\Omega \subset R^n$ — ограниченная область, удовлетворяющая сильному условию l -го рога и имеет место отношение $S_j(O_1(H_0, H)) \sim j^{-1/p_0}$, $j = \overline{1, \infty}$, при некотором $p_0 > 0$. Тогда

$$S_j(\bar{O}(w_2^1(\varphi; H_0, H), L_2(\Omega; H))) \sim j^{-1/(p_0+p_1)}, j = \overline{1, \infty},$$

и

$$O(W_2^1(\Omega; H_0, H), L_2(\varphi; H)) \in \sigma_p(W_2^1(\Omega; H_0, H), L_2(\Omega; H)),$$

где

$$p > p_0 + p_1, p_1 = \sum_{l=1}^n \frac{1}{l_1}, l = (l_1, l_2, \dots, l_n).$$

Доказательство. Известно, что $W_2^1(\Omega; H_0, H) = W_2^1(\Omega; H) \cap L_2(\Omega; H_0)$. В силу [12] $S_j(O_2(W_2^1(\Omega), L_2(\Omega))) \sim j^{-1/p_1}$. Отсюда следует, что выполняются все условия теоремы 1.

Теорема 3. Пусть $\Omega \subset R^n$ — ограниченная область, удовлетворяющая сильному условию l -го рога, т. е. $\Omega \in \bar{A}(l, h)$, $S_1(O, (H_0, H)) \sim j^{-1/p_0}$ при некотором $p_0 > 0$, и пусть $l = (l_1, \dots, l_n)$, $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$,

$$|\alpha : l| = \sum_{j=1}^n \frac{\alpha_j}{l_j} < 1, \quad \mu < 1 - |\alpha : l|.$$

Тогда оператор вложения

$$O : L^\alpha W_2^1(\Omega; H_0, H) \hookrightarrow L_2(\Omega; [H_0, H]_{|\alpha: l| + \mu})$$

принадлежит

$$\sigma_{\frac{p}{p-\mu}}(W_2^1(\Omega; H_0, H), L_2(\Omega; [H_0, H]_{|\alpha: l| + \mu})),$$

где

$$p > p_0 + p_1, p_1 = \sum_{j=1}^n \frac{1}{l_j}.$$

Доказательство. Во-первых; доказывается, что при условии теоремы при любом $u \in W_2^1(\Omega; H_0, H)$ и $0 < h < h_0$ имеет место оценка

$$\|L^\alpha u\|_{L_2(\Omega; [H_0, H]_{|\alpha: l| + \mu})} \leq c \{h^{\mu(1-|\alpha: l|)} \|u\|_{W_2^1(\Omega; H_0, H)} + h^{-(1-\mu)(1-|\alpha: l|)} \|u\|_{L_2(\Omega; H)}\}. \quad (1)$$

В силу следствия 1 в $L_2(\Omega; H)$ существует оператор C ; этот оператор $C = C^* \geq cI$ и

$$C^{-1} \in \sigma_p(L_2(\varphi; H), L_2(\Omega; H)), p > p_0 + p_1,$$

$$\|u\|_{W_2^1(\Omega; H_0, H)} = \|Cu\|_{L_2(\Omega; H)}.$$

Отсюда и из оценки (1) следует, что

$$\|D^\alpha u\|_{L_2(\Omega; [H_0, H]_{|\alpha: l| + \mu})} \leq c \{h^{\mu(1-|\alpha: l|)} \|Cu\|_{L_2(\Omega; H)} + h^{-(1-\mu)(1-|\alpha: l|)} \|u\|_{L_2(\Omega; H)}\}. \quad (2)$$

Из [6], из оценки 2 и из интерполяционной теории функциональных пространств следует утверждение.

Из теоремы 2 вытекает

Следствие 2. Пусть выполнены условия теоремы 2 и A — линейный ограниченный оператор из $L_2(\Omega; H)$ в $W_2^1(\Omega; H_0, H)$. Тогда $A \in \sigma_p(L_2(\Omega; H), L_2(\varphi; H))$ при некотором $p > p_0 + p_1$.

Из теоремы 3 следует
Следствие 3. Пусть выполнены условия теоремы 2 и A -линейный ограниченный оператор из $L_2(\Omega; H)$ в $W_2^1(\Omega; H_0, H)$. Тогда при

$$|\alpha:l| < 1, \quad 0 < \mu < 1 - |\alpha:l|,$$

$$L^\alpha \cdot A \in \sigma_{\frac{p}{\mu}}(L_2(\Omega; H), L_2(\Omega; [H_0, H]_{|\alpha:l|+\mu}))$$

при некотором

$$\mu > 0, \quad p > p_0 + p_1, \quad \alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n), \quad |\alpha| = \sum_{k=1}^n \sigma_k,$$

$$D^\alpha = \frac{\partial^{|\alpha|}}{\partial x_1^{\alpha_1} \dots \partial x_n^{\alpha_n}}.$$

Автор выражает благодарность проф. С. Я. Якубову и проф. А. Д. Джабраилову за обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Бесов О. В., Ильин В. П., Никольский С. М. Интегральные представления функций и теоремы вложения. — М., 1975.
2. Лизоркин П. И.: Тр./Матем. ин-т им В. А. Стеклова АН СССР. — М., 1980, т. 156.
3. Джабраилов А. Д.: Тр./Матем. ин-т АН СССР. — М., 1972, т. 117.
4. Лионс Ж. Л., Маджenes Э. Неоднородные граничные задачи и их приложения. — М., 1971.
5. Трибель Х. Теория интерполяций. Функциональные пространства, дифференциальные операторы. — М., 1960.
6. Соболев С. Л. — ДАН СССР, 1957, т. 114, № 6, с. 1170—1173.
7. Коротков В. Б. — ДАН СССР, 1956, т. 160, № 3, с. 530—533.
8. Grisvard P. Espaces de traces a plusieurs variables — C. r. Acad. Paris ser., 1963, 257, p. 349—352.
9. Якубов С. Я., Шахмуров В. Б. — Матем. заметки, 1977, т. 22, вып. 2, с. 297—301.
10. Шахмуров В. Б. — ДАН СССР, 1978, т. 241, № 6.
11. Бирман Ш. М., Сломьяк З. М. — ДАН СССР, 1966, т. 171, с. 1015—1018.
12. Кадлец А., Коротков В. П. — Czechoslovak Math., 1968, т. 18, с. 678—699.

АЗИСИ

Поступило 17. XI 1982

В. Б. Шахмуров

АБСТРАКТ АНИЗОТРОП ФЭЗАЛАРДА ДАХИЛОЛМА ОПЕРАТОРУНУН НҮВЭЛИЛИЖИ НАГГЫНДА ТЕОРЕМЛЭР

Мағалада абстракт анизотроп фэзаларда дахилолма операторунун нүвэлилижини исбатындан бөһс олунур.

V. B. Shakhmurov

THEOREMS ON NUCLEARITY OF IMBEDDING OPERATOR IN ABSTRACT ANISOTROPIC SPACES

In the paper the theorems about nuclearity of imbedding operator in abstract anisotropic spaces of functions with values in separable Hilbert spaces are proved.

УДК 517.958:539.3

МЕХАНИКА

Акад. АН АзССР Ф. Г. МАКСУДОВ, К. Я. ЛЕОНОВ

О КРУЧЕНИИ И ОПРОКИДЫВАНИИ НЕОДНОРОДНОЙ ДВУТАВРОВОЙ БАЛКИ

Рассмотрена математическая модель, описывающая малые крутильные колебания консольной двутавровой балки, когда на нее действует нагрузка q , равномерно распределенная по длине балки $[0, l]$, а на защемленный конец — сила (груз P). Применением динамического метода находится характерное соотношение между величинами P , q и параметрами балки, при выполнении которого не происходит ее опрокидывания (т. е. потери плоской устойчивости). Выводы из полученного соотношения вполне согласуются с реальным поведением консольной двутавровой балки и вместе с тем дают указание на то, что данная конструкция при заданных нагрузках P и q может быть значительно облегчена (по сравнению с однородной балкой) без изменения ее несущих способностей.

Динамическое уравнение малых крутильных колебаний двутавровой балки получается согласно принципу Даламбера добавлением инерционных сил к стационарному уравнению состояния балки (см. напр., [1—3]):

$$\rho(x) I_p(x) \theta_{tt}(x, t) + \frac{h^2}{2} (D(x) \theta_{xx}(x, t))_{xx} - (C(x) \theta_x(x, t))_x - \mu^2(x) \theta(x, t) = 0. \quad (1)$$

Крайевые условия имеют следующий вид:

$$\theta(l, t) = \theta_x(l, t) = 0, \quad \theta_{xx}(0, t) = 0, \quad \left[-C(x) \theta_x(x, t) + \frac{h^2}{2} (D(x) \theta_{xx}(x, t))_x \right]_{x=0} = 0. \quad (2)$$

Здесь $\rho(x)$ — плотность материала, $I_p(x)$ — полярный момент инерции сечения, h — расстояние между центрами тяжести полков двутавровой балки, $EI_2 = D(x)$ — жесткость полков при изгибе, $C(x)$ — жесткость при кручении, E — модуль упругости, $\mu(x)$ — изгибающий момент от приложенных к балке сил.

В рассматриваемом нами случае $\mu(x) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \left(Px + \frac{q}{2} x^2 \right)$,

где $\alpha = EI_1$, а I_1 — наименьший момент инерции всего сечения двутавровой балки.

Насколько известно авторам, задача об определении и оценке критических значений P и q в общей постановке не рассматривалась, так как применяемые методы ее исследования требовали постоянства коэффициентов $D(x)$ и $C(x)$ и определенного характера зависимости

$\mu(x)$ от x . Для применяемого нами метода данные обстоятельства не являются существенной преградой.

Как хорошо известно, для устойчивости невозмущенного решения $\theta(x, t) \equiv 0$ по некоторой норме необходимо и достаточно, чтобы в некоторой его окрестности существовал положительно определенный по норме η , непрерывный по η и не возрастающий в силу возмущенного решения функционал $v[\theta]$ (см., напр., [4, 5]).

В качестве нормы η мы рассматриваем норму фазового пространства крутильных колебаний балки.

$$F \equiv \{L_2(0, l) \times W_2^2(0, l)\}.$$

Пусть $\theta(x, t)$ является возмущенным решением задачи (1)–(2). Умножая (1) на $\theta_t(x, t)$ и интегрируя по x от 0 до l , с учетом граничных условий получим

$$\frac{d}{dt} \left[\int_0^l \rho I_p \theta_t^2(x, t) dx + \frac{h^2}{2} \int_0^l D(x) \theta_{xx}^2(x, t) dx + \int_0^l C(x) \theta_x^2(x, t) dx - \int_0^l \mu^2(x) \theta^2(x, t) dx \right] = 0. \quad (3)$$

Для выяснения положительной определенности функционала, стоящего в квадратных скобках в (3), следует воспользоваться неравенствами

$$\int_0^l \mu^2(x) u^2(x) dx \leq l^2 \int_0^l \mu^2(x) u_x^2(x) dx, \quad (4)$$

$$\int_0^l \mu^2(x) u_x^2(x) dx \leq l^2 \int_0^l \mu^2(x) u_{xx}^2(x) dx. \quad (5)$$

Эти неравенства справедливы для любых дважды дифференцируемых функций $u(x)$, удовлетворяющих краевым условиям (2), и для функций $\mu(x)$, удовлетворяющих условию $\mu(x) \mu_{xx}(x) \geq 0$. Приведенные достаточные условия на функции $u(x)$, $\mu(x)$, вероятно, несколько грубоваты, но вполне подходят для наших целей.

Применяя неравенства (4)–(5), оценим снизу весь функционал

$$\begin{aligned} & \int_0^l \rho(x) I_p(x) \theta_t^2(x, t) dx + \frac{h^2}{2} \int_0^l D(x) \theta_{xx}^2(x, t) dx + \\ & + \int_0^l C(x) \theta_x^2(x, t) dx - \int_0^l \mu^2(x) \theta^2(x, t) dx \geq \int_0^l \rho(x) I_p(x) \theta_t^2(x, t) dx + \\ & + \frac{h^2}{2} \int_0^l D(x) \theta_{xx}^2(x, t) dx + \int_0^l C(x) \theta_x^2(x, t) dx - \\ & - (1-\beta) l^2 \int_0^l \mu^2(x) \theta_x^2(x, t) dx - \beta l^4 \int_0^l \mu^2(x) \theta_{xx}^2(x, t) dx. \end{aligned}$$

Отсюда ясно, что для положительной определенности функционала достаточно выполнения следующих неравенств:

$$\frac{h^2}{2} D(x) - \beta l^4 \mu^2(x) \geq 0, \quad C(x) - (1-\beta) l^2 \mu^2(x) \geq 0.$$

Для того чтобы оба эти неравенства были выполнены, при соответствующем выборе β необходимо и достаточно выполнение следующего неравенства:

$$l^2 \mu^2(x) \leq \frac{h^2}{2l^2} D(x) + C(x). \quad (6)$$

Непрерывность рассматриваемого функционала следует из непрерывности нормы функционального пространства в топологии, определяемой самой этой нормой. Условие невозрастания функционала в силу возмущенного решения следует из (3).

В рассматриваемом нами случае соотношение (6) имеет вид

$$\left(Px + \frac{q}{2} x^2 \right)^2 \leq \frac{ah^2}{2l^4} D(x) + \frac{a}{l^2} C(x).$$

Литература

1. Феппль А., Феппль Л. Сила и деформация. — ОНТИ НКТП, СССР, 1936, т. 2.
2. Тимошенко С. П. Устойчивость упругих систем. — М.: Гостехиздат, 1955, 3. Коллатц Л. Задачи на собственные значения. — М.: Наука, 1968, 4. Зубов В. И. Методы А. М. Ляпунова и их применения. Л.: Изд-во ЛГУ, 1957, 5. Сиразетдинов Т. К. Устойчивость систем с распределенными параметрами. — Казань, 1971.

Институт математики и механики
АН АзССР

Поступило 6.VII 1982

Ф. Г. Марсудов, К. Я. Леонов

МУХТЭЛИФ ЧИНСЛИ ИКИТАВР ТИРИН БУРУЛМАСЫ
ВЭ ЧЕВРИЛМЭСИ НАГГЫНДА

Мәгәләдә ријази модел үзәриндә топа вә јәјылмыш јүкләрни тәсирин алтында олан икитавр консол тирин мүстәви дајаныглыгы шәрти изаһ едилир.

F. G. Maksudov, K. Ya. Leonov

ON THE TORSION AND THE TURNING OVER OF THE
NON-HOMOGENEOUS FLANGE BEAM

In the paper the mathematical model of the condition of the plane stability of the non-homogeneous console flange beam, when concentrated and distributed loading acts on it, is examined.

УДК 537.311.33.621.382

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. М. ПАШАЕВ, А. Р. АДЖАЛОВ, Т. А. АСЛАНОВ

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТА АЛЮМИНИЙ — КРЕМНИЙ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. И. Алиевым)

Задача об электронных состояниях поверхности была решена И. Е. Таммом [1], который выдвинул идею поверхностных состояний электрона и показал, что этим состояниям соответствуют поверхностные уровни энергии электрона, лежащие в запрещенной зоне энергий, и волновые функции, быстро затухающие по мере удаления от поверхности.

Рассмотрение влияния поверхностных уровней на свойства полупроводника проведено в работах Г. Е. Пикуса [2], где в качестве одного из граничных условий используется величина электрического поля, создаваемого зарядами электронов, что при ряде упрощений позволило найти величину изменения положения уровня Ферми на поверхности полупроводника и изменение работы выхода. Полученные значения для степени заполнения поверхностной зоны электронами позволяют сделать вывод, что концентрация электронов в поверхностной зоне много меньше числа уровней в ней.

Влияние поверхности полупроводника на работу выхода исследовано также В. Б. Сандомирским [3] для случая, когда лишь часть адсорбированных атомов ионизирована, т. е. когда создается поверхностный заряд, а таммовские уровни пренебрегаются, что может выполняться лишь при некотором определенном расположении различных типов поверхностных уровней.

Граничные условия на контакте металл-полупроводник рассмотрены и С. И. Пекаром [4, 5]. Кроме обычного условия непрерывности электрической индукции, Пекар учел условие равенства потоков носителей тока через контакт и выразил зависимость этих токов от параметров полупроводника, металла, граничной напряженности электрического поля и температуры. Рассмотренная им схема контакта металл-полупроводник имеет некоторый зазор. При написании граничных условий учтено проникновение электрического поля в металл, эффективная глубина которого, вычисленная при применении уравнения Томасса-Ферми, — порядка 10^{-8} см. Качественно ток эмиссии электронов растет вместе с граничным значением напряженности электрического поля. Ход электрического поля $E(x, y)$ в концентрации электронов $n(x, y)$ в полупроводнике определяется в описываемом расчете из диффузионного уравнения и уравнений Пуассона.

В [5], кроме того, предлагается ввести коэффициент шероховатости

поверхности для учета его в граничных условиях, где суммирование ведется по всем площадкам, а интегрирование — по каждой из них. Если в работах Пекара рассмотрены полупроводники, у которых концентрация носителей тока в условиях теплового равновесия намного меньше концентрации применяемых центров, то в расчетах Шотки [6, 7] сделана попытка учесть любую степень ионизации примесных центров с использованием той же системы уравнений. Величина граничной концентрации электронов при этом полагается равной своему равновесному значению и независимой от тока.

Граничные условия $\Phi_k = V_k - V$ позволяют связать граничную напряженность электрического поля и протяженность области объемного заряда с величиной приложенного напряжения V и контактного потенциала V_k :

$$E_k = \frac{4\pi e N_g V_g |V_k + V| / 2\pi N_g}{e}$$

При решении диффузионного уравнения Шотки полагает $E_k = \text{const}$ и принимает, что

$$n_k = n_{\infty} \cdot \exp \frac{e V_k}{k T}$$

В результате для вольт-амперной характеристики и емкости получаются следующие выражения:

$$I = e U n_k E_k \frac{1 - \exp \frac{e V}{k T}}{1 - \exp \left[\frac{e}{k T} (V + V_k) \right]}$$

$$C = \sqrt{\frac{e \cdot s \cdot N_g}{3\pi}} \cdot \frac{1}{V |V_k + V|}$$

Для экспериментального изучения влияния поверхностных состояний на параметры контакта алюминий-кремний использованы образцы, полученные напылением Al в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст. при температуре кремниевой подложки 200°C .

Поверхность перед напылением обрабатывалась в травителе $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 2:3:60$. После напыления контакт подвергался отжигу в диапазоне температур $200 - 600^\circ\text{C}$.

Из графиков, поясняющих зависимость емкости от приложенного напряжения $1/C^2 = f(U)$, можно сделать следующее заключение.

В области, где приложенные обратные напряжения невысокие ($1 \div 1,5$ В), слабая зависимость отношения $d \frac{1}{C^2} / du$ от температуры

отжига (рис. 1) указывает на то, что в области малых смещений заполнение поверхностных состояний целиком определяется положением уровня Ферми и на поверхностные состояния в этой области не влияют. Незначительное изменение кривых в этой области, по-видимому, связано с воздействием температуры отжига на величину ионизированных доноров в области перехода.

В области, где приложенное напряжение более $1,5 В$, зависимость $d \frac{1}{C} \left| du \right.$ уменьшается. Для этой области характерно уменьшение плотности поверхностных состояний в полупроводнике N_{ss} с ростом температуры отжига вплоть до $500-550^\circ\text{C}$. Повышение температуры отжига приводит к ускорению рекристаллизационного процесса (рис. 2),

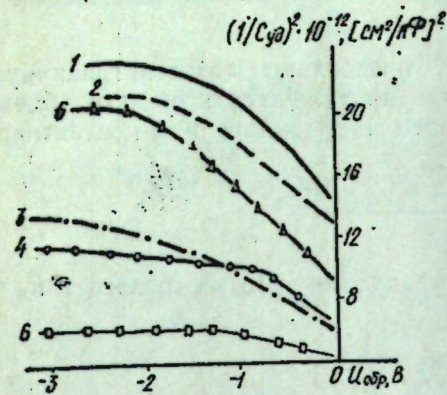


Рис. 1. Зависимость емкости от приложенного напряжения: 1—без отжига; 2—отж. 350°C ; 3—отж. 450°C ; 4—отж. 500°C ; 5—отж. 550°C ; 6—отж. 600°C

где значения N_{ss} рассчитаны по методике, приведенной в [8], и при условиях $\epsilon_1 = 2,5$, $\delta = 1,2 \cdot 10^{-7}$ см.

Влияние температуры отжига на N_{ss} подтверждается также сравнением этих результатов с зависимостью коэффициента идеальности от температуры отжига (n).

Можно полагать, что при температурах более 550°C происходит взаимное растворение алюминия и кремния в твердой фазе и тем самым — нарушение резкой границы между металлом и полупроводником. При этом образуется тонкий слой кремния, обогащенного электронами в результате легирования алюминием.

При температурах выше температуры эвтектики образуется сплавной переход, что подтверждается соответствующими расчетами [8].

Образованный тонкий слой SiO_2 заряжается положительными ионами, и это приводит к уменьшению высоты потенциального барьера. В результате отжига заряд ионов в диэлектрической прослойке уменьшается, что подчеркивается увеличением Φ при температуре обработки выше 450°C [9].

Литература

1. Тамм И. Е.—ЖЭТФ, 1933, т. 3, с. 34.
2. Пикус Г. Е. Основы теории полупроводниковых приборов. —М.: Наука, 1965.
3. Сандомирский В. Б.—Изв. АН СССР, Сер. физ., 1957, т. 21, с. 211.
4. Пекар С. И.—ЖЭТФ, 1940, т. 10, с. 1210.
5. Пекар С. И.—Изв. АН СССР, Сер. физ., 1941, т. 5, с. 422.
6. Schottky W.—Zs. Phys., 1942, 118, 538.
7. Schottky W.—Bell. Syst. Tech. J., 1919, 28, 435.
8. Стриха В. И. Теоретические основы работы контакта металл-полупроводник.—Киев: Наукова думка 1974. 9. Зи С. М. Физика полупроводниковых приборов/ Пер. с англ. под ред. А. Ф. Трутко.—М.: Энергия, 1973.

Иститут физики АН АзССР

Поступило 4. VII 1983

А. М. Пашаев, А. Р. Ачалов, Т. А. Асланов

АЛЮМИНИУМ-СИЛИЦИУМ КОНТАКТ ХАРАКТЕРИСТИКАСЫНА СӘТҺ ҺАЛЛАРЫНЫҢ ТӘСИРИ

Мәгаләдә сәтһ параметрләринин сәтһ-чәпәр типли Шотки диодларынын электрофизики характеристикаларына тәсиринин нәзәри вә тәчрүби гыймәтләндирилмәсидән бәһс олунур.

Потенциал чәпәрин һүндүрлүгүнүн вә метал-ярымкечиричи контактында чәрәжан-кечмә механизминин дәјишмәсинин сәтһ һалларынын сыхлығындан нәзәри асылығы нәзәрдән кечирилмишдир.

Сәтһ сәвијјәләринин долма гыймәтинин ярымкечиричинин һәмми илә метал арасында дашыјычы жүкләрин дәјишдирилмәси асылығы нәзәрә алынмагла алюминий-силиций контакт параметрләринин өлчүлмәсинин тәчрүби нәтичәләри кәстәрилир.

Мәгаләдә һәмчинин аналожи чинәзләри конструкция едәндә нәзәрә алына билән нәтичәләр дә арашдырылыр.

A. M. Pashayev, A. R. Adzhalov, T. A. Aslanov

THE EFFECT OF SURFACE STATES ON THE CHARACTERISTICS OF ALUMINIUM-SILICON CONTACT

The paper is concerned with the theoretical and experimental assessment of the effect of surface parameters on the basic electrophysical characteristics of surface-barrier Schottky diodes. The theoretical dependence of potential barrier height and the variation of current passage mechanism through the metal-semiconductor contacts on the density of surface states is discussed.

The experimental results of measuring the parameters of aluminium-silicon contact with regard to the dependence of surface states filling value on the charge carrier exchange between semiconductor and metal are represented.

The conclusions which can be taken into account in designing the analogous devices are drawn.

УДК 621.315.592

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

Акад. АН АзССР Э. Ю. САЛАЕВ, Р. А. СУЛЕЙМАНОВ, Н. А. АБДУЛЛАЕВ,
Г. Л. БЕЛЕНЬКИЙ

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛОИСТОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ GaS

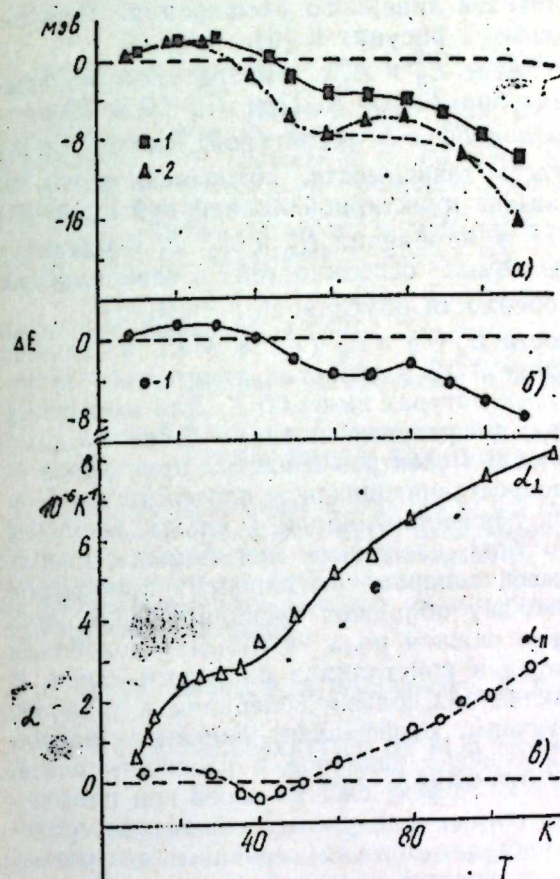
Информацию об особенностях электрон-фононного взаимодействия в полупроводниках можно получить, исследуя зависимость от температуры ширины запрещенной зоны E_g . Зависимость $E_g(T)$ принято считать обусловленной двумя причинами: 1—взаимодействием электронов с колебаниями решетки—электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ) и 2—тепловым расширением кристалла (ТР). Первый из названных механизмов ведет обычно к уменьшению E_g с ростом температуры. Вклад ТР может привести как к росту E_g с повышением температуры, так и к ее уменьшению. В большинстве полупроводников вклад ТР в изменение E_g с температурой мал по сравнению с вкладом, обусловленным ЭФВ. По этой причине в большинстве полупроводников E_g уменьшается с ростом температуры.

Зависимость $E_g(T)$ в слоистых кристаллах GaSe, InSe и GaTe изучена в [1,2] в интервале температур 4,2—300 К. Основной вывод, сделанный в указанных работах, сводится к тому, что изменение E_g с температурой во всех перечисленных выше слоистых кристаллах обусловлено вкладом ЭФВ, причем в процессах ЭФВ наиболее активен один оптический фонон—с энергией ~ 16 мэв в GaSe, соответствующий колебаниям атомов, связанных ковалентной связью внутри слоев.

В настоящей статье приведены зависимости от температуры ширины прямой E_g^n и не прямой E_g^n запрещенных зон в слоистом полупроводнике GaS в интервале температур 5—150 К. Такие зависимости, как оказалось, имеют существенно немонотонный вид (рисунок) и не могут быть описаны на основе простых предположений, приведенных в [1,2]. Экспериментальная оценка вкладов ТР и ЭФВ в изменение E_g с температурой в GaS позволила выявить новые особенности ЭФВ в слоистом кристалле.

1. Зависимости $E_{\text{экс}}^n(T)$ и $E_{\text{экс}}^n(T)$ в GaS. На рисунке а приведены зависимости от температуры энергетических положений экситонных зон, соответствующих прямым и непрямым переходам в GaS. Пики экситонного поглощения, обусловленные прямыми переходами, регистрировались в спектрах тонких (~ 40 мкм) образцов при прохождении света параллельно оптической оси с кристаллов, т. е. перпендикулярно к слоям. Энергетическое положение не прямой экситонной зоны определялось с помощью методики модуляции длины волны [3] при исследовании толстых ($d \sim 5-7$ мм) образцов GaS.

На рисунке б приведена зависимость от температуры энергетического положения максимума интерференционной картины, которая регистрируется в спектрах пропускания тонких образцов при прохождении света через плоскопараллельную пластину перпендикулярно к слоям. Положение максимума интерференции λ_{max} определяется из



а—Зависимость от температуры энергий прямых и не прямых экситонных зон в GaS:
1— $\Delta E_{\text{экс}}^{\text{пр.}}$; 2— $\Delta E_{\text{экс}}^{\text{нпр.}}$

б—зависимость от температуры энергетического положения максимума интерференционной картины: 1— λ_{max} ; 2— λ_{max}
в—коэффициенты линейного расширения GaS, измеренные параллельно и перпендикулярно к слоям

условия $2dn = k\lambda_{\text{max}}$, где d —толщина образца, n —показатель преломления, k —целое число. Энергетическое положение максимума интерференции λ_{max} меняется преимущественно благодаря изменению показателя преломления n , который, в свою очередь, меняется ввиду изменения ширины запрещенной зоны с температурой. Сравнение зависимостей $E_{\text{экс}}^n(T)$, $E_{\text{экс}}^n(T)$ и $\lambda_{\text{max}}(T)$ показывает, что все они имеют общий характер—немонотонную зависимость от температуры. Общий характер зависимостей $E_{\text{экс}}^n(T)$, $E_{\text{экс}}^n(T)$ и $\lambda_{\text{max}}(T)$ указывает на их единую природу—зависимость от температуры ширины запрещенной зоны. Для выяснения природы обнаруженной особенности в поведении $E_g(T)$ необходимо установить, с каким вкладом—ТР или ЭФВ такая немонотонность связана.

2. Вклад ТР в изменение E_g с температурой. Оценить вклад ТР в изменение E_g с температурой можно с помощью выражения $\Delta E_g = D_{\parallel} \cdot u_{zz} + D_{\perp} \cdot (u_{xx} + u_{yy})$. В этом выражении $D_{\parallel}$ и $D_{\perp}$ —деформа-

ционные потенциалы, описывающие изменение E_g при изменении размеров кристалла вдоль оси c и в перпендикулярном направлении соответственно. Величины $D_{||}$ и $D_{\perp}$ определены экспериментально в [4] и оценены теоретически в [5]. Для определения ΔE_g , кроме $D_{||}$ и $D_{\perp}$, необходимо знание относительных удлинений с температурой вдоль оси c , u_{zz} и в плоскости слоев u_{xx} , u_{yy} . Для их оценки необходимы измерения коэффициентов линейного расширения. Результаты таких измерений приведены на рисунке в [6].

Оценка вклада ТР в изменение E_g^n и E_g^i с температурой показывает, что им можно пренебречь при $T < 60$ К. При $T > 60$ К ТР вносит некоторый вклад в изменение E_g^n с температурой. Вычтя его из кривой $E_g^n(T)$, получим ту часть зависимости, которая остается на долю ЭФВ (на рисунке а) показана пунктирной линией при $T > 60$ К). Таким образом, учет вклада ТР в изменение E_g^n и E_g^i с температурой в GaS не устраняет наблюдаемых особенностей в зависимостях $E_g^n(T)$ и $E_g^i(T)$; указанные особенности обусловлены ЭФВ.

Попытки описать зависимости $E_g^n(T)$ и $E_g^i(T)$ в GaS в рамках простых предположений о природе ЭФВ в слоистых кристаллах [1] показали, что это возможно при температурах выше 60 К. Для выяснения возможной природы ЭФВ при температурах ниже 60 К необходимо учесть важную особенность фононных спектров слоистых кристаллов — наличие акустических волн, распространяющихся в плоскости слоев и поляризованных в направлении, перпендикулярном к слоям. В работе [7] показано, что волны такого типа, названные «изгибными», вносят главный вклад в термодинамические параметры слоистых кристаллов при низких температурах, поскольку обладают преобладающей плотностью состояний. Наиболее ярко важная роль «изгибных» колебаний проявляется в тепловом расширении кристалла в плоскости слоев. В той области температур, где вклад «изгибных» колебаний в тепловое расширение является доминирующим, коэффициент линейного расширения $\alpha_{||}$, характеризующий изменение размеров в плоскости слоев, принимает отрицательные значения. Эффект сжатия слоев при повышении температуры становится понятным, если учесть, что распространение «изгибной» волны в слое кристалла должно уменьшать его размеры. С повышением температуры становится заметной роль и других фононных состояний в тепловом расширении. В частности возбуждение акустических колебаний, ведущих к расширению слоев с ростом температуры, начнет конкурировать с вкладом «изгибных» колебаний — коэффициент линейного расширения $\alpha_{||}$ станет расти и при определенных температурах примет положительные значения. Ход кривой $\alpha_{||}(T)$ показывает, что температурой, при которой становится ощутимой роль «обычных» фононных состояний, являются в GaS 60 К (рисунок, в). Сравнение кривой $\alpha_{||}(T)$ с кривыми $E_{\text{экс}}^n(T)$, $E_{\text{экс}}^i(T)$ и $h\nu_{\text{max}}(T)$ показывает, что температура 60 К является особой и для зависимости $E_g(T)$. Естественно предположить, что как в тепловом расширении, так и в процессах ЭФВ в GaS «изгибные» волны играют определяющую роль при температурах ниже 60 К, а при более высоких в ЭФВ главную роль начинают играть другие, более высокочастотные фононные состояния.

Сделанный выше вывод позволяет указать на особенность ЭФВ в слоистом кристалле: в процессах ЭФВ в таком кристалле участвуют

существенно различные по природе фононные состояния, которые возникли в результате колебаний атомов, связанных слабой — межслоевой связью («изгибные» колебания) и сильной — ковалентно-ионной внутри слоев. Вклад различных фононных состояний в ЭФВ будет меняться с изменением температуры.

Литература

1. Schmid P. H.—Nuovo Cimento, 1924, 21B, № 2, p. 249—251. э. Antonietti G. Bianchi D., Emiliani U., Podini P.—Nuovo Cimento, 1979, 54B, № 1, p. 211—227.
2. Белецкий Г. Л., Годжаев М. О., Салаев Э. Ю.—Письма в ЖЭТФ, 1977, т. 26, с. 385—387.
3. Belenki G. L., Suleimanov R. A.—Sol. Stat. Comm., 1982, v. 41, № 7, p. 519—551.
4. Мехмиев Т. Р., Рагимова С. М.—Деп. в ВИНТИ № 6394-83.
5. Луфшиц И. М.—ЖЭТФ, 1952, т. 22, с. 475—486.
6. Belenki G. L., Abdullayeva S. G., Solodukhin A. V., Suleimanov R. A.—Sol. Stat. Comm., 1982, v. 41, № 12, p. 1613—1615.

Институт физики АН АзССР

Поступило 7. VI 1984

Е. Ю. Салаев, Р. А. Сүлейманов, Н. А. Абдуллаев, Г. Л. Беленки

GaS ЛАЈЛЫ ЈАРЫМКЕЧИРИЧИСИНДЭ ЭЛЕКТРОН-ФОНОН ГАРШЫЛЫГЛЫ ТӘСИРИНИН ХҮСУСИЈӘТЛӘРИ

GaS ләјлү јарымкечиричисиндә дүз вә чәп гадаған олуимуш золагыи температурдан асылылығы өјрәнилмиш, $E_g(T)$ асылылығынын монотон олмамасы мүјјәнләшдирилмишдир. Деформасија потенциалларынын вә хәтти кенишләмә әмсалларынын гүјмәтләринә әсасланараг $E_g(T)$ асылылығына кенишләмәнин пәјү тәјин олуимушдур. Бу асылылығын гејри-монотонлуғу ләјлү кристалда электрон-фонон гаршылыгы тәсири илә изаһ едилмишдир.

E. Yu. Salzev, R. A. Suleymanov, N. A. Abdullaev, G. L. Belenki

THE PECULIARITIES OF ELECTRON-PHONON INTERACTION IN LAYER SEMICONDUCTOR GaS

The temperature dependences of direct and indirect energy gaps in layer semiconductor GaS are investigated. The nonmonotonous behaviour of E_g^{ind} and E_g^{dir} is observed. On the basis of deformation potentials and linear expansion coefficients the contribution of thermal expansion in $E_g(T)$ dependences is evaluated. It is shown, that observed behaviour of E_g is due to electron-phonon interaction in layer crystal.

Т. Х. АЗИЗОВ, А. А. ГАРАГАСHEB

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ

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

Ранее на основе результатов исследования коэффициента Холла, электропроводности и фотопроводности установлено, что монокристаллы селенида галлия (GaSe), полученные газотранспортной реакцией (ГТР), однофазны и более совершенны, чем монокристаллы GaSe, выращенные методом Бриджмена. Кроме того, этот результат подтверждается рентгенографическим и электронографическим анализом состава и структуры GaSe [1]. Поэтому можно предположить, что монокристаллы GaSe, выращенные различными методами, будут иметь различные электрические и механические прочностные свойства, знание которых необходимо при изготовлении различных полупроводниковых приборов на их основе [2].

В данной статье приведены результаты исследований электрического времени жизни (τ_e) и механической долговечности (τ_m) монокристаллов селенида галлия, выращенных на основе методов газотранспортной реакции и Бриджмена.

С целью определения электрического времени жизни монокристаллов использовалась специальная ячейка, состоящая из заземленного и точечного измерительного электродов. Образцы монокристаллов изготовлялись в форме квадрата размером 5×5 мм и толщиной 30—200 мкм. Известно, что монокристаллы GaSe являются слоистыми и легко расслаиваются на плоскопараллельные тонкие слои. Поэтому из таких тонких пластин можно изготовить образцы и для исследования механической долговечности на растяжение путем склеивания их специальным клеем на микрометаллических зажимах. Монокристаллы GaSe были выращены диффузионным вариантом газотранспортной реакции, где в качестве переносчика использовался йод марки х. ч., трижды очищенный возгонкой [3].

Большой научно-технический интерес представляют полученные нами экспериментальные результаты по влиянию механической нагрузки на электрическую прочность, а также сильного электрического поля на механическую долговечность GaSe, выращенного методами газотранспортной реакции и Бриджмена.

При исследовании влияния механической нагрузки на электрическую прочность образцы растягивались вдоль слоев. Вектор напря-

женности электрического поля ($\vec{E}$) направлен перпендикулярно к поверхности образца, а вектор механического напряжения ($\vec{\sigma}$) — вдоль образца, $\vec{E} \perp \vec{\sigma}$. Величина механического напряжения изменялась от нуля до 58,8 МПа, а величина напряженности электрического поля — от нуля до $2,4 \cdot 10^7$ В/м.

На рис. 1 представлена зависимость логарифма электрического времени жизни ($\lg \tau_e$) монокристаллов GaSe от напряженности электрического поля при одновременном воздействии механической на-

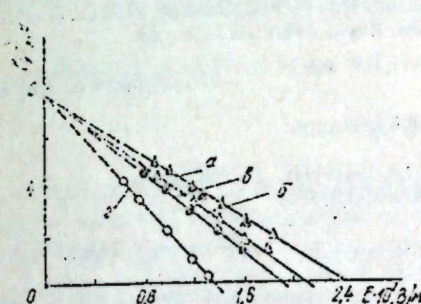


Рис. 1. Зависимость $\lg \tau_e = f(E)$:
а— $\sigma = 0$ и б— $\sigma = 19,6$ МПа для кристаллов, полученных газотранспортной реакцией; в— $\sigma = 0$ и г— $\sigma = 19,6$ МПа для кристаллов Бриджмена

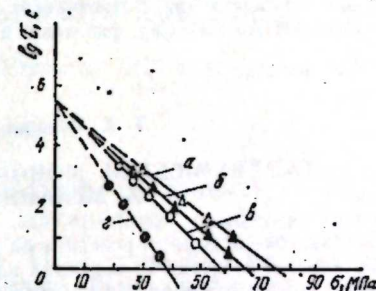


Рис. 2. Зависимость $\lg \tau_m = f(E)$:
а— $E = 0$ и б— $E = 2 \cdot 10^7$ В/м для кристаллов, полученных газотранспортной реакцией; в— $E = 0$ и г— $E = 2 \cdot 10^7$ В/м для кристаллов Бриджмена

грузки при комнатной температуре. Видно, что приложение механической нагрузки не нарушает экспоненциального характера зависимости

$$\tau_e = B \exp(-\beta \vec{E}),$$

где B и β являются параметрами, зависящими от природы материала и температуры испытания. При $\sigma = 0$ и $E = \text{const}$ величина $\lg \tau_e$ для монокристалла GaSe, выращенного методом газотранспортной реакции, больше, чем для монокристалла, полученного методом Бриджмена, т. е. монокристаллы, полученные газотранспортным методом, электрически прочнее.

Интересным является результат, показывающий, что степень снижения времени жизни монокристаллов GaSe, выращенных методом Бриджмена, при одинаковых условиях, т. е. $E = \text{const}$ и $\sigma = \text{const}$, больше, чем для GaSe, полученного газотранспортной реакцией.

На рис. 2 представлена зависимость логарифма растягивающего напряжения при одновременном приложении сильного электрического поля. Видно, что механическая долговечность GaSe, полученного методом Бриджмена, при прочих равных условиях ($\sigma = \text{const}$) заметно меньше, чем у кристаллов, полученных газотранспортным методом. Приложение электрического поля уменьшает долговечность GaSe, причем эффект снижения долговечности при $E = \text{const}$ и $\sigma = \text{const}$ для монокристаллов, полученных по Бриджмену, значительно больше.

Таким образом, результаты исследования показывают, что технология выращивания существенно влияет на электрические и механические свойства монокристаллов GaSe, а именно: величина электрической и механической прочности монокристаллов GaSe, полученных методом газотранспортной реакции, больше, чем для монокристаллов селенида галлия, выращенных методом Бриджмена.

Литература

1. Азизов Т. Х. — Канд. дисс. Баку, 1971. 2. Ведерников В. В., Горюнов Н. Н., Павлович Э. Г., Чернышев А. А. Причины, механизмы отказов и надежность полупроводниковых приборов при механических воздействиях. — М.: Знание, 1977. 3. Азизов Т. Х. — Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и матем. наук, 1968, № 3, с. 26.

Поступило 8. VII 1983

Т. Х. Азизов, Э. Э. Гарагашов

ГАЛЛИУМ-СЕЛЕН МОНОКРИСТАЛЛИНЫ ЕЛЕКТРИК ВӘ МЕХАНИКИ ХАССӘЛӘРИ

Мәгәләдә газ-дашыҗычы реакция вә Бричмен үсулу илә алынмыш галлиум-селен монокристаллыны електрик вә механики мөһкәмликләриндән бәһс олунур.

Көстәртиләр ки, газ-дашыҗычы реакция үсулу илә алынган монокристаллыны електрик вә механики хассәләри Бричмен үсулу илә алынган монокристалларын уҗгун хассәләриндән үстүндүр.

T. H. Azizov, A. A. Garagashov

ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF GALLIUM SELENIDE SINGLE CRYSTALS

The paper is concerned with the results of investigations of the electrical (τ_e) and mechanical (τ_m) lifetimes of GaSe single crystals grown by gas-transport reactions and Bridgman techniques.

The results of investigations proved the crystal growth technology to have an essential bearing upon the electrical and mechanical properties of GaSe single crystals. The values of electrical and mechanical strength for GaSe single crystals prepared by the method of gas-transport reaction occurred to be larger than those of GaSe single crystals grown by Bridgman technique.

Г. Д. ГУСЕИНОВ, Э. Ф. БАГИРЗАДЕ, Т. М. ТУРСУНКУЛОВ, Н. Д. ДЖУРАЕВ

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ TlInS₂

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

I. Введение

Трехкомпонентное полупроводниковое соединение TlInS₂ относится к классу полупроводниковых материалов с общей формулой $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$, где A^{III} — одновалентный Tl, B^{III} — In, Ga, C_2^{VI} — S, Se, Te.

Авторами работ [1] и [2] впервые было сообщено о спектрах поглощения и электропоглощения монокристаллов TlInS₂. В [1], в частности, показано, что фундаментальный край поглощения монокристаллов TlInS₂ соответствует энергии 2,512 эВ (4936 Å) при температуре $T=77$ К и 2,363 эВ (5248 Å) при $T=300$ К. В работе [2] исследовав спектры электропоглощения, авторы впервые высказали предположение о наличии экситонных состояний в монокристаллах TlInS₂ с энергией 2,393 эВ при 300 К и 2,540 эВ при $T=77$ К.

Электропоглощение монокристаллов TlInS₂ при этих же температурах повторно изучалось в [3]. Полученные при этом результаты заметно отличаются от приведенных в [2], однако хорошо согласуются с результатами записи дифференциальных спектров при модуляции длины волны света, приведенными в [4].

Несмотря на довольно-таки большой интерес исследователей к оптическим свойствам монокристаллов TlInS₂, в настоящее время в литературе почти отсутствуют данные о спектре поглощения этих кристаллов при температуре $T<77$ К. А спектры отражения монокристаллов TlInS₂ в области фундаментального края поглощения не изучались совсем.

В настоящей статье с целью восполнения вышеуказанных пробелов нами приводятся результаты исследования спектров поглощения и отражения при $T=300$ К и $T=5$ К. Для определения точных значений особенностей на этих спектрах используются дифференциальные спектры более высоких порядков.

2. Методика эксперимента

Образцы для измерения получены путем последовательного многократного отщепления слоев по плоскости естественного скола от массивного монокристалла TlInS₂, выращенного методом Бриджмена — Сток-

баргера. Источником света служил решеточный монохроматор МДР-4 (с вольфрамовой лампой накаливания), а в качестве приемника был взят фотоумножитель типа ФЭУ-100. Переменные и постоянные составляющие спектров записывались одновременно на разработанной нами автоматизированной установке МСУ-1 (модуляционный спектрометр универсальный), содержащей в своем комплекте элементы из комплексного спектрального-вычислительного устройства типа КСВУ-3.

Оптическая система построена исключительно из алюминиевых зеркал с подобранными фокусными расстояниями. Сканирование наружной щели на входе монохроматора для модуляции длины волны (λ -модуляции) осуществлено посредством колеблющегося плоского алюминиевого зеркала с электронным дистанционным блоком управления. Образцы для измерения помещались в термостатирующее криостатное устройство с двойными кварцевыми окошками типа «УТРЕКС». Свет от выхода монохроматора посредством алюминиевых сферических зеркал направлялся перпендикулярно к поверхности естественного скола исследуемого кристалла. При помощи таких же зеркал прошедший через кристалл свет (или отраженный от него) направлялся на приемное окно фотоумножителя.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В последнее время все большая часть исследователей при изучении оптических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых материалов обращается к модуляционным измерениям, в частности к методу модуляции длины волны света (λ -модуляции). Однако надо отметить, что подавляющее большинство из них, применив этот метод, удовлетворилось только получением дифференциальных спектров 1-го порядка, т. е. первой производной по длине волны света от прошедшего через кристалл (или отраженного от него) излучения. Из теории модуляционных измерений [5] следует, что при определении особенностей на спектрах поглощения или же отражения основную роль играют дифференциальные спектры 2-го порядка, т. е. вторые производные по длине волны. Любая незаметная особенность в постоянной составляющей спектра поглощения или отражения в дифференциальном спектре 2-го порядка проявляется как экстремальная точка. Несмотря на это, в литературе отсутствуют данные об использовании дифференциальных спектров 2-го порядка.

На рис. 1 представлены спектры коэффициента поглощения в абсолютных единицах ($\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{I}{I_0}$) и дифференциальные спектры пропускания 1-го ($dI/d\lambda$) и 2-го порядков ($d^2I/d\lambda^2$) монокристаллов TlInS_2 с толщиной $d=30$ мкм при температурах $T=300$ К и $T=5$ К. Здесь I_0 —спектр лампы и приемника излучения через свободное окошечко с той же площадью, что и площадь измеряемого кристалла; I , $dI/d\lambda$ и $d^2I/d\lambda^2$ —соответственно постоянные и переменные (производные по λ) составляющие интенсивности прошедшего через кристалл света.

Как видно из рисунка, отмеченные спектры записаны в широком диапазоне длин волн (470—770 нм). Начиная с области малых значений энергий $\hbar\omega \geq 1,6$ эВ до начала края полосы фундаментального

поглощения ($\hbar\omega \leq \hbar\omega_{A_1}$) с повышением энергии фотонов наблюдается слабый (но заметный) рост коэффициента поглощения. Такой характер роста коэффициента поглощения продолжается до значений энергий 2,286 эВ при $T=300$ К и 2,497 эВ при $T=5$ К. Эти участки спектров поглощения при энергиях $\hbar\omega \leq \hbar\omega_{A_1}$ обусловлены, вероятно,

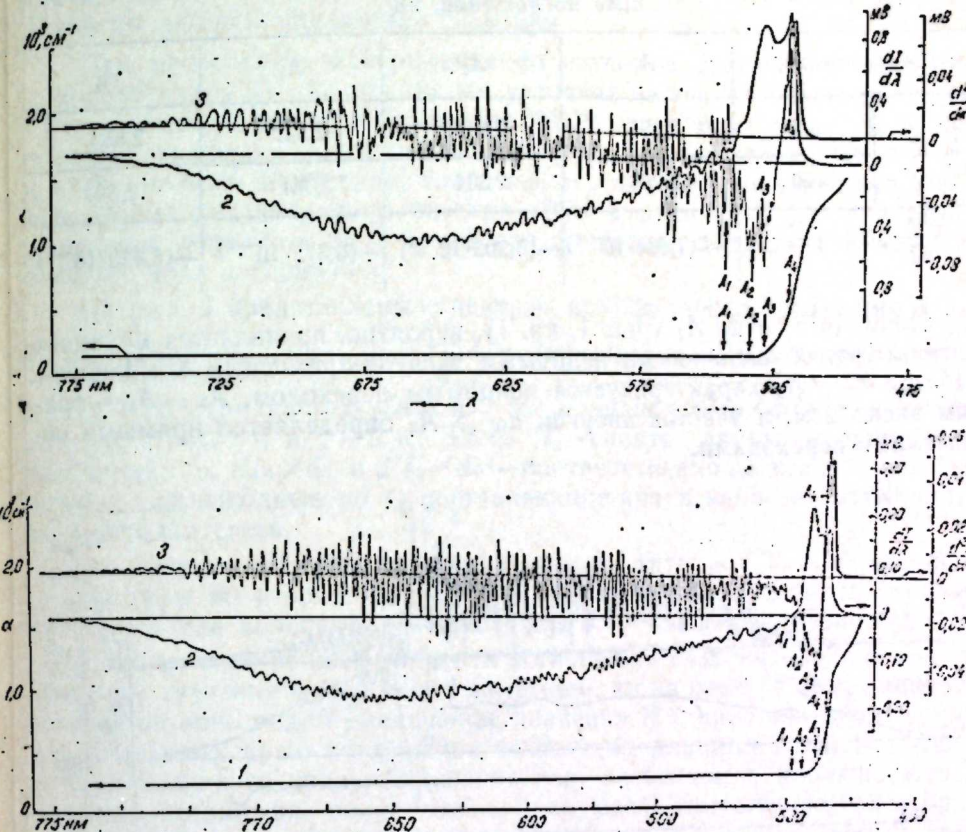


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения (1) и дифференциальных спектров пропускания 1-го (2) и 2-го (3) порядков монокристаллов TlInS_2 при температурах 300 (а) и 5 К (б)

главным образом поглощением на примесях. Однако заметную роль здесь, видимо, играет также взаимодействие с оптическими фононами решетки, сопровождаемое их поглощением и испусканием в соответствии с правилами отбора. Все вышеотмеченное четко выявляется в дифференциальных спектрах — в первой и особенно во второй производной спектра пропускания по длине волны, записанных при высоком разрешении (рис. 1, кр. 3). Наблюдаемая в этих дифференциальных спектрах структура оказалась весьма чувствительной к температуре. Так, если с понижением температуры амплитуда колебаний во второй производной спектра пропускания по длине волны уменьшается, то число колебаний увеличивается. Надо отметить, что это увеличение числа колебаний начинается в непосредственной близости к полосе фундаментального края поглощения со стороны длинных волн.

Область фундаментального края поглощения ($\hbar\omega > \hbar\omega_{A_1}$) имеет

* $\hbar$ — постоянная Планка, деленная на 2π .

свои особенности, которые выразились во вторых производных спектров пропускания по длине волны в качестве экстремальных точек. Энергетические положения этих особенностей приведены в таблице.

Энергетические положения особенностей на фундаментальном крае поглощения, эВ

Обозначение		A_1	A_2	A_3	A_4
T, K	5	2,495	2,517	2,542	2,553
	300	2,286	2,334	2,351	2,393
$a = \frac{\partial E}{\partial T}, \text{эВ/град}$		$-(7,084 \cdot 10^{-4})$	$-(6,203 \cdot 10^{-4})$	$-(6,372 \cdot 10^{-4})$	$-(5,423 \cdot 10^{-4})$

Начиная с точки A_1 (рис. 1, кр. 1), вероятно, проявляется механизм поглощения, обусловленный непрямым экситон-примесным комплексом. Участок $A_2 - A_3$ характеризуется непрямым переходом, $A_3 - A_4$ — прямым экситоном, а участок энергии $\hbar\omega \geq A_4$ определяется прямыми оптическими переходами.

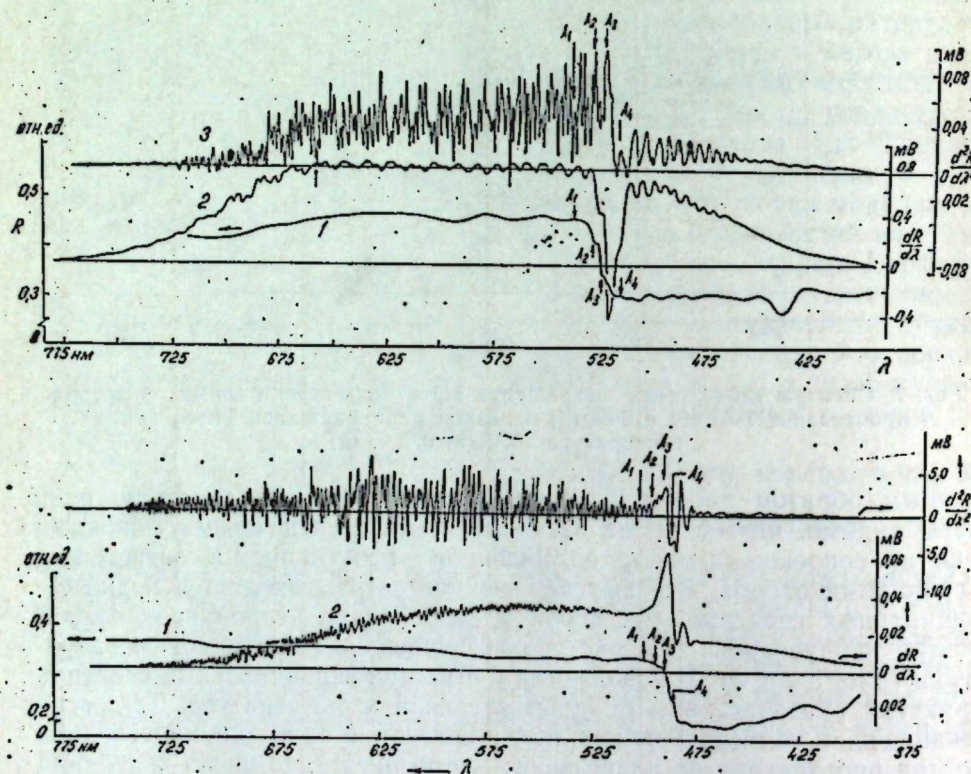


Рис. 2. Спектры коэффициента отражения (1) и дифференциальных спектров отражения 1-го (2) и 2-го (3) порядков монокристаллов $TlInS_2$ при температурах 300 К (а) и 5 К (б)

Чтобы удостовериться в правильности этих рассуждений, нами были построены зависимости $\sqrt{a}$ и a^2 от энергии падающих фотонов ($\hbar\omega$). Экстраполируя линейный участок этих зависимостей к оси энергий, мы определили границы не прямых и прямых переходов. Полученные данные подтверждают логичность высказанных выше рассуждений по дифференциальным спектрам.

При проведении эксперимента по изучению спектров поглощения монокристаллов $TlInS_2$ при тех же условиях на тех же образцах (только с изменением месторасположения ФЭУ) нами были записаны также спектры отражения почти при нормальном падении света. Так же как и в предыдущем измерении, записывались одновременно постоянные и переменные составляющие спектра. Эти самостоятельные измерения позволяют дополнить друг друга при выяснении характера фундаментального края поглощения.

На рис. 2 представлены спектры коэффициента отражения в относительных единицах ($R = \frac{I_R}{I_0}$) и дифференциальные спектры отражения 1-го порядка ($dI_R/d\lambda$) и 2-го порядка ($d^2I_R/d\lambda^2$) при температурах $T = 300 K$ и $T = 5 K$. Здесь I_0 — спектр лампы и приемника излучения; I_R , $dI_R/d\lambda$ и $d^2I_R/d\lambda^2$ — соответственно постоянные и переменные (производные по λ) составляющие интенсивности отраженного от кристалла света.

На рисунке наблюдается уже знакомая картина, т. е. с понижением температуры во второй производной по длине волны спектра отражения амплитуда колебаний уменьшается, а их число увеличивается.

Если на спектре коэффициента поглощения на длинноволновом участке рост значения a был слабо заметным, то на спектре коэффициента отражения явно видно уменьшение значения R с приближением к фундаментальному краю поглощения со стороны длинных волн. В области фундаментального края поглощения все особенности, наблюдаемые в спектре поглощения, полностью дублируются. Естественно, во второй производной спектра отражения по длине волны вышеотмеченные особенности проявляются не отрицательными пиками, как во второй производной спектра пропускания, а уже положительными.

Литература

1. Guseinov G. D., Mozer E., Kerimova E. M., Gamidov R. S., Alekseev I. V., Ismailov M. Z. — Phys. Stat. Sol., 1969, 34, 33.
2. Guseinov G. D., Abdullaeva S. G., Godzhaev E. M., Mekhtiev A. Sh., Alieva L. A., Ismailov M. Z. — Phys. Stat. Sol. 1977, (b), 81, k47.
3. Bakirov M. Ya., Zeinalov N. M., Abdullaeva S. G., Gajiev V. A., Gadjaev E. M. — Sol. Stat. Com., 1982, v. 44, № 2, 205.
4. Абуталыбов Г. Н., Абдулаева С. Г., Зейналов Н. М. — Физ. и техн. полупроводников, 1982, т. 16, вып. 11, с. 2086.
5. Кардона М. Модуляционная спектроскопия. — М.: Мир, 1972.

Институт физики АН АзССР

Поступило 17. IV 1984

Н. Ч. Гусейнов, Е. Ф. Багирзаде, Т. М. Турсукулов, Н. Д. Чураев

**TIInS₂ МОНОКРИСТАЛЛАРЫНЫН ДИФФЕРЕНЦИАЛ УДМА
ВЭ ЭКСЕТМЭ СПЕКТРЛЭРИ**

Мәгаләдә ишыгың далга узунлуғунуң модуллашдырылмасы үсулу илә TIInS₂ монокристалларының удма вэ эксетмэ спектрлэриниң тәдигиниң нәтичәлэри верилмишдир. Алынмыш дифференциал спектрлэр әсаслы удма сәһәддиндә удма вэ эксетмэ спектрлэриниң ишәликлэрини ашкар етмишдир. Фәз едилир ки, дифференциал спектрләрдә узундалгалы сәһәдә мүшәһидә олуған ишә гурулуш гәфәсини фононлары илә әләгәдардыр.

G. D. Guseinov, E. F. Bagirzadeh, T. M. Tursunkulov, N. D. Djuraev

**DIFFERENTIAL ABSORPTION AND REFLECTION SPECTRA OF
TI InS₂ MONOCRYSTALS**

Investigation results of absorption and reflection spectra for TI InS₂ monocrystals by the method of wave-length modulation (λ -modulation) are presented. The obtained differential spectra reveal clearly the peculiarities on absorption and reflection spectra in the region of the fundamental edge absorption. It suggests, that the long-wave thin structure observed in differential spectra is caused by the interaction with lattice phonon spectrum.

УДК 527.75

РАДИОАСТРОНОМИЯ

А. Р. АББАСОВ, Ш. Ш. ГУСЕИНОВ

**СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННОЙ АНАЛИЗ РАДИОИЗЛУЧЕНИЯ
СОЛНЦА НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ $\lambda = 3$ СМ**

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

Поиск критериев, позволяющих объективно предсказать вспышечную активность, является весьма трудной задачей. С этой целью проводятся многочисленные статистические исследования связей вспышек с другими, медленно изменяющимися характеристиками активных образований на Солнце. Существующие до настоящего времени количественные методы краткосрочного прогнозирования солнечных вспышек основаны на многопараметрическом моделировании. Известно, что одновременно получить комплекс параметров, характеризующих физическую сущность такого сложного процесса, практически нельзя. Поэтому такой подход неоптимален.

Появление в области прикладной математики новых эффективных методов позволяет надеяться на выявление некоторого количества ограниченных оптимальных параметров, которые отражали бы развитие мощных солнечных событий.

Исследования квазипериодических колебаний (КПК) в радиоизлучении Солнца сантиметрового диапазона выполнены в [1, 2]. Несколько меньше изучена взаимосвязь КПК в радиоэмиссии с другими проявлениями солнечной активности, что затрудняет эффективное использование данных о радиоизлучении Солнца на практике в методах прогнозирования.

Исходной информацией служили наблюдения за радиоизлучением от всего Солнца на длине волны $\lambda = 3$ см. Они были проведены на радиотелескопе диаметром 2 м, находящемся на Горной астрономической станции Главной астрономической обсерватории (ГАС ГАО) вблизи г. Кисловодска, группой М. М. Кобрина. Обработка полученных записей проводилась по методу спектрально-временного анализа (СВАН) [3]. Практически методом спектрально-временного анализа решаются две задачи. Первая связана с выделением интересующего нас диапазона частот, вторая — с измерением его параметров. Это имеет большое прикладное значение как при исследовании природы явлений солнечной активности, так и при разработке количественного краткосрочного прогноза солнечных вспышек.

Алгоритм СВАН был разработан и впервые применен для цифровой обработки сейсмических колебаний [3]. Кратко алгоритм этой программы состоит в следующем.

Исходная функция $E(t)$ задается в $(N+1)$ точках временного интервала T -дискретными значениями ординат через равные интервалы Δt ($T=N \cdot \Delta t$). Затем определяется комплексный спектр $E(f) = \int_0^T E(t) e^{i\omega t} dt$ этой функции по алгоритму программы „Спектр“. Для выполнения спектро-временного анализа комплексная функция умножается последовательно на частотное „окно“ (фильтр) вида

$$H(f - f_p) = \exp \left\{ -\alpha \left(\frac{f - f_p}{f_p} \right)^2 \right\}, \quad (1)$$

где f_p — центральная частота фильтра, α — параметр, характеризующий его добротность.

Для каждого произведения с помощью БПФ рассчитывается обратное преобразование Фурье. Для практического применения программы „СВАН“ необходимо выбрать оптимальное значение α , от которого зависит точность данного метода. Этот вопрос решается по аналогии с методом Тюки следующим образом.

Если ввести полосу пропускания фильтра ΔF на уровне 0.7 по обе стороны от резонансной частоты f_p , то выражение (1) переписывается в виде

$$H(f - f_p) = \exp \left\{ -\ln 1,43 \left[\frac{2(f - f_p)}{\Delta F} \right]^2 \right\}, \quad (2)$$

откуда добротность фильтра

$$\alpha = \frac{\ln 1,43 (2f_p)^2}{\Delta F^2}.$$

Пусть $\alpha=25$, тогда полоса пропускания фильтра

$$\Delta F = \sqrt{\frac{\ln 1,43 (2f_p)^2}{\alpha}} = 0,06,$$

где $f_p=0,25$ — центральная частота.

Степень свободы для метода Тюки [4] равна

$$D_{\text{Тюки}} = \frac{8}{3} \cdot \frac{N}{M},$$

где N — длина реализации, M — точка отсечения или максимальное запаздывание. Аналогично вычисляется степень свободы для метода СВАН:

$$D_{\text{СВАН}} = \frac{8}{3} \cdot \frac{F}{\Delta F} = \frac{8}{3} \cdot \frac{0,5}{0,06} \approx 22;$$

здесь $F = f_{\max} - f_{\min} = 0,5$ — полный диапазон исследуемых частот. Затем из графика, приведенного в [5], по найденной величине степени свободы ($D_{\text{СВАН}} = 22$) находим верхнюю и нижнюю границы доверительного интервала.

Выходная информация в программе СВАН включает в себя общий спектр мощности для всей реализации и так называемые СВАН-карты, которые представляют собой изменения спектра мощности в децибелах со временем.

Для исследования радиоизлучения Солнца были выбраны активные периоды: с 11 по 21 февраля 1978 г., с 7 по 12 апреля 1979 г. и с 11

по 17 августа 1979 г. — последовательно за 4 — 6 дней до и через столько же после всплеска балла ≥ 1 , включая этот активный день. Продолжительность дневного наблюдения радиоизлучения составляла приблизительно 5 ч. После этого данные дискретизировались с шагом $\Delta t = 0,5$ мин.

На рис. 1 представлены СВАН-карты за 18, 19, 20 и 21 февраля 1978 г., где линиями отмечены области равной мощности, а цифры ука-

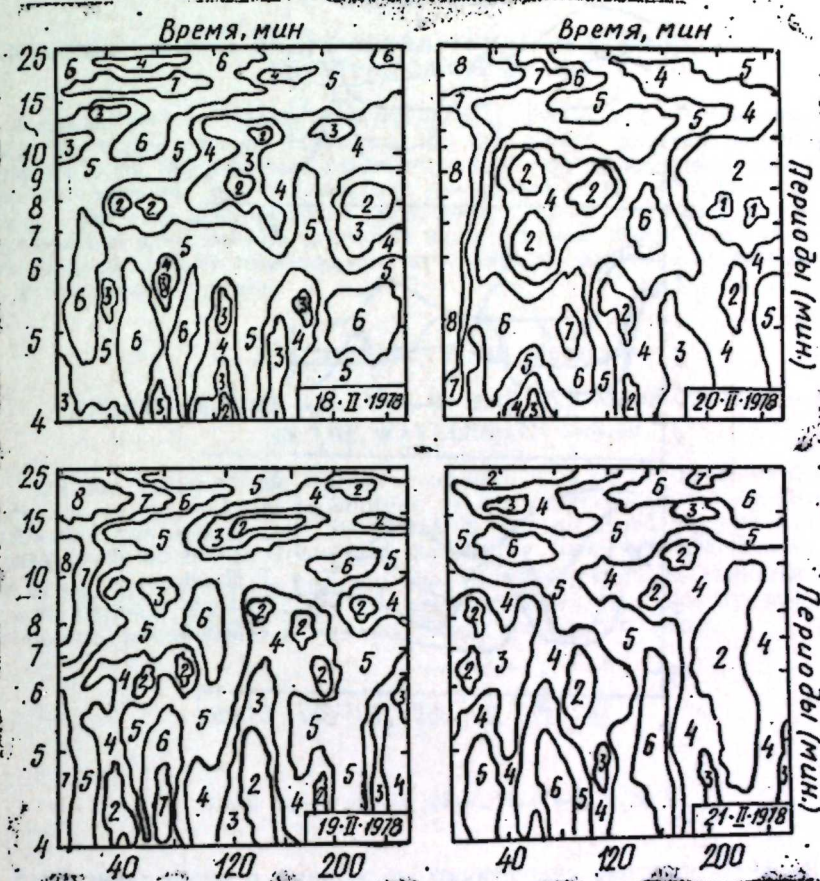


Рис. 1.

зывают эту мощность в условных единицах (децибелах). Различия мощностей соседних участков — 3 раза. По вертикальной оси отложены периоды в спектрах мощности (мин), по горизонтальной — время (мин) в рассматриваемой реализации. Эти данные отражают ситуацию изменения активности на Солнце. Данные радиоизлучений за 18, 19, 20 февраля представляют предвсплесчные дни, 21 февраля — послевсплесчный. Между 20 и 21 февраля, когда радиоизлучение Солнца не наблюдали, произошла вспышка балла 2В.

Всего было получено 24 СВАН-карты. Результаты анализа этих карт представлены на усредненных рис. 2 (а, б, в). На этих рисунках показаны изменения мощности колебаний p в децибелах для некоторых периодов с течением времени t в минутах. Рис. 2а включает в себя ус-

реденные данные за все указанные дни наблюдений радиоизлучения за 2 дня до вспышки, рис. 2б — такие же данные за 1 день до вспышки и рис. 2в — вспыхивающий день. Из рисунков можно сделать следующие выводы.

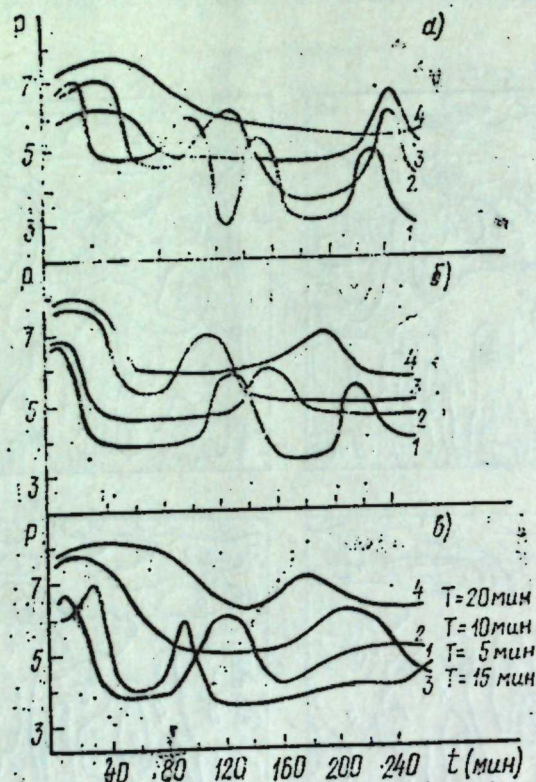


Рис. 2. 1— $T=5$; 2—10; 3—15; 4—20 мин.

1. Во всех спектрах существуют колебания с периодами $T \approx 5, 10, 15$ и 20 мин. Иногда появляются колебания с периодами $T \geq 25$ мин. Продолжительность «цугов», т. е. периодического уменьшения мощности колебания, пропорциональна их периодам.

2. Мощность радиоизлучения с периодами $T \approx 15$ и 20 мин, а также продолжительность «цугов» этих периодов увеличивается при приближении к вспышке.

3. Мощность радиоизлучения с периодами $T \geq 25$ мин, а также продолжительность «цугов» этих периодов носят случайный характер.

4. Колебания с периодами $T \approx 5$ и 10 мин — «цугового» характера. Обнаружено, что перед вспышкой уменьшаются мощность, число и продолжительность «цугов».

Авторы выражают благодарность О. А. Пахомовой за представленный наблюдательный материал.

Литература

1. Юдин О. И.—Докл. АН СССР, 1968, т. 180, с. 821.
2. Кобрин М. М., Коршунов А. И. и Пахомов В. В.—Усп. физ. наук, 1973, т. 109, с. 773.
3. Ландер А. В. Вычислительная сейсмология. —М.: Наука, 1974, вып. 7, с. 279—315.
4. Дженкинс Г., Ваттс Д. Спектральный анализ и его приложения. —М.: Мир, 1971, вып. 1; 1972, вып. 2.
5. Edmonds F. N.—Astrophys. J., 1966, v. 141, № 2, p. 733—753.

ШАО Научно-производственного объединения
космических исследований при АН АзССР

Поступило 25. I 1983

А. Р. Аббасов, Ш. Ш. Гусейнов

КҮНЭШИН $\lambda=3$ см ДАЛГА УЗУНЛУГУНДА РАДИО-ШҮАЛАНМАСЫНЫН СПЕКТРАЛ-ЗАМАН АНАЛИЗИ

Күнэшин $\lambda=3$ см далга узунлуғунда радиошүаланмасы спектрал-заман анализин үсулу илэ тэдгиг олунур. Тапылмыш һәр бир дөврүн дэгиглији гиймэтлэндирилир. Дөврү $T=5, 10, 15$ вэ 20 дэгигэ олан рөгслэр ашкара чыхарылыр. «Далга пакети»нин даваметмэ мүддэти рөгсин дөврү илэ дүз мүтәнасибдир. Мүэјјән едилмишдир ки, күчү ≥ 1 бал олан алышмалардан габаг, дөврү 5 вэ 10 дэгигэ олан рөгслэрин «далга пакетлэри»нин күчү, сајы вэ даваметмэ мүддэти азалыр. Лакин дөврү 15 вэ 20 дэгигэ олан рөгслэрин «далга пакетлэри»нин күчү, сајы вэ даваметмэ мүддэти исә алышмадан 2 ÷ 4 күн эввэл артыр.

A. R. Abbasov, Sh. Sh. Guseinov

SPECTRUM-TIME ANALYSIS OF RADIOEMISSION OF THE SUN ON THE WAVELENGTH $\lambda=3$ cm

The sun radioemission of the wavelength $\lambda=3$ cm by spectrum-time analysis method is investigated. The reliabilities of every period received are estimated. The oscillations with periods $T=5, 10, 15$ and 20 min are found. The power of oscillation is periodically attenuated. It is found that before flares with the power of ≥ 1 at 5 and 10 min oscillations the intensity, the number of periodical attenuations and their duration decrease. But in 15—20 min the oscillations, the intensity and duration of periodic attenuations increase 2÷4 days before the outset of flares.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Г. ГУСЕЙНОВ, И. Р. АМИРАСЛАНОВ, Ю. Г. ЮСИФОВ,
чл.-корр АН АзССР Х. С. МАМЕДОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА DyCr_3S_6

В последние годы интенсивно изучаются сложные тугоплавкие халькогениды РЗЭ с хромом [1—4]. Общее рассмотрение строения этих соединений позволяет сделать вывод, что в большинстве случаев при взаимодействии моно- и полуторных халькогенидов хрома с полуторными халькогенидами РЗЭ образуются стибнитоподобные [5, 6] структуры.

При взаимодействии компонентов $\text{Er}_2\text{S}_3\text{—CrS}$ образуется стибнитоподобная структура, составленная из зигзагообразных двойных лент октаэдров Cr и Er, в которой призматические пустоты заполнены одинарными колонками семивершинников половины атомов Er [1]. Как известно, аналогичные ленты составляют основу структуры тилленита, купсидина и его боратного аналога варвикита [7].

При взаимодействии $\text{Ce}_2\text{Se}_3\text{—Cr}_2\text{Se}_3$ также образуется стибнитоподобная структура. Каркас ее составлен из колонок девятивершинников Ce, а двойные ленты из октаэдров Cr приспособабливаются в пустотах, образованных в результате сочленения шести-, девятивершинников Ce [2].

При соотношении же $3\text{Gd}_2\text{Se}_3\text{—Cr}_2\text{Se}_3$ обнаружено [8] соединение, структура которого состоит из одинарных колонок семи- и восьмивершинников Gd.

Естественно, напрашивается вопрос, какие же еще варианты структуры возможны в подобных системах?

Настоящая статья посвящена прямой расшифровке кристаллической структуры монокристаллов системы DyCr_3S_6 .

Монокристаллы выращены диффузионным методом газотранспортной реакции с участием Вг в качестве переносчика при режиме $T_1=1140\text{—}T_2=1020\pm 10^\circ\text{C}$ из заранее синтезированного поликристаллического слитка состава DyCrS_3 . Рентгенографическое исследование выращенных призматических монокристаллов с развитыми гранями показало, что полученные кристаллографические данные резко отличаются от аналогичных данных, приведенных для DyCrS_3 в работе [3], что говорит об образовании в данном случае соединения нового состава.

Параметры ромбической решетки уточнены на автодифрактометре „Синтекс Р2₁“ (МоК_α-излучение, графитовый монохроматор). Их значения следующие: $a=12,774$ [7], $b=3,494$ [2]×3, $c=10,885$ [6] Å. $v=1455,5$ (1.44) Å³, ф. гр. $p2_1$ $mn\cdot z=8$. }

Кристаллическая структура решена на основе 1136 независимых отражений из синтезов Патерсона и электронной плотности и уточнена МНК в анизотропном приближении. Все структурные расчеты проведены по программе системы ХТЛ «Синтекс» на мини-ЭВМ «Novo-1200». Следует отметить, что расшифровка структуры кристалла затруднялась на первом этапе исследования двумя обстоятельствами: а) неизвестностью стехиометрии химического состава, б) наличием сильно выраженного псевдопериода по оси c . Для преодоления этих затруднений вначале пришлось расшифровать структуру на основе рефлексов субъядейки. Из построенного трехмерного синтеза Патерсона на основе 470 отражений субъядейки были зафиксированы координаты атомов Dy. На основе дальнейшего синтеза электронной плотности были найдены координаты всех атомов (Cr и S) субъядейки, уточненные МНК с R-фактором, равным 0,065.

Таблица 1

Координата базисных атомов

Атомы	x	y	z
Dy2	0,0	0,3103 (91)	—0,1042 (55)
Dy3	0,1587 (93)	0,0	0,4828 (15)
Dy4	0,0	0,0	0,9864 (0)
Dy	0,1587 (0)	0,3512 (0)	0,4862 (0)
Cr1	0,4506 (29)	0,1667 (45)	0,6392 (33)
Cr2	0,4503 (33)	0,5	0,7018 (26)
Cr3	0,4142 (33)	0,3361 (67)	0,3355 (45)
Cr4	0,4247 (52)	0,0	0,3376 (59)
Cr5	0,2339 (29)	0,1690 (44)	0,1663 (28)
Cr6	0,2266 (35)	0,5	0,1630 (39)
Cr7	0,2144 (84)	0,0	0,8017 (33)
Cr8	0,2190 (32)	0,3336 (58)	0,8004 (38)
S 1	0,5031 (47)	0,3191 (72)	0,5474 (38)
S 2	0,0507 (64)	0,3386 (80)	0,7080 (67)
S 3	—0,0009 (69)	0,5	0,4523 (66)
S 4	0,0542 (81)	0,0	0,7149 (91)
S 5	0,3698 (79)	0,0	0,1407 (83)
S 6	0,1683 (65)	0,5	0,9473 (78)
S 7	0,3620 (40)	0,3390 (54)	0,1372 (43)
S 8	0,1782 (49)	0,1693 (78)	0,9 57 (56)
S 9	0,1242 (49)	0,3351 (61)	0,2135 (51)
S 10	0,3075 (70)	0,1738 (11)	0,3845 (84)
S 11	0,2571 (39)	0,1762 (71)	0,5552 (42)
S 12	0,1180 (85)	0,0	0,2310 (86)
S 13	0,3053 (52)	0,5	0,3711 (60)
S 14	0,2549 (63)	0,5	0,5527 (63)
S 15	0,4053 (10)	0,0	0,8298 (11)
S 16	0,3931 (55)	0,3358 (99)	0,8296 (62)

Расшифровка структуры субъядейки позволила установить, что стехиометрией химического состава кристалла является DyCr_3S_6 , а не DyCrS_3 , как это ошибочно указано в работе [9]. С другой стороны, установлено, что атомы хрома регулярно заселяют все октаэдрические положения в структуре, а атомы Dy частично заполняют призматические пустоты, где имеются позиции, которые заполнены статистически (Dy₃, Dy₄). Однако из-за повышенной симметрии субъядейки установить, какая именно позиция в истинной ячейке статистически запол-

нена атомами Ду, не удалось, почему и перешли к полному уточнению структуры. Окончательный R -фактор для всей структуры после уточнения на МНК в анизотропном приближении составляет 0,12. Отметим, что исключение из расчета части слабых рефлексов, связанных псевдопериодом, снижает R -фактор до 8%. Однако полное соответствие выбранной модели патерсоновским пикам и нормальные межатомные расстояния позволили считать $R = 12\%$ окончательным.

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре DyCr_3S_6

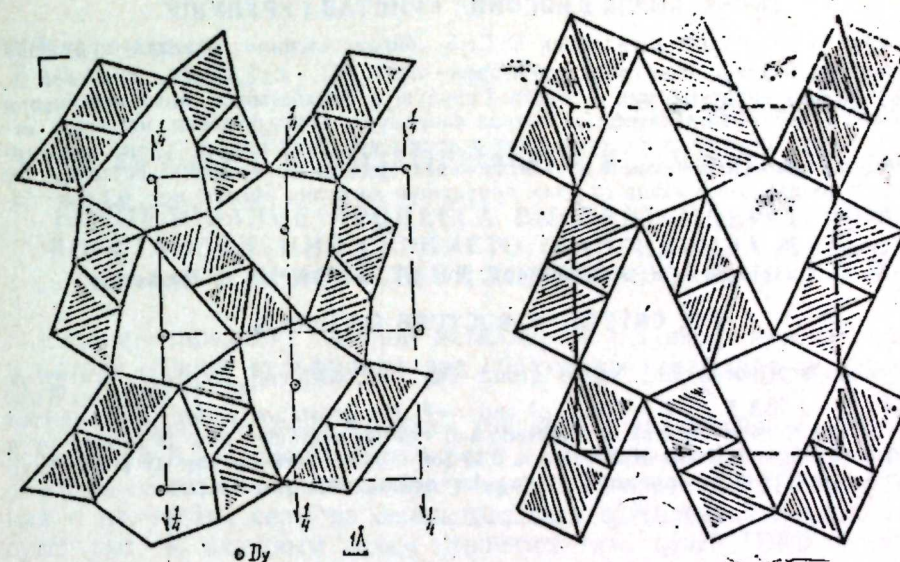
Dy 1 — S 2 = 3,099 (74)	Dy 2 — S 1 = 2,765 (69) × 2
— S 5 = 2,65 (73)	— S 4 = 2,865 (101)
— S 6 = 2,937 (64)	— S 10 = 2,840 (107) × 2
— S 7 = 2,771 (53)	— S 11 = 2,917 (61) × 2
— S 8 = 2,803 (69)	— S 12 = 2,90 (96)
— S 9 = 2,945 (58)	
— S 15 = 3,006 (99)	
— S 16 = 2,928 (81)	
Dy 3 — S 4 = 3,034 (99)	Dy 4 — S 1 = 2,715 (68)
— S 7 = 2,785 (52) × 2	— S 2 = 2,784 (75)
— S 8 = 2,916 (70) × 2	— S 3 = 2,572 (70)
— S 12 = 3,058 (98)	— S 9 = 3,007 (55)
— S 13 = 2,973 (82) × 2	— S 10 = 2,899 (107)
	— S 11 = 2,903 (60)
	— S 13 = 2,720 (55)
	— S 14 = 2,970 (62)
Cr 1 — S 1 = 2,394 (74)	Cr 2 — S 1 = 2,723 (66) × 2
— S 3 = 2,482 (63)	— S 12 = 2,258 (115)
— S 9 = 2,407 (72)	— S 14 = 2,547 (91)
— S 11 = 2,515 (63)	— S 16 = 2,331 (92) × 2
— S 15 = 2,327 (93)	
— S 16 = 2,387 (99)	
Cr 3 — S 1 = 2,576 (66)	Cr 4 — S 2 = 2,385 (95) × 2
— S 2 = 2,571 (101)	— S 3 = 2,475 (99)
— S 4 = 2,539 (96)	— S 5 = 2,254 (112)
— S 7 = 2,259 (68)	— S 10 = 2,412 (120) × 2
— S 10 = 2,243 (127)	
— S 13 = 2,244 (74)	
Cr 5 — S 5 = 2,495 (81)	Cr 6 — S 6 = 2,463 (95)
— S 7 = 2,439 (67)	— S 9 = 2,236 (69) × 2
— S 8 = 2,504 (69)	— S 13 = 2,477 (78)
— S 9 = 2,292 (74)	— S 7 = 2,431 (63) × 2
— S 10 = 2,553 (96)	
— S 12 = 2,413 (82)	
Cr 7 — S 4 = 2,250 (112)	Cr 8 — S 2 = 2,370 (90)
— S 8 = 2,413 (77) × 2	— S 6 = 2,454 (79)
— S 11 = 2,501 (67) × 2	— S 8 = 2,397 (90)
— S 15 = 2,452 (137)	— S 11 = 2,336 (81)
	— S 14 = 2,417 (74)
	— S 16 = 2,242 (82)

Координаты независимых атомов в структуре приведены в табл. 1. Межатомные расстояния по координатам табл. 1 приведены в табл. 2.

Координационное число атомов S по металлам равно пяти. Расстояния S—S в полиэдрах вокруг металлов меняются в пределах 3,20—2,49 Å. Химическая связь в структуре — ионно-ковалентная.

План структуры DyCr_3S_6 с ее идеализированным вариантом приведен на рисунке а, б. Расшифрованная структура DyCr_3S_6 оказалась

очередным представителем семейства стибнитоподобных. Ее основа — трехмерный каркас из двойных лент октаэдров хрома, содержащий сквозные параллельные оси b , призматические каналы, традиционные для подобных структур и удобные для формирования характерных



а — План кристаллической структуры DyCr_3S_6 на проекции (010); б — идеализированный вариант этой структуры

полиэдров РЗЭ, в данном случае для Ду. Установленный в данной структуре вариант распределения атомов Ду в призматических каналах каркаса не только приводит к нужному значению R , но и исключает противоречия с кристаллохимической точки зрения. Расстояние 3,5 Å между атомами Ду—Ду наблюдается и для других сложных соединений РЗЭ [10], т. е. то же самое можно сказать и относительно расстояний от атома Ду3 с коэффициентом заполнения позиции 0,2 до атомов Ду1. Что же касается недопустимой укороченности расстояния между атомами Ду4—Ду4¹ = 3,06 Å с коэффициентом заполнения позиции, равным 0,3, то это является следствием их статистического распределения, т. е. при наличии атома Ду4 позиция Ду4¹ пустует, и наоборот.

В заключение отметим, что, очевидно, состав DyCr_3S_6 не будет единственным вариантом реализации вышеописанного каркаса.

Литература

1. Tomas A., Chevalier R., Laruelle P. et Bachet B., — Acta Cryst., 1976, B. 32, 3287.
2. Dund N. H., Etienne J. et Laruelle P., — Bull. Soc. Chim. France, 1971, № 7, 2433.
3. Takahashi, Osaka S. and Amada O., — J. Phys. Chem. Solids, 1973, v. 34, 1131.
4. Kato K., Kawada J., — Acta Cryst., 1977, B. 33, 3437.
5. Jaulmes S., Laruelle P., Acta Cryst., 1973, B. 29, 352.
6. Елисеев А. А., Кузьмичева Г. М. Итоги науки и техники Сер. кристаллохимии. — М., 1976, т. II, с. 95.
7. Гусейнов Г. Г., Гасымов В. А., Мамедов Х. С. К кристаллохимии сложных сульфидов РЗЭ. — Баку, 1980. Препринт/Ин-т физики АН АзССР: 25).
8. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. — М.: Недра, 1976.
9. Гусейнов Г. Г., Гасымов В. А., Алиев Н. П., Мамедов Х. С. — Изв.

Г. Г. Гусейнов, И. Р. Әмирасланов, Ј. Г. Јусифов, Х. С. Мәмәдов

DyCr₃S₈ БИРЛӘШМӘСИННИН КРИСТАЛ ГУРУЛУШУ

Ромбик сингонияда кристаллашан DyCr₃S₈ бирләшмәсинин кристал гурулушун ачылымдыр. Бирләшмәсинин гәфәс сабитләри: $a=12,774$, $b=3,494 \times 3$, $c=10,885$ Å, $\alpha=145,5$ Å, фәза групу P2₁ mn, Z=8-дир. Гурулушун һесабатында интенсиивликләри Синтекс P2 системан автодифрактометрда өлчүлмүш, 1136 рефлекс иштирак етмишдир. Мәлум олмушдур ки, гурулушун әсасынн үчөлчүлү икигәт хром октаедрләри тәшкил едир ки, јаранмыш призматик каналларда да Dy атомлары пайланыр. Dy атомларын координасија әдәди сәкизә, гурулушун дәгиглик әмсалы исә 0,12-ә бәрабәрдир.

G. G. Guseinov, I. R. Amiraslanov, Yu. G. Yusifov, Kh. S. Mamedov

THE CRYSTAL STRUCTURE OF DyCr₃S₈

DyCr₃S₈ is orthorhombic, space group P2₁ mn, with cell constants $a=12,774$, $b=3,494 \times 3$, $c=10,885$ Å, $V=1455,5$ Å³ and $z=8$. The crystal structure is determined from autodiffractometer data using Patterson and Fourier syntheses and is refined by a least-squares method. The final R-value is 0.12 for 1136 reflections. The Dy atoms have eight-fold coordinations. Cr atoms have regular octahedral coordinations.

УДК 661.248.004.67

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Акад. АН АзССР Г. Б. ШАХТАХТИНСКИЙ, М. М. АХМЕДОВ, А. И. АГАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА МЕТАНОМ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЯНОГО ПАРА

На предприятиях цветной металлургии в зависимости от агрегата и метода обжига сульфидных руд образуются отходящие газы различного состава [1, 2].

В литературе [3—6] имеются сведения о значительном количестве исследований, посвященных вопросу получения элементарной серы из обжиговых газов пиromеталлургического производства. Однако сведения о получении серы из сернистого газа повышенной влажности отсутствуют. К влажным газам относятся газы печей ПЖВ (плавка в жидкой ванне), процент водяного пара в которых достигает 25—30. Насыщение газов паром происходит в результате переработки сырья, содержащего до 6—8% влаги [1].

Как известно, восстановление сернистого ангидрида осуществляется двумя методами: высокотемпературным (термическим) и низкотемпературным (каталитическим). Выбор метода определяется в основном наличием свободного кислорода в исходной газовой смеси. В связи с тем, что в составе отходящих газов печей ПЖВ количество кислорода невелико и колеблется в пределах 1—5%, в данном случае было бы целесообразно применение каталитического метода. Наши предыдущие исследования [7] показали, что повышенное содержание паров воды в составе исходного сернистого газа способствует значительному сокращению выхода серы (на 10—15%) и резкому снижению активности некоторых катализаторов. В данной статье приводятся результаты изучения процесса восстановления влажного сернистого ангидрида высокотемпературным методом.

Исследованию подвергалась искусственно приготовленная газовая смесь, близкая по составу к обжиговым газам печей ПЖВ (об. %): SO₂—15—20; O₂—1—5; H₂O—25—30; CO₂—5—10; остальное — N₂. Восстановителем служил природный газ Карадагского месторождения, содержащий 96—97% метана.

Термическое восстановление сернистого ангидрида метаном осуществлялось в интервале температур 1000—1300°C при объемном отношении CH₄/SO₂=0,5 и объемной скорости газовой смеси 500—2000 ч⁻¹. Процесс проводился в присутствии водяного пара и без него. Результаты опытов представлены в таблице.

Из приведенных данных следует, что повышение температуры в интервале 1000—1250°C при всех исследуемых объемных скоростях спо-

способствует увеличению выхода серы и сероводорода в продуктах реакции. Однако с дальнейшим ростом температуры до 1300°C выход серы остается почти неизменным. Судя по таблице, с повышением объемной скорости газовой смеси в пределах 500—2000 ч⁻¹ степень превращения

Сравнительные результаты процесса восстановления сернистого ангидрида метаном при наличии водяного пара и без него

Т-ра, °C	Об. скорость, ч ⁻¹	Степень конверсии исходного SO ₂ в продукты, об. % (газ без водяного пара)*			Степень конверсии исходного SO ₂ в продукты, об. % (газ с водяным паром)		
		S	H ₂ S	SO ₂	S	H ₂ S	SO ₂
1000	500	8,0	1,2	90,8	—	—	100,0
1100	500	50,6	6,1	43,3	46,9	7,5	45,6
1200	500	68,5	15,4	16,1	64,2	17,8	18,0
1250	500	75,0	16,5	8,5	68,1	21,9	10,0
1300	500	75,8	17,0	7,2	68,9	20,6	10,5
1000	1000	4,5	—	95,5	—	—	100,0
1100	1000	36,8	—	61,2	25,5	3,7	70,8
1200	1000	60,3	9,1	30,6	60,0	14,0	26,0
1250	1000	65,4	10,3	24,3	68,1	16,3	19,9
1300	1000	68,0	10,9	21,1	64,6	16,5	19,9
1000	1500	—	—	100,0	—	—	100,0
1100	1500	20,0	2,2	77,8	10,0	1,5	88,5
1200	1500	50,7	4,3	45,0	46,0	7,6	46,4
1250	1500	57,6	6,0	36,4	54,3	11,6	34,1
1300	1500	57,4	4,5	38,1	52,8	12,0	35,2
1000	2000	—	—	100,0	—	—	100,0
1100	2000	2,9	—	97,2	—	—	100,0
1200	2000	34,2	4,5	61,3	35,4	5,6	59,0
1250	2000	46,3	5,2	48,5	42,8	9,6	47,6
1300	2000	51,0	5,6	43,4	46,5	9,7	43,8

Примечание. *—количество COS, как оказалось, во всех опытах не превышало 0,3—0,4% и в связи с этим не включено в состав продуктов.

щения сернистого ангидрида резко снижается. Наибольший выход серы (~75%) наблюдается при 1250°C и объемной скорости газовой смеси 500 ч⁻¹. Однако при этих условиях из-за низкой объемной скорости газовой смеси в присутствии водяного пара имеет место существенное снижение выхода серы (8%) и повышение содержания сероводорода в продуктах реакции. В связи с этим оптимальными параметрами выбраны: температура — 1250°C; объемная скорость газовой смеси — 1000 ч⁻¹.

Опыты показали, что повышенное содержание паров воды в составе исходной газовой смеси на скорость процесса не влияет и лишь незначительно воздействует на селективность процесса. В данном случае незначительное снижение выхода серы (3—4%) и увеличение количества сероводорода в продуктах реакции может быть объяснено тем, что при высокой температуре водяной пар является одним из основных окислителей, и избыточное количество его расходуется на реакцию взаимодействия с метаном по реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$, в результате которой образуются активные восстановители [8].

С другой стороны, при высокой температуре (1100—1300°C) образование сероводорода по реакции $3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ маловероятно, так как при этих температурах идет термическое разложение сероводорода на серу и водород [9].

Таким образом, результаты этой серии исследований показали возможность проведения процесса восстановления метаном сернистого ангидрида повышенной влажности.

Влияние водяного пара на выход серы и сероводорода при температуре 1250°C и объемной скорости газовой смеси 1000 ч⁻¹ графически изображено на рис. 1

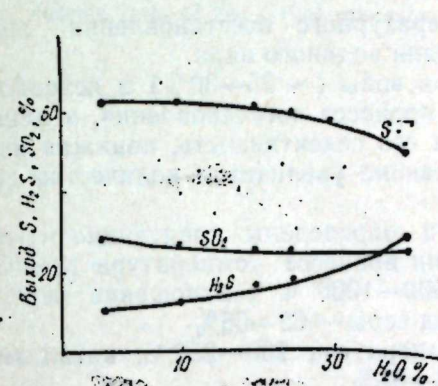


Рис. 1. Влияние количества водяного пара на распределение элементарной серы в продуктах реакции (T—1250°C; w=1000 ч⁻¹; L=0,5)

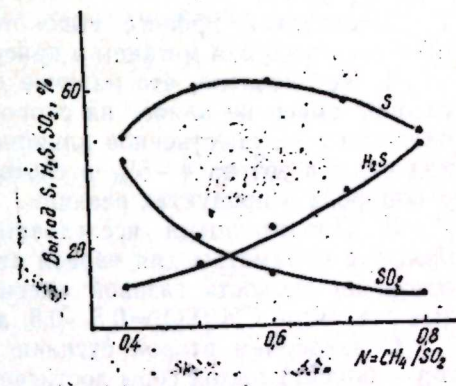


Рис. 2. Влияние объемного отношения CH_4/SO_2 на распределение элементарной серы в продуктах реакции (w=1000 ч⁻¹; T=1250°C)

Как видно из рисунка, по мере повышения содержания водяного пара в составе исходной газовой смеси до 10% выход серы остается почти неизменным. Дальнейшее же увеличение количества паров воды приводит к уменьшению выхода серы и росту содержания сероводорода в продуктах реакции.

Результаты исследований показали также, что выход целевого продукта (серы) при термическом восстановлении недостаточно высокий (не превышает 60—65%). Поэтому технологическая схема получения ее указанным способом должна включать каталитическую стадию Клауса. Последовательное сочетание стадий ведется с учетом специфических условий организации процесса высокотемпературного восстановления, где первостепенное значение приобретает не прямой выход серы, а соотношение ее двуокиси и образовавшегося сероводорода в газовой смеси, поступающей на каталитические стадии.

С целью определения в процессе восстановления условий, обеспечивающих последующую доработку газа по известному способу Клауса (отношение H_2S к непрореагировавшему SO_2 в газовой смеси после реактора первой ступени должно быть 2:1), в следующей серии опытов выявлялось оптимальное отношение CH_4/SO_2 (рис. 2).

Как видно из кривых рисунка, с увеличением объемного отношения CH_4/SO_2 до 0,4—0,6 в продуктах реакции наблюдается повышение выхода серы и сероводорода, рост его до 0,8 приводит к снижению

выхода серы и повышению содержания сероводорода в продуктах реакции. Таким образом, оптимальным отношением CH_4/SO_2 следует считать 0,5—0,6. Кривые рис. 2 также показывают, что при отношении $\text{CH}_4/\text{SO}_2=0,6$ в отходящем газе объемное отношение $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ равно 2:1, что дает возможность ввести реактор второй ступени проведения процесса. Во втором реакторе температура поддерживалась в пределах 200—250°C и в качестве катализатора применялся боксит. С введением реактора второй ступени выход серы увеличился и достиг 82—83%.

Выводы

Исследован процесс высокотемпературного восстановления сернистого ангидрида метаном в присутствии водяного пара.

1. Установлено, что наличие паров воды (~25—30%) в исходной газовой смеси не влияет на скорость процесса восстановления, а лишь оказывает незначительное влияние на его селективность, понижая выход серы всего на 4—5% и соответственно увеличивая количество сероводорода в продуктах реакции.

2. Проведенными исследованиями определены следующие оптимальные параметры для первой ступени процесса: температура 1250°C; объемная скорость газовой смеси — 500—1000 ч⁻¹; отношение исходных реагентов $\text{CH}_4/\text{SO}_2=0,5—0,6$; выход серы — 62—65%.

С введением второй ступени (температура 200—250°C; катализатор — боксит) выход серы достигает 82—83%.

Литература

1. Смурников А. П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. — М.: Металлургия, 1977.
2. Кудряков И. Р., Тихонов А. И., Деев В. И., Набойченко С. С. Металлургия меди, никеля и кобальта. — М.: Металлургия, 1977.
3. Шахтахтинский Г. Б., Ахмедов М. М., Агаев А. И. — Докл. АН АзССР, 1979, т. XXXV, № 11.
4. Шахтахтинский Г. Б., Гулиев А. И., Ахмедов М. М., Гусейнов М. С. Исследования в области неорганической и физической химии. — Баку, 1971, ч. 2, с. 100.
5. Шишкина Л. Д., Калинин Е. И. — Цветные металлы, 1980, № 6.
6. Вилесов Н. Г. — Хим. технология, 1979, № 3.
7. Шахтахтинский Г. Б., Ахмедов М. М., Агаев А. И., Асланов В. Ш.: Реф. докл. и сообщ. XII Менделеев. съезда по общ. и прикл. химии. — М.: Наука, 1981, № 1.
8. Иоффе В. Б. Основы производства водорода. — Л.: Гостоптехиздат, 1960.
9. Авдеева А. В. Получение серы из газов. — М.: Металлургия, 1977.

ИНФХ АН АзССР

Поступило 9. VI 1982

И. Б. Шахтахтинский, М. М. Ахмедов, А. И. Агаев

СУ БУХАРЫ ИШТИРАКЫ ИЛЭ ЈУКСӘК ТЕМПЕРАТУРДА СУЛФИТ АНГИДРИДИНИН МЕТАНЛА РЕДУКЦИЈАСЫ ПРОСЕССИНИН ТӘДГИГИ

Мәгаләдә су бухары иштиракы илэ јуксәк температурда сулфит ангидридинин метанла редукцијасы просесинин нәтичәләриндән бәһс олунур.

Мүәјјән едилмишдир ки, редукција олуначаг газ гарышығынын тәркибиндә 25—30% су бухарынын олмасы редукција просесинин сүрәтинә дејил, јалпыз редукција мәнсуалларында күкүрдүн чыхымыны 4—5% азалтмагла вә мұвафиг сурәтдә гидроген-сулфидин мигдарыны артырмагла просесин селективлијинә тәсир көстәрир.

H. B. Shakhhtakhtinski, M. M. Akhmedov, A. I. Agayev

THE STUDY OF HIGH-TEMPERATURE REDUCTION PROCESS OF SULPHUR ANHYDRIDE BY METHANE IN THE PRESENCE OF WATER VAPOUR

The results of laboratory studies of high-temperature reduction of sulphur anhydride by methane in the presence of water vapour are given.

It is determined that the presence of water vapours (~25—30%) in initial gas mixture does not effect on the rate of reduction process, but only exerts unessential

effect on its selectivity reducing the yield of sulphur (only 4—5%) and correspondingly raising the quantity of hydrogen sulphide in the reaction products.

The corresponding optimum parameters (temperature, volume rate of gas mixture, volume ratio of the initial reagents) of the process are revealed.

Акад. АН АзССР Т. Н. ШАХТАХТИНСКИЙ, Т. С. АЛИЕВА,
Г. Л. ШИҚ, О. Б. ГАДЖИЕВА, А. С. САМЕДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРИЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Бактерицидные свойства многих соединений ароматического ряда широко известны и нашли применение в медицинской практике. К ним относятся ароматические спирты — фенол и крезолы, производные бензойной кислоты.

Создание новых препаратов, используемых в качестве лечебных средств и антисептиков в медицине, для борьбы с болезнями и вредителями сельскохозяйственных растений и животных, является актуальной задачей как специалистов медицинского и биологического профиля, так и химиков, работающих в области синтеза новых биологически активных веществ.

Изучение антибактериального действия новых полифункциональных химических соединений, в том числе ряда бензола, представляет значительный интерес для народного хозяйства и здравоохранения.

ИТГИХТ АН Азербайджанской ССР разработан новый способ синтеза метилбензонитрилов [1] и их производных ряда цианкарбоновых кислот [2], позволяющий перейти к крупномасштабному производству и соответствующим испытаниям.

Бактерицидные свойства этих соединений исследовались дисковым (препарат изучен в виде 1%-ного спиртового раствора) и эмульсионно-контактным (вещество разводилось до концентрации 1:2000) методами [3].

В качестве тест-культур были взяты грамположительные бактерии (золотистый стафилококк), грамотрицательные бактерии (кишечная и синегнойная палочка), дрожжеподобные грибы (род *Candida*), а в качестве эталонов для сравнения — в тех же разведениях спирт, фенол, риванол, нитрофунгин, хлорамин, перекись водорода.

Микробная нагрузка составляла 500 млн. микробных тел в 1 мл.

В табл. 1 сведены результаты исследования эмульсионно-контактным методом антимикробного действия синтезированных препаратов.

Из приведенных данных видно, что не все вещества одинаково действуют на тест-культуры. Бензойная кислота оказывает губительное действие на грамположительные бактерии и дрожжеподобные грибы уже через 10 мин с начала контакта с используемым веществом, а на грамотрицательные бактерии — через 20 мин экспозиции. Препарат м-цианбензойная кислота приводит к гибели грамположительных бактерий и дрожжеподобных грибов только через 40 мин контакта. л-Измер цианбензойной кислоты вызывает гибель стафилококков, кишечной

Таблица 1

Результаты изучения бактерицидного действия замещенных ароматических углеводородов в отношении различных бактерий с применением эмульсионно-контактного метода (степень разведения 1:2000)

Соединения	Раз- ведение	Тест-культуры															Грибы Кандида																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
		Золотистый стафилококк			Кишечная палочка			Синегнойная палочка			Спороносная палочка																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		Время экспозиции веществ, мин																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
		10	20	30	40	60	10	20	30	40	60	10	20		30	40		60																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
1	2																7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
Бензойная кислота	1:3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

и синегнойной палочки через 10—20 мин после начала контакта, а на спороносные бактерии никакого воздействия не оказывает.

Препарат 5-цианбензойная кислота, отличающийся от предыдущих наличием в бензольном кольце двух кислотных групп, так же как

Таблица 2

Сравнение антимикробной активности 1%-ных растворов замещенных ароматических углеводов в отношении различных микроорганизмов с применением дискового метода.

Соединения	Тест-культуры				
	Золотистый стафилококк	Кишечная палочка	Синегнойная палочка	Спороносная палочка	Грибы Кандида
	Зона задержки роста бактерий и грибов, мм				
Бензойная кислота	30	25	27	+	30
<i>п</i> -Толунитрил	24	25	26	+	26
<i>м</i> -Толунитрил	18	27	20	+	30
<i>п</i> -Цианбензойная кислота	22	35	22	+	24
<i>м</i> -Цианбензойная кислота	28	25	20	+	24
3,5-Диметилбензонитрил	22	26	20	+	22
Цианизофталевая кислота	17	20	12	12	19
95% спирт	10	10	12	+	17
Карболовая кислота	+	+	+	+	+
Риванол	12	10	12	10	12
Хлорамин	12	11	12	12	12
Нитрофунгин	+	+	+	+	+
Перекись водорода	37	40	22	+	28

и препарат *м*-цианбензойная кислота, ведет к гибели грамположительных бактерий через 40 мин экспозиции, а грамотрицательных — через 20 мин.

Этим же методом исследовалась группа соединений ароматического ряда, имеющих в своем составе только циангруппу, *м*-толуниитрил, *п*-толуниитрил, диметилбензонитрил. Как видно из большого экспериментального материала, приведенного в таблице, все они также проявляют бактерицидные свойства избирательного действия.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что введение в молекулу бензонитрила одной кислотной группы усиливает их бактерицидные свойства, а наличие двух групп, как, например, в цианизофталевой кислоте, несколько снижает их действие.

Исследование более концентрированных растворов нитрилов и цианбензойных кислот дисковым методом выявляет их значительное превосходство над карболовой кислотой, риванолом, хлорамином. Лишь в некоторых случаях они уступают перекиси водорода (табл. 2).

Таким образом, сравнение антимикробной активности синтезированных и применяемых на практике препаратов показало, что исследуемые препараты, наряду с эталонами, проявляют ярко выраженную антимикробную активность против вышеуказанных организмов.

Литература

1. А. С. (СССР) № 467066/Т. Н. Шахтахтинский, Г. Л. Шик, В. В. Черников, Г. М. Фараджев, Л. И. Кожарова. — Опул. в Б. И., 1975, № 14. 2. А. С. (СССР) № 595300/Т. Н. Шахтахтинский, Г. Л. Шик, В. В. Черников, И. М. Данилочкина. — Опул. в Б. И., 1978, № 8. 3. Ваилов В. И. Методы исследования дезинфекционных, дезинсекционных и дератизационных препаратов. — М.: Медгиз, 1961, с. 129.

ИТПХТ АН АзССР

Поступило 20. XII 1982

Т. Н. Шахтахтинский, Т. С. Алиева, Г. Л. Шик, О. Б. Гаджијева, Э. С. Самедов

АРОМАТИК НИТРИЛЛЭРИН ВЭ ОНЛАРЫН ТӨРӨМЭЛЭРИНИН АНТИМИКРОБ АКТИВЛИЈИНИН ТЭДГИГИ

Магаләдә ароматик нитриллэрин вэ онларын төрөмэлэринин (сиан бензој туршуларынин) антимикроб активлијинин өјрәнилмәсинин нәтичәлэри кәстәрилмишдир. Әлдә едилмиш нәтичәләр тәчрүбәдә истифадә олунаи препаратларын активлијилә мугајисә олуимушдур.

T. N. Shakhhtakhtinsky, T. S. Alieva, G. L. Shik, O. B. Gadjiyeva, A. S. Samedov

THE STUDY OF ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF THE AROMATIC NITRILES AND THEIR DERIVATIVES

The results of the studies of antimicrobial activity of the aromatic nitriles and their derivatives of the cyan benzoic acids are presented in the article. The comparison of antimicrobial activity of these chemicals with those used in practice shows that the chemicals under study, being even highly diluted, exhibit pronounced antimicrobial activity against the above-mentioned organisms.

Чл.-корр. АН АзССР М. М. ГУСЕЙНОВ, Э. Б. ЗЕЙНАЛОВ,
К. У. ВЕЛИЕВА, Х. А. МАСТАЛИЕВА

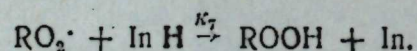
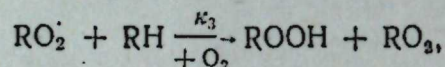
О СООТНОШЕНИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ИНГИБИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

Задачи, стоящие перед рядом областей химической, пищевой, медицинской и некоторых других отраслей промышленности, требуют создания и разработки модельных процессов, позволяющих быстро оценивать качество продукции. Одной из таких модельных реакций является процесс инициированного окисления кумола, нашедший широкое применение для ускоренного испытания и скрининга композиций, содержащих природные и синтетические антиоксиданты [1—5]. Однако иногда применение указанного метода при анализе сложных композиций вызывает у практиков затруднения, связанные с подбором проведения модельной реакции. Часто оказывается необходимым предварительно качественно оценить возможность использования для расчета соотношений типа

$$\tau = \frac{f_n [\text{InH}]}{w_i} \quad (1)$$

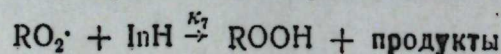
$$\frac{\Delta(\text{O}_2)}{[\text{RH}]} = - \frac{\kappa_3}{\kappa_7} \ln(1 - t/\tau), \quad (2)$$

где τ — продолжительность индукционного периода, f — коэффициент ингибирования, $[\text{InH}]$ и $[\text{RH}]$ — концентрации ингибитора и углеводорода, w_i — скорость инициирования, $\Delta(\text{O}_2)$ — количество поглощенного кислорода, t — время реакции, κ_3 и κ_7 — константы скоростей реакций развития и обрыва цепей окисления:

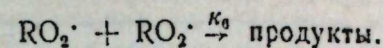


и т. д.

Приведенные соотношения получены при некоторых ограничениях [1—3] и предполагают преимущественное протекание элементарных реакций определенного типа. Так, расчет индукционного периода из соотношения (1) правомерен только в случае существенного преобладания линейного обрыва цепи по реакции



над процессом квадратичного обрыва



Заметим, что в простейшем случае тип обрыва цепи легко можно оценить на основании выполнения того или иного кинетического выражения; при обрыве на ингибиторе при достаточно длинных цепях часто выполняется соотношение

$$w_{\text{инг}} = \frac{w_i \kappa_3 [\text{RH}]}{f_n \kappa_7 [\text{InH}]}, \quad (3)$$

тогда как при квадратичном обрыве — уравнение

$$w = w_i^{1/2} \frac{\kappa_3}{\sqrt{\kappa_6}} [\text{RH}]. \quad (4)$$

В выражениях (3) и (4) обозначения общепринятые.

$$a - \kappa_7 = 10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$$

Скорость инициирования w_i , моль/(л·с)	Конц-ия $[\text{InH}]$, моль/л	Конц-ия $[\text{RO}_2]$, моль/л	$w_{\text{обр-инг}} = \kappa_7 [\text{RO}_2] [\text{InH}]$, моль/(л·с)	$w_{\text{обр-кв}} = \kappa_6 [\text{RO}_2]^2$, моль/(л·с)	Длина цепи $w/w_{\text{обр}}$	Период индукции τ , г
$5,4 \cdot 10^{-10}$	10^{-4} 10^{-5} 10^{-6}	$2,7 \cdot 10^{-11}$ $2,7 \cdot 10^{-10}$ $2,7 \cdot 10^{-9}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$ $1,3 \cdot 10^{-14}$ $1,3 \cdot 10^{-12}$	0,6 6 60	103 10,3 1
$5,4 \cdot 10^{-9}$	10^{-4} 10^{-5} 10^{-6}	$2,7 \cdot 10^{-10}$ $2,7 \cdot 10^{-9}$ $2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$ $1,3 \cdot 10^{-12}$ $1,3 \cdot 10^{-10}$	0,6 6 60	10,3 1 6,2мин
$5,4 \cdot 10^{-8}$	10^{-4} 10^{-5}	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$ $1,3 \cdot 10^{-10}$	0,6 6	1 6,2мин

$$б - \kappa_7 = 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$$

Скорость инициирования w_i , моль/(л·с)	Конц-ия $[\text{InH}]$, моль/л	Конц-ия $[\text{RO}_2]$, моль/л	$w_{\text{обр-инг}} = \kappa_7 [\text{RO}_2] [\text{InH}]$, моль/(л·с)	$w_{\text{обр-кв}} = \kappa_6 [\text{RO}_2]^2$, моль/(л·с)	Длина цепи $w/w_{\text{обр}}$	Период индукции τ , г
$5,4 \cdot 10^{-9}$	10^{-3} 10^{-4} 10^{-5}	$2,7 \cdot 10^{-10}$ $2,7 \cdot 10^{-9}$ $2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$ $1,3 \cdot 10^{-12}$ $1,3 \cdot 10^{-10}$	0,6 6 60	103 10,3 1
$5,4 \cdot 10^{-8}$	10^{-3} 10^{-4}	$2,7 \cdot 10^{-9}$ $2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	0,6 6	10,3 1
$5,4 \cdot 10^{-7}$	10^{-3} 10^{-4}	$2,7 \cdot 10^{-8}$ $2,7 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$ $1,3 \cdot 10^{-8}$	0,6 6	1 6,2мин

$$v \rightarrow \kappa_7 = 10^3 \text{ л/(моль·с)}$$

Скорость инициирова- ния w_i , моль/(л·с)	Конц-ия [InH]	Конц-ия [RO ₂]	$w_{обр-инг} = \kappa_7$ [RO ₂][InH]	$w_{обр-кв} = \kappa_6$ [RO ₂] ²	Длина цепи $w/w_{обр}$	Период индукции τ , г
	моль/л	моль/л	моль/(л·с)	моль/(л·с)		
$5,4 \cdot 10^{-9}$	10^{-4}	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	60	10,3
$5,4 \cdot 10^{-8}$	10^{-3}	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	6	10,3
$5,4 \cdot 10^{-7}$	10^{-2}	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	0,6	10,3
	10^{-3}	$2,7 \cdot 10^{-7}$		$1,3 \cdot 10^{-8}$		1
$5,4 \cdot 10^{-6}$	10^{-2}	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	6	1

Настоящая статья посвящена простейшему теоретическому расчету соотношений между кинетическими параметрами для случая модельной реакции окисления кумола. Подобная оценка ранее была выполнена для модельной реакции полимеризации [6].

Для определения соотношения между линейным и квадратичным обрывами цепей окисления кумола рассчитывали концентрацию перекисных радикалов RO₂ при заданной скорости иницирования w_i . Для ингибированного окисления в стационарных условиях

$$w_i = f_n \kappa_7 [\text{InH}] [\text{RO}_2] + \kappa_6 [\text{RO}_2]^2.$$

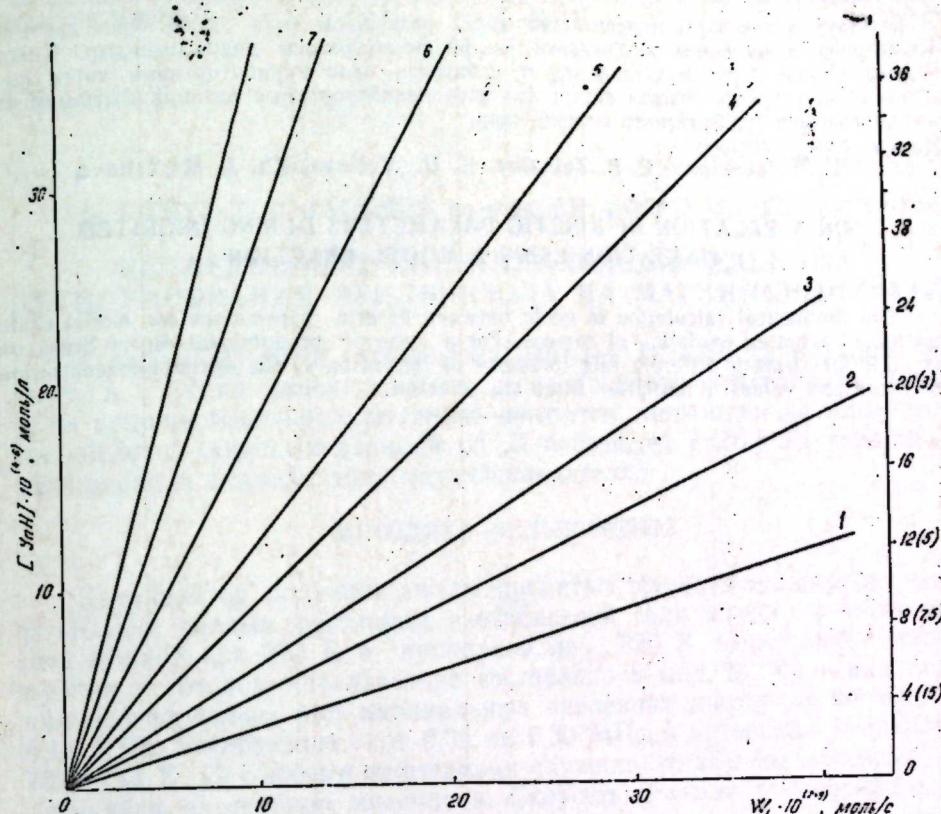
Решая это квадратное уравнение, находим концентрацию перекисных радикалов $[\text{RO}_2] = \frac{1}{2\kappa_6} [\sqrt{(f_n \kappa_7)^2 (\text{InH})^2 + 4w_i \kappa_6} - f_n \kappa_7 (\text{InH})]$ и определяем условия, когда практически имеет место только линейный обрыв.

В таблице а, б и в приведены данные расчета для реакции иницированного окисления кумола в случае обрыва на ингибиторе.

Иницированное окисление кумола при $t = 60^\circ\text{C}$, $\kappa_3 = 1,75 \text{ л/(моль·с)}$, $\kappa_6 = 1,84 \cdot 10^5 \text{ л/моль·с}$, $[\text{RH}]_{60} = 6,9 \text{ моль/л}$, $\kappa_{\text{рас}} = 0,01 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, e — вероятность выхода радикалов = 1,13 ($w_i = \kappa_{\text{рас}} e [\text{АИБН}]$, АИБН — инициатор азобисизобутиронитрил), f — коэффициент ингибирования для одной ингибирующей группы = 2.

В графическом виде данные таблицы представлены на рисунке. Используя вышеуказанные таблицы и рисунок, а также соотношения (1), (3) и (4), можно рассчитать оптимальные условия для модельной цепной реакции иницированного окисления кумола при анализе антиоксидантов с различными κ_7 . Например, если принять для антиоксиданта с $\kappa_7 = 10^5$ оптимальные условия, когда $\tau = 30$ мин и длина цепи $v = 6$ звеньям, то из таблицы а и рисунка можно легко найти соответствующие значения $w_i = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/(л·с)}$ и концентрации $[\text{InH}] = 10^{-5} \text{ моль/л}$; или если для антиоксиданта с $\kappa_7 = 10^4$ принять оптимальными $\tau = 1 \text{ ч}$ и $v = 10$ звеньям, то из таблицы б и рисунка находим $w_i = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/(л·с)}$ и $[\text{InH}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$. Таким образом, использование полученных таблиц и графиков позволяет прак-

тику легко ориентироваться при выборе условий проведения модельной реакции, сокращает время при теоретическом осмысливании результатов и повышает степень достоверности сделанных выводов.



Зависимость длины кинетической цепи v от концентрации антиоксиданта $[\text{InH}]$ и скорости иницирования w_i при окислении кумола Инициатор — азобисизобутиронитрил (АИБН), 60°C :

1— $\tau=10$; 2—15; 3—20; 4—30; 5—40; 6—60; 7—90; 8—120 мин; $\kappa_7=10^5$; $w_{\text{инг}} \approx 100 \text{ мм}^3/\text{мин}$ ($w_i \cdot 10^7$, $[\text{InH}] \cdot 10^4$; $\kappa_7=10^4$; $w_{\text{инг}} \approx 10 \text{ мм}^3/\text{мин}$ ($w_i \cdot 10^8$, $[\text{InH}] \cdot 10^5$; $\kappa_7=10^5$; $w_{\text{инг}} \approx 1 \text{ мм}^3/\text{мин}$ ($w_i \cdot 10^9$, $[\text{InH}] \cdot 10^6$)).

Литература

1. Эмануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Т., Цепалов В. Ф., Харитонов В. В., Пиотровский К. Б. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. — Черногловка, 1975. (Препринт/ИХФ АН СССР).
2. Гладышев Г. П., Цепалов В. Ф. — Усп. хим., 1975, т. XIV, № 10, 1830—1850.
3. Цепалов В. Ф. — Докт. дис. ИХФ АН СССР, 1975. 4. Харитонов В. Ф. — дис. ИХФ АН СССР, 1979. 5. Комаров Ф. И., Гладышев Г. П., Цепалов В. Ф. — Вестн. АМН СССР, 1982. 6. Туреханов Т. М., Ирискина Л. Б. — Высокомолекуляр. соед., 1982.

Институт хлорорганического синтеза АН АзССР

Поступило 10. IX 1982

МОДЕЛ РЕАКЦИЈАСЫНДАН ИСТИФАДЭ ЕТМӘКЛӘ ИНИБИРЛӘШМӘ
ОКСИДЛӘШМӘСИНДӘКИ КИНЕТИК ПАРАМЕТРЛӘРИН НИСБӘТИ ҺАГГЫНДА

Кумолун энцирвары инисирләшмә модел реаксиясы үчүн لازم олан кинетик параметрлар арасындагы нисбәтләрин нәзәри һесаблинамасы апарылмышдыр. К-нин инкибирләшмәси үчүн мухтәлиф сүр'әт сабитләри олан инкибиторларын хәтти ғырламасынын үстүмлүк тәшкил етдији һал үчүн инкибиторларын оптимал гатылыгы ва инисирләшмәнин сүр'әт гиймәти сечилмишдыр.

M. M. Guseinov, E. B. Zeinalov, K. U. Velieva, Kh. A. Mastaliev

ON A RELATION OF KINETIC PARAMETERS DURING INHIBITED
OXIDATION USING A MODEL REACTION

The theoretical calculation is made between kinetic parameters for model chain reaction of initiated oxidation of cumene. For a case of predominant linear break on the inhibitors having different rate constants of inhibition k_i , the optimal concentration inhibitors and values of initiation rates are selected.

УДК 541.123.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Б. ТАГИЕВ, Г. О. ГАСЫМОВ, чл.-корр. АН АзССР З. Г. ЗУЛЬФУГАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА НА МАГНИЙСИЛИКАГЕЛЕ

В работе [1] нами установлена высокая активность металсиликагелей в реакции окислительного дегидрирования этилбензола. Силикаты щелочноземельных металлов являются типичными катализаторами кислотно-основных реакций [2]. В настоящей статье изучена кинетика реакции в присутствии магнийсиликагеля.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катализатор получили путем пропитки шариков силикагеля марки КСК-2 водным раствором азотнокислой соли магния с последующей сушкой при 375 К и прокалкой при 825 К. Содержание окиси магния в готовом катализаторе составляло 5 мол. %. Кинетика реакции исследовалась при парциальных давлениях кислорода от 0,05 до 0,18 МПа, этилбензола — от 0,05 до 0,30 МПа в интервале температур 703—743 К. Исходными веществами служили этилбензол и воздух, являющийся источником кислорода. Скорость реакции рассчитывали по уравнению:

$$r = \frac{v \cdot d \cdot x}{M \cdot g \cdot 100}, \text{ моль / (г} \cdot \text{ч)}.$$

где v — скорость подачи этилбензола, мл/ч, d — удельный вес этилбензола, г/см³, M — молекулярный вес этилбензола; g — количество катализатора, г, x — степень конверсии этилбензола в стирол, %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование зависимости степени конверсии этилбензола от условного времени контакта показало, что до 20% выход стирола линейно зависит от g/v . Поэтому объемную скорость и количество катализатора выбирали такими, чтобы выход стирола не превышал 20%, т. е. реакция протекала в области псевдонулевого порядка реакции. Об отсутствии диффузионного торможения свидетельствуют данные табл. 1.

На рис. 1 представлены зависимости скорости реакции от парциальных давлений кислорода и этилбензола. Видно, что с увеличением парциального давления этилбензола скорость реакции также увеличивается, а в случае кислорода наблюдается зависимость лэнгмюровского типа. Добавление стирола (2—12%) и воды (до 100%) в исходную

смесь практически не влияет на скорость реакции, что указывает на отсутствие тормозящего влияния продуктов реакции на скорость образования стирола. Кроме того, добавление стирола к исходному бензолу приводит к уменьшению времени разработки катализатора.

Таблица 1

Влияние размера гранул катализатора и линейной скорости потока на выход стирола ($T=743$ К, ЭБ:воздух-1:6 (моль/моль))

Ксд во катализатора, г	Размеры гранул, мм	Скорость подачи этилбензола, мл/ч	Выход стирола, %
3,5	0,5—1	5,0	11,8
2,3	1—2	5,0	12,6
3,5	1—2	7,5	11,0
4,6	1—2	10,0	10,7

С учетом характера зависимости скорости реакции от парциальных давлений реагирующих веществ можно предположить, что экспе-

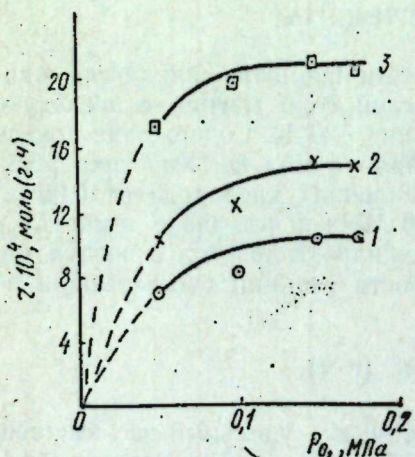


Рис. 2. Зависимость скорости окислительного дегидрирования этилбензола на магнийсиликагеле от парциальных давлений кислорода при $p_{O_2}=0,1$ МПа:

1—703; 2—723; 3—743 К

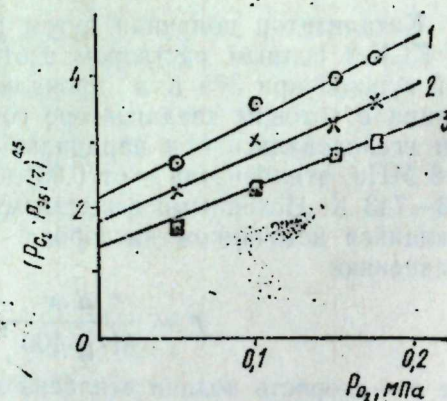


Рис. 2. Зависимость величины $(p_{ЭБ} \cdot p_{O_2} / r)^{0,5}$ от парциальных давлений кислорода при $p_{O_2}=0,1$ МПа:

1—703; 2—723; 3—743 К

риментальные результаты могут быть описаны следующими уравнениями:

$$r = \frac{\kappa \cdot a_{O_2} \cdot a_{ЭБ} \cdot p_{O_2} \cdot p_{ЭБ}}{(1 + a_{O_2} \cdot p_{O_2} + a_{ЭБ} \cdot p_{ЭБ})^2}, \quad (1)$$

$$r = \frac{\kappa \cdot a_{O_2} \cdot p_{O_2} \cdot p_{ЭБ}}{1 + a_{O_2} \cdot p_{O_2}}, \quad (1a)$$

где a_{O_2} и $a_{ЭБ}$ — адсорбционные коэффициенты кислорода и этилбензола.

Обработка опытных данных в координатах этих уравнений показала, что экспериментальные точки ложатся в одну прямую. Чтобы сделать выбор между ними, определяли среднеквадратическое отклонение опытных данных от рассчитанных значений скорости реакции по уравнениям (1) и (1a) и сравнивали величины этих отклонений $\bar{r}_{(1)} = 1,52$ и $\bar{r}_{(1a)} = 8,91$ со среднеквадратической ошибкой контрольного опыта $r_{(к.о)} = 1,75$ ($T = 723$ К). Таким образом, уравнение (1) лучше описывает экспериментальные результаты.

На рис. 2 представлены зависимости величины $(p_{O_2} \cdot p_{ЭБ} / r)^{0,5}$ от парциальных давлений кислорода и этилбензола в соответствии с уравнением (1), приведенным в линейный вид:

$$\left(\frac{p_{O_2} \cdot p_{ЭБ}}{r} \right)^{0,5} = \frac{1}{(\kappa \cdot a_{O_2} \cdot a_{ЭБ})^{0,5}} + \frac{a_{O_2} \cdot p_{O_2}}{(\kappa \cdot a_{O_2} \cdot a_{ЭБ})^{0,5}} + \frac{a_{ЭБ} \cdot p_{ЭБ}}{(\kappa \cdot a_{O_2} \cdot a_{ЭБ})^{0,5}}. \quad (1б)$$

Путем обработки экспериментальных данных по уравнению [1 б] были определены константы скорости реакции и адсорбционные коэффициенты реагирующих веществ (табл. 2).

Таблица 2

Величины константы скорости реакции и адсорбционных коэффициентов кислорода и этилбензола

T, К	$\kappa \cdot 10^2$, моль/г · ч · МПа ²	МПа ⁻¹	МПа ⁻¹
703	1,30	8,8	3,8
723	1,84	8,4	4,1
743	3,00	8,3	3,9

Среднеквадратическая ошибка в определении константы скорости реакции по уравнению (1) не превышает 20 отн. %. Энергия активации скорости реакции, составляет 88 кДж/моль, а предэкспериментальный множитель — $4,2 \cdot 10^4$. Таким образом, температурная зависимость константы скорости реакции выражается уравнением $\kappa = 4,2 \cdot 10^4 \exp(-88000/RT)$.

Несмотря на то, что экспериментальные результаты удовлетворительно описываются уравнением (1), для установления адекватности этой модели были проверены и другие уравнения, используемые в литературе для описания кинетики окислительных реакций [3—5]. Параметры этих уравнений и величины среднеквадратических отклонений рассчитанных значений скорости реакции от экспериментально найденных ($\Delta \bar{r}_i$) представлены в табл. 3.

Написанные уравнения соответствуют механизмам Ленгмюра — Хиншельвуда [1—4] и Ридила [5, 6], а также двухстадийному окислительно-восстановительному [7, 8] при различных комбинациях порядка реакции по исходным веществам. Выражения 9—11 представляют собой эмпирические уравнения, часто находящиеся в согласии с опытными данными.

Таблица 3

Рассчитанные значения константы скорости реакции и адсорбционных коэффициентов по различным уравнениям

№ п.п.	Уравнение	Т, К	Константы				Ar (i)
			$\kappa \cdot 10^2$	a_0	$a_{эБ}$	E_k	
1	$r = \frac{\kappa \cdot a_{0_2} \cdot a_{эБ} \cdot p_{0_2} \cdot p_{эБ}}{(1 + a_{0_2} \cdot p_{0_2} + a_{эБ} \cdot p_{эБ})^2}$	703	1,30	8,8	3,8	88	1,57
		723	1,34	8,4	4,1		1,52
		743	3,00	8,3	3,9		1,69
2	$r = \frac{\kappa \cdot a_{0_2} \cdot a_{эБ} \cdot p_{0_2}^{0,5} \cdot p_{эБ}}{(1 + a_{0_2} \cdot p_{0_2}^{0,5} + a_{эБ} \cdot p_{эБ})^2}$	703	1,87	1,1	3,0	63	1,31
		723	2,46	1,3	3,0		2,90
		743	3,23	2,0	2,6		5,74
3	$r = \frac{\kappa \cdot a_{0_2} \cdot a_{эБ} \cdot p_{0_2} \cdot p_{эБ}^{0,5}}{(1 + a_{0_2} \cdot p_{0_2} + a_{эБ} \cdot p_{эБ}^{0,5})^2}$	$(\kappa \cdot a_{0_2} \cdot a_{эБ})$				a_{0_2}	$E_{каж}$
		703*	0,23		4,2	37	4,76
		723*	0,31		5,2		7,35
4	$r = \frac{\kappa \cdot a_{0_2} \cdot a_{эБ} \cdot p_{0_2}^{0,5} \cdot p_{эБ}^{0,5}}{(1 + a_{0_2} \cdot p_{0_2}^{0,5} + a_{эБ} \cdot p_{эБ}^{0,5})^2}$	703*	0,34		0,78	29	6,70
		723*	0,38		0,85		12,50
		743*	0,43		1,15		18,90
5	$r = \frac{\kappa \cdot a_{0_2} \cdot p_{0_2} \cdot p_{эБ}}{1 + a_{0_2} \cdot p_{0_2}}$	$\kappa \cdot 10^2$				a_{0_2}	$E_{каж}$
		703	9,0		4,0	100	5,55
		723	15,0		3,7		8,90
6	$r = \frac{\kappa \cdot a_{0_2} \cdot p_{0_2}^{0,5} \cdot p_{эБ}}{1 + a_{0_2} \cdot p_{0_2}^{0,5}}$	703	2,1		2,3	46	7,35
		723	2,7		2,8		7,95
		743	3,1		5,9		11,80
7	$r = \frac{\kappa_1 \kappa_2 p_{0_2} p_{эБ}}{\kappa_2 p_{0_2} + N \kappa_1 p_{эБ}}$	$\kappa_1 \cdot 10^2$				$\kappa_1 \cdot 10^2$	E_1
		703	1,18	0,16		67	6,65
		723	1,61	0,33			10,00
8	$r = \frac{\kappa_1 \cdot \kappa_2 \cdot p_{0_2}^{0,5} \cdot p_{эБ}}{\kappa_2 \cdot p_{0_2}^{0,5} + N \kappa_1 p_{эБ}}$	703	1,82	0,25		71	1,12
		723	2,63	0,45			2,12
		743	3,33	0,74			2,04
9	$r = \kappa \cdot p_{0_2} \cdot p_{эБ}$	$\kappa \cdot 10^2$				$E_{каж}$	
		703	5,8			104	3,55
		723	10,2				5,20
10	$r = \kappa \cdot p_{0_2}^{0,5} \cdot p_{эБ}$	743	16,2				7,20
		703	2,1			96	6,00
		723	3,0				10,50
11	$r = \kappa \cdot p_{0_2}^{0,5} \cdot p_{эБ}^{0,5}$	743	5,7				14,20
		703	0,7			104	1,65
		723	1,1				1,47
		743	1,9				3,10

Примечание *—при обработке экспериментальных данных в координатах уравнений (3) и (4) прямые, характеризующие зависимость величины $(p_{0_2}^{0,5}/r)$ от $p_{эБ}^{0,5}$, проходят почти параллельно оси абсцисс, что позволяет пренебречь последним слагаемым в знаменателе.

В качестве основных критериев, указывающих на соответствие экспериментальных результатов данному уравнению, были взяты следующие условия:

1. Все константы, определяемые по данному уравнению, должны являться положительными величинами, чтобы можно было придавать им определенный физический смысл.

2. Температурные зависимости всех констант должны подчиняться закону Аррениуса и соответствовать разумным величинам энергии активации реакции и теплотам адсорбции исходных веществ.

3. Расхождение между рассчитанными и экспериментально найденными значениями скорости реакции должно быть минимальным.

Уравнения 1—11, приведенные в табл. 3, с учетом трех условий могут быть написаны как 1 (111), 2 (100); 3 (100), 4 (100), 5 (110), 6 (100), 7 (110), 8 (110), 9 (110), 10 (110) и 11 (110), где единица указывает на сохранение данного условия, а ноль — на нарушение его.

Из табл. 2 следует, что при исследованных условиях наилучшее соответствие с экспериментальными данными наблюдается в случае уравнения (1). Его можно вывести исходя из схемы реакции, согласно которой медленной стадией является поверхностная реакция между адсорбированными молекулами этилбензола и кислорода (механизм Ленгмюра — Хиншельвуда). Что касается природы активных центров, то можно предположить, что этилбензол и кислород адсорбируются на электроноакцепторных (координационно-ненасыщенные катионы) и электронодонорных (поверхностные координационно-ненасыщенные ионы O_2^-) центрах. С этой точки зрения экстремальную зависимость активности катализатора от количества окиси магния [1] можно объяснить оптимальным соотношением электронодонорных и электроноакцепторных центров.

Литература

1. Тагиев Д. Б., Гасымов Г. О., Зулфугаров З. Г., Минчаев Х. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 1.
2. Танабе К. Твердые кислоты и основания. — М.: Мир, 1972.
3. Марголис Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. — М.: Химия, 1977.
4. Голудец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. — Киев: Наукова думка, 1977.
5. Алхазов Г. Г., Лисовский А. Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. — Л.: Наука, 1980.

Поступило 9. XII 1982

Д. Б. Тагыев, Г. О. Гасымов, З. Г. Зулфугаров МАГНЕЗИУМ СИЛИКАКЕЛДЭ ЭТИЛ-БЕНЗОЛУН ОКСИДЛЭШДИРИЧИ ДЕГИДРОКЕНЛЭШМЭСИ РЕАКЦИЈАСЫНЫН ТЭДГИГИ

Тәркибиндә 5 мол% магнезиум-оксид олан магнезиум силикакелдә этил-бензолун стирола оксидлэширичи дегидрокенлэшмэси реаксиясынын кинетик ганунаурунларлары өйрөнилмишир.

Экәр просеси сүр'эти сәтдә адсорбсија олунмуш этил-бензолла оксикен арасында кедәи реаксиянын сүр'этини тә'јин едирсә, тәрүбәдән алынган нәтичәләр көс-тәрилән тәһликлә гәнаәтбәхш ифадә едилір.

D. B. Tagiev, G. O. Gasymov, Z. G. Zulfugarov

INVESTIGATION ON KINETICS OF ETHYL-BENZENE OXIDATIVE DEHYDROGENATION ON MAGNESIUM-SILICOGEL

The kinetic natural phenomena of oxidative dehydrogenation reaction of ethyl benzene to styrene in the presence of magnesium-silicogel containing 5 mol. % magnesium oxide were investigated. It is shown that experimental results are satisfactorily described by equation raised on the basis of supposition that limiting stage of the process is the surface reaction between the adsorbed ethyl-benzene and oxygen molecules.

УДК 621.891.099.6

ХИМИЯ НЕФТИ

Чл.-корр. АН АзССР К. И. САДЫХОВ, А. Н. АГАЕВ, С. М. ВЕЛИЕВА,
Т. Х. АКЧУРИНА, С. М. ГУСЕЙНЗАДЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ
СУЛЬФОНАТНЫХ ПРИСАДОК

В связи с увеличением рабочей температуры моторных масел в современных двигателях повышаются требования к термической стабильности присадок. Именно поэтому, а также из-за малочисленности сведений в литературе представляло интерес изучение термической стабильности сульфонатных присадок, используемых в моторных маслах.

Объектом исследования являлись синтетические сульфонаты кальция — нейтральные и высокощелочные. Исходным сырьем для синтеза сульфонатов служили алкилароматические углеводороды, полученные алкилированием толуола, нафталина, фенола и остатка нефти (отхода процесса каталитического крекинга) различными фракциями α -олефинов и хлорпарафином. Сульфированием алкилатов олеумом с последующей нейтрализацией сульфокислот гидроокисью кальция получены нейтральные сульфонаты, которые карбонатацией в растворе масла АС-6 в присутствии промотора были превращены в высокощелочные сульфонаты кальция [1].

Для сравнения исследована термостабильность промышленных образцов высокощелочных сульфонатных присадок ПМСя и С-300.

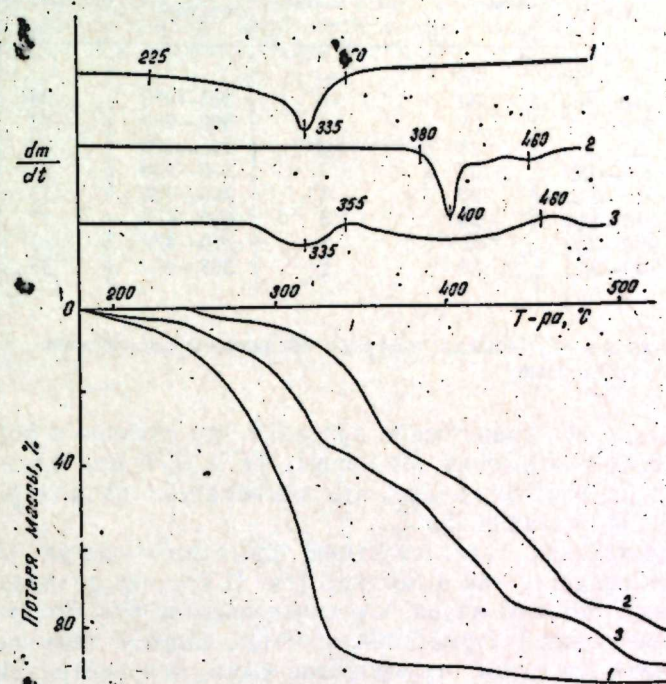
Термоокислительную стабильность присадок определяли на дериватографе типа ОД-102 (в атмосфере воздуха и при динамическом режиме нагрева). Навеска исследуемого продукта составляла 100 мг, скорость нагрева — 5°C/мин, в качестве эталона использовали окись алюминия.

Стабильность соединений при данном методе анализа характеризуется в основном потерей массы образца, которая обусловлена процессами испарения, термоокисления и разложения с возрастанием температуры.

В связи с тем, что в процессе синтеза сульфонатных присадок в реакционную смесь добавлялось определенное количество масла (АС-6), необходимо было разграничить эффекты, связанные с разложением последнего в условиях повышенных температур, от эффектов, характеризующих разложение непосредственно присадок. С этой целью проведен термический анализ чистого масла АС-6. В качестве примера на рисунке представлены кривые термогравиметрии по производной (ДТГ) и термогравиметрии (ТГ) масла АС-6 и присадки ИХП-221 (в масле АС-6).

Как видно из кр. 1, ускоренная потеря массы масла АС-6, начинающаяся при температуре порядка 225°C (при этой температуре потеря массы составляет 5% от исходной массы навески), максимум скорости

выделения газообразных продуктов происходит при 335°C. Основной температурный интервал кипения масла с разложением — 225 — 350°C; ему соответствует 88%-ная потеря массы. С дальнейшим повышением температуры происходит карбонизация остатка. При 500°C потеря массы составляет 96%.



Кривые ТГ и ДТГ: 1—масло АС-6; 2—присадка ИХП-221; 3—присадка ИХП-223

На кривых ТГ и ДТГ ИХП-221 (кр. 2) фиксируются две четко выраженные основные ступени разложения — в интервалах температур 260 — 350°C и 350 — 460°C. Исходя из приведенных выше данных по терморазложению масла АС-6 первую ступень разложения образца можно отнести за счет температурных превращений масла, содержащегося в присадке. Потеря массы на этой ступени составляет 19%. Начало второй ступени разложения характеризуется небольшой равномерной потерей массы (3% от исходной навески) в сравнительно широком интервале температур — от 350 до 380°C. Выше температуры конца указанного интервала кривые фиксируют ускоренную потерю массы. Таким образом, температуру 380°C можно принять за температуру разложения непосредственно присадки ИХП-221. Максимальная скорость выделения газообразных продуктов разложения присадки достигается при 400°C. Процесс деструкции завершается при температуре порядка 460°C. При 500°C потеря массы составляет 60% от исходной.

Аналогично выглядят кривые термического анализа высокощелочных сульфонатных присадок ИХП-223, ИХП-225 и ИХП-227.

Кривые ДТГ и ТГ нейтрального сульфоната ИХП-220 фиксируют достаточно четкий переход ступеней разложения масла, содержащего

Образец	I стадия разложения (откоррект. по ДТГ)		Потеря массы (промеж.) между I и II стадиями разложения	II стадия разложения (разложение присадки)		Общая потеря мас- сы при 500°C, %
	температур- ный интер- вал, °C	потеря массы, %		Темпера- турный интервал, °C	потеря массы, %	
М-6	225—350	88	—	—	—	96
ИХП-220*	260—353	36	—	355—460	38	80
ИХП-221	260—350	19	3	380—460	37	60
ИХП-223	230—350	20	4	395—460	32	58
ИХП-225	200—350	22	8	390—460	26	59
ИХП-226	240—315	20	4	390—455	23	90
ИХП-227	240—350	20	6	390—470	32	60
ПМСя	220—350	52	1	370—470	25	80
С-300	240—340	28	2	375—450	28	62

Примечание.—* Четными номерами обозначены нейтральные присадки, нечетными—высокощелочные.

ся в присадке, и непосредственно присадки, что связано с более низкой температурой ее разложения. Из кривых ТГ и ДТГ присадки ИХП-220, приведенных на рисунке, видно, что температура начала разложения непосредственно присадки 355 °C.

Сопоставительная характеристика термостабильности исследованных присадок представлена в таблице (см. II ступень разложения).

Из данных таблицы видно, что синтетические сульфаты кальция обладают повышенной термостабильностью, причем термическая стабильность высокощелочных сульфатов выше, чем нейтральных.

Высокощелочные синтетические сульфаты по термостабильности несколько превосходят высокощелочные нефтяные сульфаты ПМСя и С-300 и поэтому могут быть успешно применены для создания моторных масел, работающих в условиях высоких температур.

Литература

1. Садыгов К. И., Агаев А. Н., Велиева С. М., Гасанова С. А., Насибова Ш. С. — Азерб. нефт. хоз-во, 1980, № 9, с. 54.

ИХП АН АзССР

Поступило 3. II 1982

К. И. Садыгов, Э. Н. Агаев, С. М. Велиева, Т. Х. Акчурин, С. М. Гусейнзаде

СУЛФАНАТ АШГАРЛАРЫНЫН ТЕРМИКИ СТАБИЛЛИНИН ТЭДГИГИ

Мәгәләдә нейтрал вә жүксәк гәләвилә синтетик кальсум-сулфатларынын ОД-102 типли дериватографда 20—500°C температур интервалында термоаналитик анализ методу илә мугајисәли термооксидләшмә стабиллинин тәдгигинин нәтичәләри верилмишдир.

Мугајжә олунмушдур ки, тәдгиг едилмиш бирләшмәләр жүксәк термiki стабиллијә маликдир (355—460°C). Јүксәк гәләвилә синтетик сулфатлары термiki стабиллијә ПМС-ја вә С-300 кими жүксәк гәләвилә нефт сулфатларынын термiki стабиллијә дән жүксәкдир.

K. I. Sadykhov, A. N. Agaev, S. M. Velieva, T. Kh. Akchurina, S. M. Guseinzade

INVESTIGATION OF THERMOSTABILITY OF SULPHONATE ADDITIVES

The paper presents the results of studying the thermooxidative stability of neutral and highly basic synthetic Ca sulphonates by thermoanalytic analysis on OD-102 model derivatograph in the temperature range 20—500°C.

It is established that the compounds under investigation exhibit high thermostability (355—460°C). However, highly basic synthetic sulphonates in comparison with that of petroleum sulphonates of PMSya and S=300 types are found to be more thermostable.

УДК 542.61:543.422:546.57

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. З. ДЖАФАРОВА, А. Л. ШАБАНОВ

ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА С 1-БЕНЗИЛ-1-АЗА-4-ОКСАЦИКЛООКТАНОМ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР С. Д. Мехтиевым)

Задачи, стоящие перед промышленностью, геохимией, геологией и другими областями науки, требуют, чтобы предел обнаружения серебра составлял 10^{-7} — $10^{-8}\%$.

В аналитической практике для абсолютного и относительного концентрирования серебра в качестве экстрагента чаще всего используют метилизобутилкетон (МИБК) [1], в нашей стране — изоамиловый спирт [1, 2]. Но применение этих растворителей в качестве экстрагента не представляется возможным в тех случаях, когда сопутствующие элементы мешают определению серебра.

Хотя МИБК и ИАС являются эффективными экстрагентами для серебра, однако в присутствии железа, меди и других переходных элементов результаты определения его нестабильны.

Настоящая статья посвящена выбору эффективного экстрагента для серебра. Для повышения чувствительности и точности результатов анализа нами в качестве экстрагента применен 1-бензил-1-аза-4-окса-циклооктан.

Экспериментальная часть

Применяющиеся в работе реактивы: изоамиловый спирт (марки х. ч.) дополнительной очистке не подвергался; 1-бензил-1-аза-4-окса-циклооктан получен по известной методике; стандартный раствор серебра $1 \cdot 10^{-3}$ М — кислотным разложением металлического серебра; рабочие стандартные растворы серебра от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ М — разбавлением основного раствора.

Использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М — $1 \cdot 10^{-9}$ М 1-бензил-1-аза-4-окса-циклооктан в ИАС. Экстракцию проводили в делительных воронках при соотношении объемов водной и органической фаз 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 1:9 в течение 2 мин. Поглощение измеряли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Перкин-Эльмер 370; резонансная линия

328,1. Источник резонансного излучения — лампа с полым катодом на серебро Пламя — ацетилен — воздух. Исследовали экстракцию серебра в зависимости от концентрации и количества экстрагента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 показана зависимость экстракции серебра ($1 \cdot 10^{-3}$ М) от количества 1-бензил-1-аза-4-окса-циклооктана в изоамиловом спирте

Таблица 1

Объем раство- ра серебра	Объем лиганда в ИАС	Светопогло- щение
мл		
1	1	1461—1439
1	2	1425
1	3	1224—1222
1	4	1192—1179
1	5	1050
1	6	0980
1	7	0954
1	8	0895
1	9	0822

($1 \cdot 10^{-3}$ М). Время контакта фаз, определенное экспериментальным путем, составляет 2 мин.

Как видно из приведенных данных, полнота извлечения серебра может быть достигнута при многократном избытке лиганда по отношению к серебру.

Сравнительные результаты экстракции серебра с ИАС и с 1-бензил-1-аза-4-окса-циклооктаном в ИАС приведены в табл. 2.

Таблица 2

Объем ИАС, мл	A_1 -светопогло- щение	Объем лиганда в ИАС, мл	A_1 -светопогло- щение
1	1225	1	1433
2	1132	2	1425
3	1120	3	1224
4	1050	4	1192
5	0990	5	1053
6	0975	6	1035
7	0870	7	0954
8	0820	8	0895
9	0780	9	0822

Объем стандартного раствора серебра $1 \cdot 10^{-3}$ М — 1 мл.

Как видно, чувствительность определения серебра значительно повышается при экстракции с 1-бензил-1-аза-4-окса-циклооктаном в ИАС.

Результаты экстракции серебра с 1-бензил-1-аза-4-окса-циклооктаном в ИАС, приведенные в табл. 3, показывают, что предел обнаружения серебра находится ниже 10^{-9} М.

Таким образом, нами установлено, что при добавлении 1-бензил-1-аза-4-оксациклооктана в ИАС чувствительность метода определения серебра увеличивается до $10^{-8}\%$ по сравнению с ранее применяемой методикой.

Таблица 3

Стандартный раствор серебра		1-бензил-1-аза-4-оксациклооктан в ИАС		А ₁ -светопоглощение
М	объем, мл	М	объем, мл	
$1 \cdot 10^{-3}$	1	$1 \cdot 10^{-3}$	1	1433
$1 \cdot 10^{-6}$	1	$1 \cdot 10^{-6}$	1	0099
$1 \cdot 10^{-9}$	1	$1 \cdot 10^{-9}$	1	0016

тодией, чувствительность которой $10^{-5}\%$. Относительное отклонение для нижнего предела составляет 2,5%.

Вывод

С применением 1-бензил-1-аза-4-оксациклооктана разработан экстракционно-атомно-абсорбционный метод определения серебра, позволяющий увеличить чувствительность метода на три порядка по сравнению с существующей методикой.

Литература

1. Азизов А. М. Арм. хим. журн., 1982, т. 35, № 11, с. 716—721.
2. Фишкова Н. Л. Атомно-абсорбционное определение серебра в рудах. — Тр./ЦИНГРИ, 1972, вып. 102, с. 178.

АЗИНЕФТЕХИМ им. М. Азизбекова

Поступило 5. VII 1983

Е. З. Чэфарова, А. Л. Шабанов

КУМУШУН 1-БЕНЗИЛ-АЗА-4-ОКСАСИКЛООКТАН ИЛӘ АТОМ-АБСОРБСИЈА-ЭКСТРАКСИЈА ТӘЈИНИ

Мәгаләдә кумүшүн 1-бензил-1-аза-4-оксациклооктан илә атом-абсорбсија-экстраксия тәјининдән бәһс олунур.

Кумүшүн касыб филизләр вә даг сүхурларында тәјини едилмәсинин һәссаслығы кәстәрилмишдир.

Әввәлләр тәтбиг едилән метода нисбәтән һәссаслығын тәјини 3 һәдд артмышдыр.

E. Z. Djafarova, A. L. Shabanov

EXTRACTION-ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF SILVER WITH 1-BENZYL-1-AZA-4-OXA-CYCLOOCTANE

Extraction-atomic-absorption determination of silver with 1-benzyl-1-aza-4-oxa-cyclooctane was studied. It was found, that the selectivity and sensitivity of the atomic absorption method increased with the application of this organic compound. The procedure development was tested on standard reference samples.

УДК 581.132.1

БИОФИЗИКА

К. Б. КУРБАНОВ, К. М. КАСУМОВ

ИНДУКЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ У ЛИСТЬЕВ ПШЕНИЦЫ, ОТЛИЧАЮЩЕЙСЯ ПО УРОЖАЙНОСТИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Дж. А. Алиевым)

Фотосинтез как процесс запасаания энергии солнца в форме органических соединений постоянно находится в сфере внимания современной науки. Не вызывает сомнения то, что повышение продуктивности сельскохозяйственных культур в конечном итоге немисливо без всестороннего понимания механизма первичных процессов фотосинтеза. Однако полученные результаты пока не дают возможности выделить какой-либо один из фотосинтетических показателей, позволяющих однозначно судить об урожайности растений [1—3]. Для исследования данных вопросов в настоящее время широко применяются биофизические методы, и в первую очередь — люминесцентные. Их основными преимуществами являются большая информационная емкость, простота и возможность исследования объекта без нарушения нативных структур и свойств [4]. В данной статье сделана попытка с помощью фосфороскопической установки [5] получить информацию о первичных стадиях фотосинтеза в интактных листьях озимой пшеницы различной урожайности.

Исследовались 7—10-дневные листья проростков пшеницы различной урожайности, выращенные в лабораторных условиях при 10 000 лк, а также выделенные из них по общепринятой методике хлоропласты [6]. Лист, зажатый между двумя прозрачными пластинками, закрепляли в фосфороскопе таким образом, что измерительный и действующий свет был направлен на него под углом 45° .

Кинетику фотоиндуцированных изменений флуоресценции регистрировали с помощью двухлучевой установки, состоящей из цилиндрического фосфороскопа для разделения во времени измерительного и действующего света, фотоумножителя (ФЭУ-79) и монохроматического облучателя, основными составными частями которого были монохроматор МДР-2 и йодная лампа КГМ-750 Вт.

Один из лучей (650 нм $50 \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$) возбуждал флуоресценцию объекта, изменяющуюся при освещении интенсивным действующим светом. В качестве действующего света использовали область $600—700 \text{ нм}$, которая эффективнее поглощается фотосистемой II. Спектральную область $600—700 \text{ нм}$ выделяли с помощью стеклянного светофильтра КС-11 и 1%-ного раствора CuSO_4 .

В опытах вначале регистрировали исходный «темновой» уровень флуоресценции Φ_0 , возбуждаемый измерительным светом. Изменения выхода (или переменной) флуоресценции $\Delta\Phi$ под действием интен-

сивного освещения измеряли относительно Φ_0 = флуоресценции. Измерение индукционных кривых проводили после 25—30-мин адаптации листьев к темноте. Все опыты ставились при комнатной температуре.

Типичные индукционные кривые выхода флуоресценции листьев пшеницы различной урожайности при выровненном темновом уровне флуоресценции представлены на рис. 1. Можно видеть, что интенсив-

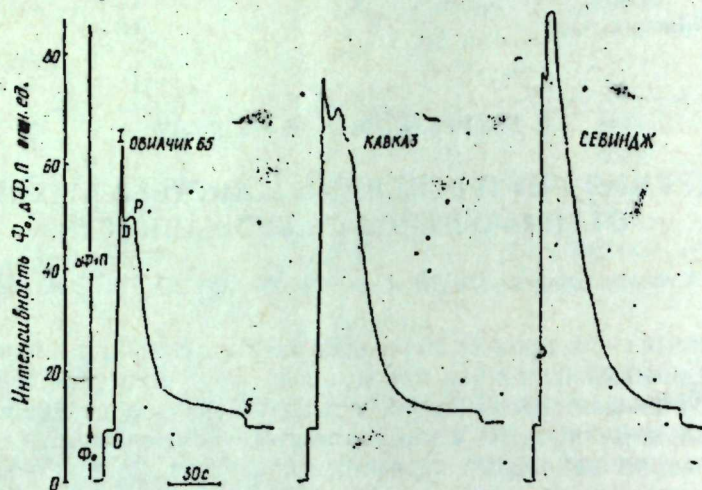


Рис. 1. Кинетика индукции флуоресценции интактных листьев различных по урожайности сортов пшеницы. Стрелки вверх и вниз обозначают соответственно включение и выключение действующего света

ность переменной флуоресценции, быстро возрастающая от нулевого уровня, достигает первого максимума, обозначаемого в литературе I [7], сменяется небольшим спадом Д, затем слабо возрастает до второго максимума Р, за которым, если применять длительное освещение, следует медленное снижение до стационарного уровня.

По предложению Дейзенса и Свирса [8], переменная флуоресценция определяется степенью восстановленности первичного акцептора электронов фотосистемы II (ФС II) Q, который в окисленном состоянии тушит флуоресценцию фотосистемы II; это соединение функционирует в цепи переноса электрона между двумя фотосистемами. С точки зрения этих представлений усиление флуоресценции O—J при освещении светом ($\lambda \approx 600—700$ нм) приписывается восстановлению Q в QH, а последующее уменьшение флуоресценции — J—Д-окислению QH-фотосистемой I (ФС I). Величина этого спада J—Д определяет степень взаимодействия между фотосистемами. Чем больше величина этого спада, тем больше взаимодействие фотосистем. Полученные нами результаты показывают, что степень взаимодействия между ФС II и ФС I листьев более урожайных сортов (Овнячик 65 и Кавказ) больше, чем для листьев менее урожайного сорта (Севиндж) (рис. 1).

Из рис. 2 видно, что кинетика светиндуцированных изменений выхода флуоресценции изолированных хлоропластов, выделенных из тех же листьев, проще, чем у зеленых листьев: не обнаруживаются промежуточный спад I—Д и спад Р—S после достижения уровня Р. Освещение хлоропластов вызывает вначале быстрое, затем медленное увеличе-

ние выхода флуоресценции до стационарного уровня. У изолированных хлоропластов чем выше выход флуоресценции ($\Delta\Phi$), тем больше фотохимическая активность РЦ ФС II. Это связано с тем, что при выделении II класса хлоропластов нарушается связь между фотосистемами и блокирование переноса электронов фотосистем приводит к увеличению выхода флуоресценции.

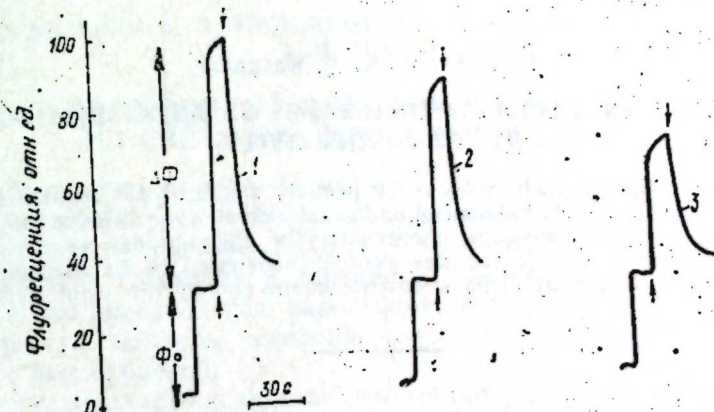


Рис. 2. Кинетика светиндуцированных изменений выхода флуоресценции ($\Delta\Phi$) хлоропластов, выделенных из листьев различных по урожайности сортов пшеницы: 1—Овнячик 65; 2—Кавказ, 3—Севиндж. Стрелки вверх и вниз обозначают соответственно включение и выключение действующего света

При выровненном содержании хлорофилла в суспензии хлоропластов листьев более урожайного сорта Овнячик 65 выход флуоресценции выше, чем у сорта Кавказ и Севиндж.

Отсюда можно сделать вывод, что более урожайные сорта по сравнению с менее урожайными характеризуются более высокой фотохимической активностью РЦ ФС II и сильным взаимодействием фотосистем.

Литература

1. Венедиктов П. С., Кленделева Т. Е., Рубин А. Б.—В сб.: Физиология фотосинтеза. М.: Наука, 1982, с. 55—76.
2. Гавриленко В. Ф., Жигалова Т. В., Голуб О. О.: Науч. докл. высшей школы. Биология—Новосибирск, 1981. № 9, с. 78—84.
3. О. Володарский Н. И., Быстрых Е. Е., Николаева Е. К.—Докл. ВАСХНИЛ, 1981 № 2, с. 12—14.
4. Карапетян Н. В.—Усп. совр. биологии, 1977, т. 83, № 3, с. 370—386.
5. Карапетян Н. В., Климов В. В.—Физиология растений, 1971, т. 18, № 1, с. 223—227.
6. West R. K., Wiskich T. T.—Biochem. J., 1968, v. 109, № 4, p. 527.
7. Mundy J. C., Govindjee R.—Biophys. J., 1969, v. 9, p. 1.
8. Duysens L. N. M., Sweers H. E.—In: Studies on microalgae and photosynthetic bacteria, Tokyo Press 1963, p. 353.

Сектор физико-химической биологии
Института физики АН АзССР

Поступило 30. III 1983

МҮХТЭЛИФ МӘҤСУЛДАРЛЫГЛЫ ТАХЫЛ СОРТЛАРЫНДА ИНДУКСИЈА ФЛҮОРЕСЕНСИЈАСЫ

Мәғаләдә мұхтәлиф мәңсулдарлығлы тахыл сортларының јашыл јарпағларында вә онлардан ајрылмыш хлоропластларда индуксија флүоресенсијасының тәдғигиндәи алынған нәтичәләр верилмишдир. Алынған нәтичәләр көстәрир ки, јүксәк мәңсулдарлыға малик олан тахыл сортларының 2-чи фотосистеминини фотокимјәви активлији, фотосистемләр арасындақы ғаршылығлы тәсир аз мәңсулдарлыға малик олан тахыл сортларына нисбәтән бөјүкдүр.

К. В. Kurbanov, K. M. Kasimov

THE FLUORESCENCE INDUCTION IN LEAVES OF WHEAT DISTINGUISHED BY THE PRODUCTIVITY

In our article the information about the primary stages of photosynthesis in intact leaves as well as in isolated chloroplast of the fall wheat with different productivities was measured by phosphorescent photometer. The higher productive varieties compared with the less productive varieties were demonstrated to be characterized by a higher photochemical activity of PS II reaction centre and by the tight interaction of photosystems.

УДК 631.81.095.337:635.21:631.445.24

АГРОХИМИЯ

Чл.-корр. АН АзССР А. Н. ГЮЛЬАХМЕДОВ, А. М. АЗИМОВ, Н. А. АГАЕВ,
Т. М. АГАЕВА

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИНКА ПОД КУКУРУЗУ НА СВЕТО-КАШТАНОВЫХ ПОЧВАХ

Разработанная на основе Продовольственной программы Советского Союза Продовольственная программа Азербайджана, одобренная февральским (1983 г.) пленумом ЦК КП республики, стала боевым документом действия советских и партийных органов, труженников сельскохозяйственного производства, работников науки и других отраслей, призванных решать вопросы ускоренного развития сельского хозяйства и смежных с ним отраслей.

Развитие сельского хозяйства немыслимо без применения минеральных удобрений. Поэтому наряду с азотными, фосфорными и калийными удобрениями важным фактором повышения урожайности и улучшения качества растительной продукции являются и микроудобрения.

Многие ученые доказали эффективность микроудобрений, в частности цинка, в повышении урожайности кукурузы, качества, засухо- и жароустойчивости, а также устойчивости к грибным и бактериальным заболеваниям [5—14]. Нами изучалась эффективность влияния разных доз цинковых удобрений на урожай и качество надземной массы и зерна кукурузы. Исследования осуществлялись в полевых условиях (опыты на полях совхоза «1 Мая» Агдамского района) и лабораторных (химические анализы) в течение 5 лет (1978—1982). В 1978—1980 гг. проводились полевые — деляночные опыты, а в 1981—1982 гг. — производственные.

Опытное поле расположено на светло-каштановых почвах. При корневой подкормке применяли соли сернокислого цинка ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) в следующих дозах — 2, 4, 6 и 8 кг/га действующего вещества. Опыты проводили на фоне $N_{90}P_{90}K_{60}$. Удобрения использовали в виде аммиачной селитры, простого суперфосфата и сульфата калия.

Основную часть фосфорно-калийных удобрений (80%) вносили перед вспашкой, а 20% — перед культивацией. 50% азотных и цинковых удобрений тщательно смешивали и вносили перед посевной культивацией, а 50% азотно-цинковых удобрений — в междурядья перед культивацией в виде корневой подкормки в фазе перед бутонизацией.

За период вегетации кукурузы орошение ежегодно проводилось четырежды: первый полив в фазе 3—4 листьев (норма полива 700—800 м³/га), второй — 20, 16 и 22 июня (норма 800—900 м³/га), третий — 17, 26 и 21 июля (норма 800—900 м³/га) и четвертый — 18, 27 и 22 августа (норма 700—800 м³/га).

Семена кукурузы сорта Краснодар 236 ТВ высевали в первой половине апреля рядовым способом сеялкой марки СКНК-8. Норма посева —

25 кг/га, глубина заделки семян — 5—6 см. Все остальные работы — рыхление почвы, ремонт рядов, борьба против вредителей и другие проводились в соответствии с действующими агроправилами обработки кукурузы. Опыты имели четырехкратную повторность, размер опытных делянок — по 200 м².

Данные урожая обработаны методом дисперсионного анализа [1]. В почвенных образцах опытных участков рН_{водн} определяли потенциометрически, карбонатность — кальциметром, общий гумус и азот — по Тюрину, общий фосфор и калий — по Лоренцу, гидролиземый азот — по Тюрину и Кононовой, подвижный фосфор — по Мачигину, обменный калий — по Масловой, цинк — дитизионом методом [2], в растительных образцах — общий азот — по Кьельдалю, общие фосфор и калий — методом ускоренного сжигания растений по Гинзбургу, Щегловой и Вульфису [3] с дальнейшим определением фосфора калориметрически, калия — на пламенном фотометре, цинка — дитизионом. Для качественной оценки товарной части урожая в зерне кукурузы были определены клетчатка — методом Ганнеберга и Штомана, белки по Барштейну, жиры — по Сокслету [4]. Было рассчитано также содержание протеина и безазотистых экстрактивных веществ.

Светло-каштановые почвы характеризуются невысоким содержанием гумуса — соответственно 0—20 и 20—40-см слой почвы 2,66 и 2,60%; валовые формы азота — 0,18 и 0,18%, фосфора — 0,18 и 0,15%, калия — 2,20 и 2,12%, легкогидролиземого азота — 51,6 и 47,7 мг/кг, подвижного фосфора — 37,4 и 34,0 мг/кг и обменного калия — 560 и 538 мг/кг, валового цинка — 35,8 и 31,2 мг/кг, и подвижного цинка — 3,2 и 2,6 мг/кг. По количеству усвояемых форм питательных веществ эти почвы относятся к категории слабообеспеченных.

В табл. 1 и 2 приведены данные о влиянии возрастающих доз цинка на урожай и химический состав кукурузы. Как видно, наилучшие результаты получены при внесении 6 кг/га сульфата цинка на фоне NPK.

Таблица 1

Влияние возрастающих доз цинка на урожай кукурузы

Варианты опыта (доза, кг/га д.в.)	1978 г.		1979 г.		1980 г.		Средний урожай за 3 года (1978—1980)					
	Зеленая масса	Зерно	Зеленая масса	Зерно	Зеленая масса	Зерно	Зеленая масса			Зерно		
							Средн. урожай, ц/га	Прибавка		Средн. уро- жай, ц/га	При- бавка	
								ц/га	%		ц/га	%
ц/га												
Контроль (без удоб. рений)	336,4	42,7	265,0	33,4	304,5	36,8	302,0	—	—	37,6	—	—
N ₉₀ P ₉₀ K ₆₀ — —фон	419,6	60,4	355,8	47,9	408,3	52,5	404,6	—	—	53,6	—	—
Фон+Zn ₂	475,0	68,0	381,4	53,5	448,5	58,3	435,0	30,4	7,5	59,9	6,3	11,8
Фон+Zn ₄	501,8	70,5	413,6	55,1	470,5	61,2	462,0	57,4	14,2	62,3	8,7	16,2
Фон+Zn ₆	516,5	71,3	416,0	56,0	461,6	61,5	464,7	60,1	14,9	62,9	9,3	17,4
Фон+Zn ₈	462,8	65,1	372,5	50,4	428,1	56,0	421,1	16,5	4,1	57,2	3,6	6,7
P, %	3,4	2,3	2,5	1,4	2,6	1,6	2,8			1,8		
HCPO _{0,65}	20,7	3,4	12,9	1,3	15,8	3,0	16,5			2,7		

Таблица 2

Влияние цинка на химический состав урожая надземной массы и зерна кукурузы (на сухое вещество) (средн. за 1979—1980 гг.)

Варианты опыта (доза, кг/га д. в.)	N		P ₂ O ₅		K ₂ O		Zn	
	Солома	Зерно	Солома	Зерно	Солома	Зерно	Солома	Зерно
	%						мг/кг	
Контроль (без удобрений)	0,38	1,75	0,25	0,58	0,84	0,33	18,6	7,8
N ₉₀ P ₉₀ K ₆₀ —фон	0,46	2,00	0,37	0,66	0,93	0,36	21,0	9,3
Фон+Zn ₂	0,50	2,08	0,39	0,73	0,98	0,38	23,3	10,4
Фон+Zn ₄	0,54	2,20	0,40	0,71	0,97	0,40	24,6	11,3
Фон+Zn ₆	0,59	2,26	0,36	0,70	0,94	0,39	27,4	12,1
Фон+Zn ₈	0,60	2,28	0,30	0,70	0,92	0,38	27,8	12,5

Урожай зеленой массы и зерна этого варианта в среднем за 3 года был соответственно на 60,1 ц/га (14,9%) и 9,3 ц/га (17,4%) выше по сравнению с удобрением фон. Данные этих же таблиц показывают, что от применения 2—8 кг/га цинка содержание азота, фосфора, калия и цинка в соломе и зерне кукурузы увеличилось по сравнению с удобрением фон соответственно на 0,14 и 0,28%; 0,03 и 0,07%; 0,05 и 0,04% и 6,8 и 3,2 мг/кг.

Эффективность корневой подкормки цинком отразилась и на содержании золы, протеина, жира, клетчатки и безазотистых экстрактивных веществ. В среднем за 2 года при корневой подкормке содержание золы, протеина и жира в зерне кукурузы превысило фоновый вариант соответственно в пределах 0,08—0,26; 0,54—3,14 и 0,04—0,17%. Во всех вариантах с цинком содержание клетчатки уменьшается, причем в варианте с 8 кг/га цинка на фоне N₉₀P₉₀K₆₀ — до 2,38%, что по сравнению с фоном меньше на 0,22%.

Таблица 3

Влияние цинка на химический состав зерна кукурузы, % на сухое вещество (средн. за 1979—1980 гг.)

Варианты опыта (доза, кг/га д. в.)	Зола	Протеин	Жир	Клетчатка	Безазотистые экстрактивные вещества
Контроль (без удобрений)	1,25	11,18	4,42	2,48	80,67
N ₉₀ P ₉₀ K ₆₀ —фон	1,40	12,56	4,51	2,60	78,93
Фон+Zn ₂	1,49	13,10	4,55	2,59	78,27
Фон+Zn ₄	1,60	14,67	4,58	2,53	76,62
Фон+Zn ₆	1,66	15,70	4,62	2,47	75,55
Фон+Zn ₈	1,62	14,00	4,55	2,38	77,45

Из данных табл. 3 видно, что основную массу зерна кукурузы составляют безазотистые экстрактивные вещества. Количество их по всем вариантам опыта варьирует в пределах 80,67—75,55%, уменьшаясь при внесении 6 кг/га цинка.

Таким образом, регулируя химический состав растений, можно получить определенный урожай кукурузы. Наилучшим вариантом является применение 6 кг/га цинка на фоне NPK.

Литература

1. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта. — М.: Колос, 1973.
2. Арипушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. — М.: Изд-во МГУ, 1970.
3. Гинзбург К. Е., Цеглова Г. М., Вульфус Е. В. Ускоренный метод сжигания почв и растений. — Почвоведение, 1963, № 5.
4. Методические указания по определению качества растительной продукции для зональных агрохимических лабораторий. — М.: МСХ, ЦИНАО, 1973.
5. Алиев Д. А. Значение микроэлементов в превращении аскорбиновой кислоты в растениях. — В кн.: Микроэлементы в сельском хозяйстве: Реф. докл. Межвуз. науч. конф. Баку, 1963, № 5.
6. Власюк П. А. Биологические элементы в жизнедеятельности растений. — Киев, 1969, с. 98.
7. Сахарова Т. Д., Ярошенко Т. В. — В сб.: Микроэлементы в жизни растений и животных. М.: Изд-во АН СССР, 1952, с. 65.
8. Школьник М. Я. — Изв. АН СССР. Сер. биологии, 1960, № 5, с. 25.
9. Школьник М. Я., Абдурашитов С. А., Боженко В. П. — Физиология растений, 1960, № 7, с. 48—50.
10. Гюльбахмедов А. Н. Микроэлементы в почвах зоны хлопководства Азербайджана и эффективность их применения под хлопчатник. — Баку: Изд-во АН АзССР, 1961, с. 98.
11. Агаев Н. А. — ДАН АзССР, 1964, т. XX, № 8, с. 35.
12. Агаев Н. А.: Тез. докл. IV совещ. закавказ. агрохимиков, посвящ. 100-летию со дня рождения акад. Д. Н. Прянишникова. — Баку, 1965, с. 21.
13. Агаев Н. А. — Изв. АН АзССР. Сер. биол. наук, 1968, № 6, с. 12.
14. Агаев Н. А. — Изв. АН АзССР. Сер. биол. наук, 1971, № 1, с. 47.

Институт почвоведения
и агрохимии АН АзССР

Поступило 9. XII 1983

Ә. Н. Күләхмәдов, А. М. Әзимов, Н. А. Агаев, Т. М. Агаева

АЧЫГ ШАБАЛЫДЫ ТОРПАГЛАРДА СИНК КҮБРЭСИННИ ГАРҒЫДАЛЫ АЛТЫНДА ИСТИФАДЭ ОЛУНМАСЫ

Агдам районунун «1 Май» совхозу шараитиндә, 1978—1982-чи илләрдә синк-сульфат дузунун мухтәлиф дозалары көк јемләси шәклиндә гарҗыдалы биткисин алтында сынапдан кечирилмишдир. Тәчрүбәләр №₀, Р₉₀, К₉₀ кг/га фонунда апарылмышдыр. Тәчрүбәләрнин нәтиҗәсиндән мәлум олмушдур ки, синк-сульфат дузунун тәсириндән пәнн-ки гарҗыдалы биткисинин јашыл күтләсинин вә дәннинин мәһсулдарлығы артмыш, ејни заманда бу мәһсулларын тәркибиндә азотун, фосфору, калиумун, синкин, күлүн, протенин, пјјин вә с. мигдары да хејли јакшылашмышдыр.

A. N. Gulakhmedov, A. M. Azimov, N. A. Agaev, T. M. Agaeva

UTILIZATION OF ZINC FERTILIZER UNDER THE MAIZE PLANT IN THE BRIGHT-CHESTNUT SOILS

Different doses of zinc sulphate salts were tested in root food form under the maize plant of the sovkhos „1st of May“ of the Agdam region in 1978—1982.

The experiments were carried out against a background of N₉₀ P₉₀ K₉₀. The results of experiments showed that because of the influence of zinc sulphate salts the blue mass and the grain fruitfulness of the maize plant and also the contents of nitrogen, potassium, phosphorus, zinc, ash, protein, vegetable oil and others increased in the contents of the harvest.

УДК 631.525

БОТАНИКА

М. Р. КУРБАНОВ

ИЗМЕНЧИВОСТЬ КАЧЕСТВА СЕМЯН БЕРЕСКЛЕТА ЯПОНСКОГО В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕСТА ФОРМИРОВАНИЯ ИХ НА МАТЕРИНСКОМ РАСТЕНИИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. Г. Абуталыбовым)

Формирование семян обусловливается весьма сложными биохимическими, физиологическими, генетическими, эмбриологическими и экологическими процессами. В результате они становятся разнокачественными [1, 2] или, иначе говоря, неоднородными [3].

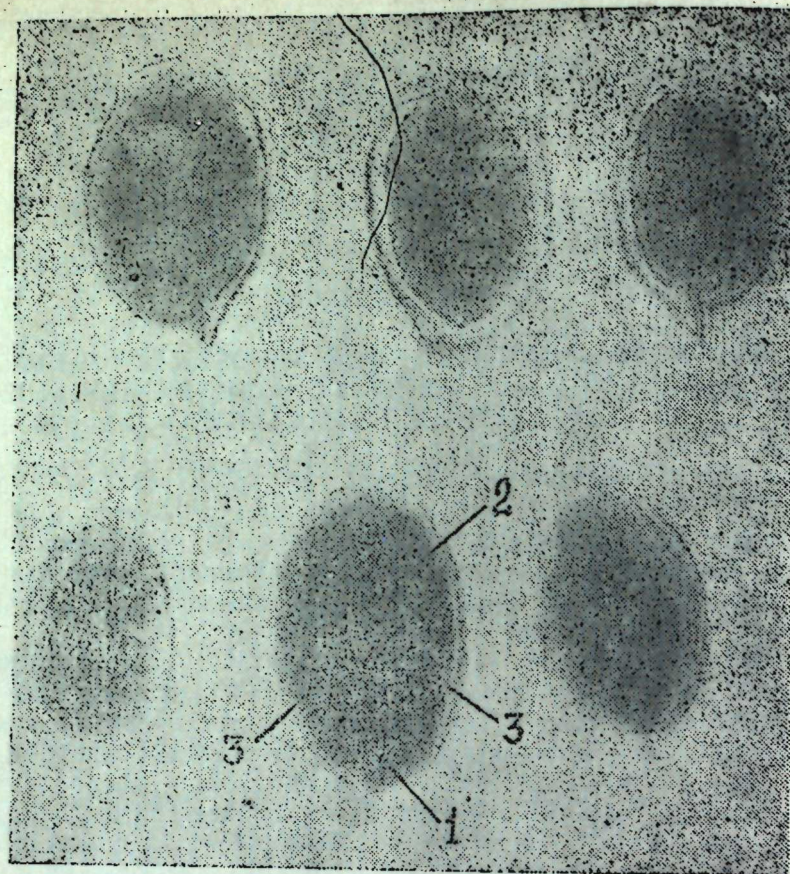
В этой связи изучение качества семян в зависимости от места формирования их на материнском растении имеет как теоретическое значение с целью познания этого процесса, так и определенное практическое для выявления места формирования наиболее высококачественных семян в пределах кроны материнских особей, что особенно важно при интродукции растений. Однако, как отмечает В. И. Некрасов [4], в интродукционной практике изучение изменения качества семян, формирующихся на разных участках одного и того же растения, не получило до сих пор развития и практического использования.

С учетом актуальности этого вопроса нами с помощью рентгенографии [5] проведены исследования качества семян бересклета японского — *Euonymus japonica* L. F., которые формируются в различных частях кроны материнских растений, выращенных в условиях сухого субтропического климата Апшерона.

При сборе семян для анализа крона каждой особи была условно разделена на 4 сектора (восточный, южный, западный и северный) и в каждом из них — на 3 части (нижнюю, среднюю и верхнюю).

Рентгенографическое исследование семян бересклета японского показало, что семя состоит из кожуры, хорошо развитого эндосперма и лопатовидного зародыша (рисунок).

Дешифрирование полученных рентгенограмм семян осуществлялось нами посредством новой универсальной классификации, разработанной для дешифрирования рентгенограмм семян как голосеменных, так и покрытосеменных растений и состоящей из пяти основных (I—V) и одного дополнительного класса развития (Id): I класс — полость семени пустая, т. е. семена без эндосперма и зародыша; Id класс — семена с развитым эндоспермом, но без зародыша; II класс — эндосперм или зародыш занимает до $\frac{1}{4}$ полости семени; III класс — эндосперм или зародыш занимает от $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{2}$ полости семени; IV класс — эндосперм или зародыш занимает от $\frac{1}{2}$ до $\frac{3}{4}$ полости семени; V класс — эндосперм или зародыш занимает $\frac{3}{4}$ и более полости семени.



Рентгенограмма семян бересклета японского:
1—корешок; 2—семядоли; 3—эндосперм

Процент жизнеспособности семян каждого образца вычисляли по формуле:

$$L = \frac{0,5N_3 - 0,75N_4 + N_5}{N} \times 100,$$

где N — число семян в образце, N_3, N_4, N_5 — число семян III, IV, V классов развития. При определении жизнеспособности семени I и II классов в расчет не принимались, так как они, как правило, жизнеспособных всходов не дают.

Для каждого среднего образца, для того, чтобы их лучше сравнивать между собой, вычисляли средний класс развития семян ($K_{ср}$) по формуле

$$K_{ср} = \frac{1(n_1 + n_{1д}) + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 + 5n_5}{N},$$

где $n_1 + n_5$ — число семян соответствующего класса в процентах от общего числа в образце, N — общее число семян. При этом семена дополнительного класса (1д) приравнивались к семенам I класса, так как в них отсутствует зародыш.

Результаты рентгенографических анализов показали, что в пределах кроны особой бересклета японского семени лучшего качества формируются в южном секторе, где средний класс развития семян состав-

Качество семян бересклета японского в зависимости от места их формирования в пределах кроны

Сектор кроны	Часть кроны	Класс развития семян (число семян, %)							Жизнеспособность, %
		I	Id	II	III	IV	V	Средний	
Восточный	Нижняя	1	10	6	12	10	60	3,99	74
	Средняя	1	4	—	14	26	55	4,26	82
	Верхняя	—	14	2	6	35	43	3,91 4,05	72 76
Южный	Нижняя	1	8	2	8	21	60	4,21	80
	Средняя	1	4	—	12	28	55	4,28	82
	Верхняя	2	12	4	13	19	50	3,87 4,12	71 78
Западный	Ниж. я	1	6	3	12	36	42	4,03	75
	Средняя	—	7	2	5	36	50	4,20	80
	Верхняя	2	6	3	14	32	43	3,99 4,07	74 76
Северный	Нижняя	5	6	1	14	33	41	3,92	73
	Средняя	—	10	2	15	25	48	3,99	75
	Верхняя	2	8	3	10	41	36	3,90 3,94	72 73

ляет в среднем 4, 12, а их жизнеспособность — 78% (таблица). В пределах этого же сектора самые лучшие по качеству семени формируются в его средней части, где средний класс развития семян 4, 28, а их жизнеспособность — 82%. В остальных частях (нижней и верхней) этого сектора кроны бересклета японского формируются семени со средним классом развития — 3,87 — 4,21 и соответственно с жизнеспособностью 71 — 80%. Причем относительно низкие показатели качества семян характерны для верхней части кроны, где преобладают молодые вегетативные побеги.

Средние показатели качества семян у этого вида отмечаются в восточном и западном секторах кроны, где средний класс развития семян составляет соответственно 4,05 — 4,07, а их жизнеспособность — в среднем 76%.

По сравнению с другими секторами семени, сформировавшиеся в северном секторе, являются менее качественными. Средний класс развития семян, собранных из этого сектора, составляет 3,94, а их жизнеспособность — 73%.

В пределах кроны бересклета японского во всех секторах лучшие по качеству семени формируются в их средней части, где в зависимости от сектора средний класс развития семян составляет 3,99 — 4,28, а их жизнеспособность — 75 — 82%. Поэтому при заготовке посевного мате-

риала *Euonymus japonica* сбор семян необходимо проводить в пределах, средней части кроны, а еще лучше — в средней части южного сектора где формируются наиболее высококачественные семена.

Литература

1. Строна И. Г. Разнокачественность семян полевых культур и ее значение в семеноводческой практике. — В сб.: Биологические основы повышения качества семян сельскохозяйственных растений. М.: Наука, 1964, с. 21—25. 2. Овчаров К. Е., Кизилова Е. Г. Разнокачественность семян и продуктивность растений — М.: Колос, 1966, с. 5.—105. 3. Левина Р. Е. Репродуктивная биология семенных растений. — М.: Наука, 1981, с. 63—71. 4. Некрасов В. И. Основы семеноведения древесных растений при интродукции. — М.: Наука, 1973, с. 118. 5. Курбанов М. Р. Рентгенография семян с увеличением как новый метод по определению их жизнеспособности. — В сб.: XVII сессия Совета ботанических садов Закавказья по вопросам интродукции, зеленого строительства, физиологии и защиты растений. — Тбилиси: Медицина, 1981, с. 102—104.

Институт ботаники АН АзССР

Поступило 5.XII 1982

М. Р. Гурбанов

ЯПОН КӨРМӨШОВУ ТОХУМЛАРЫНЫН КЕҖФИЈЉАТИНИН БИТКИЛӨР ҮЗЭРИНДЭ ӘМЭЛӘКӘЛМӘ ЈЕРИНДӘН АСЫЛЫ ОЛАРАҖ ДӘЈИШМӘСИ

Рентгенографик методла Абшерон репродукциялы япон көрмөшову биткилари тохумларынын кеҗфијјәти өйрәнилмишир. Япон көрмөшову биткиларииндә ән кеҗфијјәтли тохумлар онларын чәтиринин чәнуб бөлмәсиндә, бу бөлмә дахилиндә исә онун орта һиссәсиндә әмәлә кәлир. Она көрә дә сәпин үчүн тохумларын һәмнин һиссәдән јыгылмасы мәсләһәт көрүлүр.

M. R. Kurbanov

CHANGE ABILITY OF THE EUONYMUS JAPONICA L. F. SEEDS ABILITY QUALITY DEPENDING ON THEIR FORMATION PLACE ON MATERNAL PLANT

The seeds quality of *Euonymus japonica* depending on the place of their formation on maternal plant, cultivated on Apsheron, was studied by the method of radagegraphy.

It is carried out that the seeds in the southern sector on the maternal plant crown are of the best quality (middle class of seeds development is on an average 4.12 and viability about 78%) and in this sector they are in the middle part. We propose to collect seeds for sowing from these parts of the plant

БОТАНИКА

УДК. 639.9

К. С. ӘСӘДОВ

НАХЧЫВАН МССР МЕШӘЛӘРИНИН БӘЗИ НАДИР АҖАЧ ВӘ КОЛЛАРЫ

(Азәрбајҗан ССР ЕА академики М. һ. Абуҗалыбов тәғдим етмишир)

Нахчыван МССР Азәрбајҗан ССР-ин чәнуб-гәрбиндә јерләшир. Әразиси 5363 км² олуб, мүрәккәб релјеф, торпаг вә иглим шәрәитинә маликдир. Әразинин релјефи—Араз чајы вадисиндә дәниз сәвијјәсиндән 600—700 м јүксәкликдә јерләшән манли дүзәнлик чәнубдан шимала доғру тәдричән учалараг, Зәнкәзур вә Дәрәләјәз дағ силсиләсиндә Гапычыг (3904 м) вә Күкү дағлары (3120 м) зирвәсинә гәдәр галхыр. Бу дағларын ландшафт комплексиндә мешәләр мүстәсна әһәмијјәтә маликдир.

Нахчыван МССР-ин мешә фонду 3378 гектар олса да, ондан јалныз 1557 гектары мешәләрлә өртүлүдүр. Сон он илдә 450 гектар сүн'и мешә салынмышдыр. Мешә фондундан 2630 гектары Шаһбуз, 212 гектары Ордубад, 454 гектары Нахчыван вә 82 гектары исә Чулфа районларынын әразисиндә јерләшир. Мешәләрин 1057 гектары вә ја 65,3%-и ашағы (0,3—0,5), 469 гектары вә ја 32,7%-и орта (0,6—0,7), 31 гектары вә ја 20%-и исә нисбәтән јухары (0,8) сыхлыгы ағачлыглардыр. Мешәләр азлыгы тәшкил етсә дә, өзүнәмәхсус зәнкин тәркиби олуб, 35 ағач, 126 кол вә 27 јарымколдан ибарәтдир. Бурада јајылмыш 161 нөв ағач вә колдан 36 нөвү јабаны мејвә биткисидир.

Мухтар республиканын иғтисадийјатында мүһүм рол ојнајан биткичилији, бағчылыгы вә һејвандарлыгы артырмагда мешәләрин мүстәсна әһәмијјәти вардыр. Мешәләр әразинин 0,2%-ини тутур. Демәк олар ки, Нахчыван МССР мешәсиз дијар һесаб олуур. Буна көрә дә вилајәтдә мөвчуд мешәләрин горунмасына вә јени мешә саһәләринин салынмасына бөјүк әһтијаж вардыр.

Гејд етдијимиз ки, вахтилә кениш әрази тутмуш мешәләр тәдричән түкәнмиш, бир чох биткиләр мәһв олмушдур. Һазырда онларын галыгларына ара-сыра тәсадүф едилир. Белә ки, Нахчыван МССР дендрофлорасында тәсәррүфат вә елм үчүн чох марағлы олан ашағыдакы нади́р битки нөвләри вардыр:

АЛБАЛЫ—Cerasus*. Гағгазда албалы чинсинин 8 нөвү јајылмышдыр. Нахчыван МССР-дә албалынын үч нөвү—мешә албалысы—*C. mahaleb* (L.) Mill, Араз албалысы—*C. agachina* Rojark. вә боз албалы—*C. incana* (Pall.) Spach. битир. Булардан јалныз мешә албалысына тез-тез тәсадүф едилир. Буна бахмајараг, һәр үч нөв Мухтар республиканын флорасы үчүн нади́р биткидир. Һәмнин нөвләр Кола-

* Биткиләрин латынча адлары Азәрбајҗан флорасына әсәсән верилир.

ны, Ордубад, Парага və Бичәнək эразисиний гуру дағ јамачларында тək-тək və ја коллуглары тərкибиндə јајылмагла, тəбин бəрпасы эəнфдир. Јашлы ағачлар исə тəдричəн сырадан чыхыр. Һәр үч нөв фəјдалы битки олуб, декоративдир.

АЛМА—*Malus*. Республикамызын һәр јериндə олдуғу кими, Нахчыван МССР-ин мешəлəриндə алманын бир нөвү—Шəрг алмасы *M. orientalis* Uglitzk јабаны һалда битир.

Шəрг алмасынын боју 8—10 м-ə чатыр. Јарпағлары јумуртавары овал шəкилли олуб, кəнарлары хырда мишардишлидир. Април-мај ајларында чичəклəјир, мейвəsi август—октјабр ајларында јетишир. Бичənək мешəсинин ашағы зонасында (1600 м јүксəкликдə) алма мајын 20-дə чичəклəдији һалда, мешəнин Батабат јайлағына говушдуғу (2300 м јүксəкликдə) јердə ијунун 5-дə чичəклəјир. Алманын бу нөв тəдричəн азалыр.

АРМУД—*Pyrus*. Азəрбајҗан ССР-дə армудун 16 нөвү битир. Нахчыван МССР-дə бу нөвлəрдən Сурја армуду—*P. Syrica* Boiss., Воронов армуду—*P. voronovii* Rubtz., Саллағ армуду—*P. putans* Rubtz, və Медведјев армуду—*P. medvedevii* Rubtz. јајылмышдыр. Армуд нөвлəринин тəбини бəрпасы башға надир биткилəрə нисбəтən јахшы кедир. Бурада армуд нөвлəринə дағ јамачларында, дүзən һиссəдə, коллугларын və мешəнин тərкибиндə, ачығ саһəлəрдə, кəһнə экин јерлəринин кəнарларында тəсадүф едилир. Лакин битмə шəрантинин чəтинлији, антропоген амиллəрин тəсири və с. сəбəблəр үзүндən мешəлəрин тəдричəн азалмасы армуд нөвлəринин дə сырадан чыхмасы тəһлүкəсини артырыр. Јени армуд сортларынын алынмасында эвəзсиз кенетик фонд олмасыны нəзəрə аларағ, мөвчуд армуд нөвлəринин горунмасы чох вачибдир.

БАДАМ—*Amygdalus*. Бадам чинсинин Гафгазда 8, Азəрбајҗанда 2 нөвү јабаны һалда битир. Нахчыван МССР јабаны флорасы үчүн дағ вə ја ади бадам—*A. Fenzliana* (Fritsch) Lipsky. сəчијјəвидир. Боју бəзən 8 м-ə чатан ағач вə ја колдур. Јарпағлары узунсов лансетварыдыр. Јарпагламадан эввəl еркən јазда чичəклəјир. Чичəклəринин ағ-чəһраји лəчəклəри биткијə хусуи кəзəллик верир. Бадам биткисинин чох олдуғу дағ јамачлары еркən јазда чичəк вахты чох кəзəл көркəм алыр. Мейвəsi ијул—август ајларында јетишир. Мухтар республикада Бичənək; Көјнүк вə с. кəндлəрин əтрафында гуру јамачларда јајылмышдыр.

Акад. Н. Э. Əлијев кечмишдə Көјнүк кəнди əтрафындакы дағ јамачынын бадам ағачлары илə ээкичилијини дənə-дənə гејд едир. Тəссүф ки, инди бурада бадам ағачлары азалмыш вə тək-тək нүсхəлəри галмышдыр. Декоратив биткидир, бир чох мэдəни бадам сортларынын алынмасы үчүн эвəзсиз кенетик фондур. Əсəсən тохуму илə чохалыр.

ГАРАҒАЧ—*Ulmus*. Азəрбајҗан ССР-ин јабаны флорасында гејд едилən гарағачын 4 нөвү: Араз гарағачы—*U. araxina* A. Takht., ири-јарпағ гарағач—*U. foliacea* GILIB., ГРОССЕЈМ гарағачы *U. grossheimii* A. Gakh., мантар гарағачы—*U. suberosa* Malneh. — Нахчыван МССР-ин флорасында да гəст кəлинир. Буларда јалныз ири-јарпағ вə мантар гарағач нөвлəринə тəсадүф едилир. Дикəр 2 нөв исə там мəһə олмуш вə ја олдуғча аз галмышдыр. Јери кəлмишкən ону да гејд етмək лазымдыр ки, Мухтар республика үчүн вахтилə шəһрəт газанмыш нəлбəнд (*U. densa* Litw.) ағачына да чох аз-аз тəсадүф едилир.

ГУШАРМУДУ—*Sorbus*. Республикамызда гушармуду чинсинин 14 нөвү битир. Нахчыван МССР-ин јабаны флорасыны Буасеје гушар

муду—*S. boissieri* C. K. Sehn., јунан гушармуду—*S. graeca* (Spach.) Hedl., Балдачи гушармуду—*S. baldacci* Degen. et Fritsch., Иран гушармуду—*S. persica* Hedl. нөвлəри бəзəјир. Гушармуду нөвлəри јазда чичəк вахты вə пəјызда мейвəлəри јетишдикдə бу јерлəрə хусуи кəзəллик верир. Тəссүф ки, бу кəзəл биткилəр Мухтар республиканын шəһəр вə кəндлəринин јашыллашдырылмасында һəлəлик эзүнə-мəхсус јер тута билимешдир.

ДАҒДАҒАН—*Celtis*. Нахчыван МССР флорасы үчүн һамар дағдаған—*C. glabrata* Stev. даһа сəчијјəвидир. Мухтар республикада Коланы, Ханəјə саһəлəриндə дүзəндə вə дағəтəји зонада, орта дағ гуршағында мешəлəрдə, гајалыгда вə сəрт јамачларда тək-тək нүсхəлəри тəсадүф едилир.

ЭЗКИЛ—*Mespilus*. Республикамызда бу чинсин бир нөвү—Гафгаз ээкили *Mespilus germanica* L. кениш саһəдə јајылдығы һалда Мухтар республикада чох надир һалларда тəсадүф едилир. Мешəлəлə нисбəтən ээкин олан Шаһбуз рəјонунун Бичənək мешəсиндə „Сəрхан бичən“ адлы јердə Јəханə ээкил колуна тəсадүф едилир.

ҮВƏЗ (ИРГА)—*Amelanchier*. Азəрбајҗанда бир нөвү *A. rotundifolia* (Lam.) Dum. јајылмышдыр. Бу биткијə бəзən кирдəјарпағ ирга дə дејилир. Мухтар республиканын дағлығ һиссəсиндə Əнəбүрдə вə Гарагуш дағларында мешəлəрдə, гајалығларда вə дашлы-чынғыллы јамачларда тək-тək вə ја башға колларла гарышығ һалда тəсадүф едилир.

САГГЫЗ—*Pistacia*. Нахчыван МССР-дə саггызын јабаны һалда бир нөвү—*P. mutica* F. etm. јајылмышдыр. Бу нөвə бəзən күтјарпағ пүстə дə дејилир. Саггыз ағачына орта дағ гуршағында тəсадүф едилир.

СУМАГ—*Rhus*. Нахчыван МССР-ин дүзən вə орта дағлығ зонасында гуру јамачларда ашы сумағы (*R. coriaria* L.) јајылмышдыр. Бир сыра саһəлəрин экин јерлəринə чеврилмəsi илə əлагəдар оларəғ, сумаг колу да тəдричəн азалмышдыр.

Мəгалəдə 11 чинсə дахил олан 21 нөвдən бəһс олунур, лакин Мухтар республиканын јабаны дендрофлорасында јајылмыш 161 нөв ағач вə кол бүтөвлүкдə тəбиəтин гəдим дијара бəхш етдији надир иччилəрдир ки, булар да тəдричəн түкəнмəкдəдир. Онларын горунуб артырылмасынын бөјүк елми вə тəсəррүфəт əһмијјəти вардыр.

Азəрб. ССР ЕА
Ботаника институту

Алынмышдыр
26. III. 82

К. С. Асадов

НЕКОТОРЫЕ РЕДКИЕ ДЕРЕВЬЯ И КУСТАРНИКИ НАХ. АССР

Лесной фонд Нахичеванской АССР составляет 3378 га. Здесь распространен 161 вид деревьев и кустарников, ряд из которых, такие, как вишня, яблоня, груша, миндаль, ильм, рябина, каркас, мушмула, ирга, фисташка и сумах, являются редкими и нуждаются в охране.

К. С. Асадов

SOME RARE TREES AND BUSHES OF THE NAKHICHEVAN ASSR

The forest resources of Nakhichevan cover about 3378 ha. 161 species of trees and bushes are spread there. Some of them, such as cherry, apple, pear, almond, elm, mountain ash, nettle, medlar, June-berry, pistachio, sumach, are rare. They are to be protected.

Д. Г. ПОНОМАРЕВ, Ф. Т. НАДИРОВ, И. А. АКПЕРОВ

УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ОБМЕНА ПОЧВЫ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР В. Р. Волобуевым)

Известно, что почва — система открытая, обменивающаяся с окружающей средой энергией и веществом. Источником тепла, которое получает почва, является солнечная энергия, достигающая земной поверхности и определяемая как радиационный баланс земной поверхности (R). Приходящее же изнутри земного шара к поверхности почвы тепло очень мало по сравнению с радиационным балансом и при расчетах практически может не учитываться. Исследуя географо-климатические соотношения на пространстве различных континентов, В. Р. Волобуев [2] пришел к выводу, что затраты солнечной энергии, пошедшие на почвообразование (Q), равны произведению радиационного баланса (R) и полноты использования радиационных ресурсов т. е.

$$Q = R \cdot a, \quad (1)$$

где a — величина, постоянная для данного типа почвы и всегда меньше единицы.

С другой стороны, известно, что согласно закону Фурье, тепловой поток пропорционален градиенту температуры:

$$\frac{dW}{d\tau} = -\lambda \text{ grad } T, \quad (2)$$

где W — количество тепла, получаемое системой, τ — время, λ — коэффициент теплопроводности или просто теплопроводность вещества, T — температура.

Учитывая вышеизложенное, мы вправе записать выражение (2) в виде

$$\frac{dR}{d\tau} = -\lambda \text{ grad } T. \quad (3)$$

Для того, чтобы решить это уравнение, надо знать температурное поле в системе, в нашем случае — в почве, и ее теплопроводность.

Уравнение теплового баланса почвы можно представить следующим образом:

$$\rho_n C_n \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial B}{\partial x} + L \frac{\partial E}{\partial x} = 0; \quad (4)$$

где ρ_n — плотность почвы, C_n — удельная теплоемкость почвы, T — температура почвы, B — кондуктивный поток тепла, L — скрытая теплота парообразования, E — турбулентный поток водяного пара; $0 \leq x \leq l$.

Если почва достаточно увлажнена, то парообразование происходит на ее поверхности, тогда член, учитывающий затраты тепла на испарение, обращается в нуль. Если же испарение происходит на некоторой глубине, то отбрасывание члена $L \frac{\partial E}{\partial x}$ в уравнении теплового баланса (4) недопустимо, что и будет принято во внимание при дальнейших исследованиях.

Учитывая вышеизложенное, выражение (4) можно записать в виде

$$\rho_n C_n \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial B}{\partial x} = 0, \quad (5)$$

Кондуктивный поток тепла описывается следующим уравнением:

$$B = -\lambda_n \frac{\partial T}{\partial x},$$

где λ_n — коэффициент теплопроводности почвы. Объединяя формулы (4) и (5), получим

$$\rho_n C_n \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-\lambda_n \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0, \quad (6)$$

$$\rho_n C_n \frac{\partial T}{\partial \tau} - \lambda_n \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0.$$

Отсюда

$$\rho_n C_n \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda_n \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda_n}{C_n \rho_n} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}.$$

Обозначим

$$b_n = \frac{\lambda_n}{C_n \rho_n}, \quad \text{тогда} \quad \frac{\partial T}{\partial \tau} = b_n \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}; \quad (7)$$

где b_n — коэффициент температуропроводности почвы. Уравнение (7) получено из уравнения (3) при постоянных для каждого генетического горизонта λ_n , ρ_n и C_n . Уравнение (7) — одно из уравнений математической физики — уравнение теплопроводности почвы.

Упрощенно примем нашу систему (почву) состоящей из трех слоев: горизонт А — гумусо-аккумулятивный, горизонт В — иллювиальный, горизонт С — материнская порода, не затронутая почвообразовательным процессом. Каждый из генетических горизонтов обладает своими значениями λ_n , ρ_n и C_n , постоянными по всей толщине горизонта, причем распространение тепла осуществляется вниз по профилю, т. е. по оси x .

Аналогичное уравнение теплопроводности решалось [1] для отклонений температуры от среднесуточного значения. Оно имело вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = b_n \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (8)$$

где $\theta(x, \tau)$ — отклонение от среднесуточного значения температуры, значение x меняется от поверхности почвы вплоть до материнской породы. Граничные условия следующие:

1. Суточный ход температуры на поверхности почвы принимается в виде: $\theta = \theta_0 \cdot \sin(\omega\tau - \varphi)$, где θ_0 — суточная температурная амплитуда на поверхности почвы, ω — угловая скорость Земли, равная $\frac{2\pi}{\tau_0}$, где

τ_0 — период волны, т. е. сутки; φ — начальная фаза волны, τ — время.

2. Начальное распределение температуры по профилю почвы

$$\theta(0, x) = t_0.$$

3. Распределение температуры на глубине l (материнская порода) принималось

$$\theta(l, \tau) = t_0.$$

Решение уравнения (8) при данных условиях имело вид

$$\theta(x, \tau) = \theta_0 e^{-x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}}} \cdot \sin\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right).$$

Так как возможно произвести измерение самих температур в каждом генетическом горизонте, переход от отклонений температур к самим температурам в каждый момент времени осуществляется путем прибавления к среднесуточному значению температуры величины отклонений ее в данный момент. Роль среднесуточного значения может играть начальное распределение температур по глубине $T(0, x)$, так что температура в момент времени τ на глубине x равна

$$T(x, \tau) = \theta(x, \tau) + T(0, x) = \theta(x, \tau) + t'.$$

По аналогии с предыдущей задачей наши начальные и граничные условия будут иметь вид

$$T(0, \tau) = t' + \theta_0 \sin(\omega\tau - \varphi); \quad T(l, \tau) = t'; \quad T(0, x) = t'.$$

Тогда решение уравнения (7) можно записать так:

$$T(x, \tau) = \theta_0 e^{-x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}}} \cdot \sin\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right) + t'.$$

Это решение и решение уравнения (8) возможно при учете того, что на большой глубине в почве температурные суточные колебания затухают [3]. Найдем

$$\text{grad}_x T(x, \tau) = \frac{d}{dx} T(x, \tau):$$

$$\text{grad}_x T(x, \tau) = \theta_0 \left[e^{-x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}}} \cdot \sin\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right) + \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} e^{-x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}}} \cdot \cos\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right) \right].$$

По закону Фурье,

$$\frac{dR}{d\tau} = -\lambda_n \text{grad}_x T(x, \tau),$$

откуда

$$dR = -\lambda_n \text{grad}_x T(x, \tau) d\tau.$$

Проинтегрировав это последнее выражение, получим

$$R = -\lambda_n \int \text{grad}_x T(x, \tau) d\tau.$$

Подставляя в предыдущее выражение для $\text{grad}_x T(x, \tau)$, имеем

$$R = -\lambda_n \theta_0 e^{-x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}}} \left[\int \frac{1}{\omega} \sin\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right) d\omega\tau + \right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} \int \frac{1}{\omega} \cos\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right) d\omega\tau \right],$$

$$R = -\frac{\lambda_n}{\omega} \theta_0 e^{-x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}}} \left[-\cos\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right) + \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} \sin\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right) \right]. \quad (9)$$

подставляя (9) в выражение (1), получим следующую формулу:

$$Q = -\frac{1}{\omega} \lambda_n \theta_0 e^{-x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}}} a \left[-\cos\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right) + \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} \sin\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right) \right]. \quad (10)$$

Формула (10) позволяет нам, зная теплопроводность, удельную теплоемкость, плотность почвы и суточную температурную амплитуду на поверхности почвы, а также полноту использования радиационных ресурсов, как постоянную величину для данного типа почвы, определить затраты энергии, пошедшие на процессы, протекающие в почвенном профиле (каждого генетического горизонта вплоть до материнской породы, не затронутой почвообразовательным процессом). Это тем более интересно, что уже имеются данные по теплофизическим характеристикам почв Азербайджана и тепловому потоку в глубь почвы [4—6].

Литература

1. Вершинин П. В., Мельникова М. К., Мичурин Б. Н., Мешков Б. С., Поясов Н. П., Чудновский А. Ф., Основы агрофизики/Под ред. А. Ф. Иоффе и И. Б. Ревута. — М.: Физматгиз, 1959.
2. Волобуев В. Р. Введение в энергетику почвообразования. — М.: Наука, 1974.
3. Нерпин С. В., Чудновский А. Ф. Физика почвы. — М.: Наука, 1967.
4. Герайзаде А. П. — Почвоведение, 1974, № 10.
5. Герайзаде А. П., Чудновский А. Ф. — В сб. работ по агрофизике. Баку, 1970, вып. 26.
6. Герайзаде А. П., Юсифов А. Г., Исмаилов Дж. М. — Почвоведение, 1975, № 12.

Институт почвоведения
и агрохимии АН АЗССР

Поступило 19. V 1982

Д. Г. Пономарев, Ф. Т. Надиров, Н. А. Эхбаров

ТОРПАҒЫН ИСТИЛИК МҮБАДИЛЭСИННИН ТЭНЛИЖИ

Торпағын истилик балансынын тэнлижини $\rho_n C_n \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial B}{\partial x} = 0$, В. Р. Волобуевин енергетик дүстүрүнү $Q = R \cdot a$, Фурьенин $\frac{dR}{d\tau} = -\lambda \text{grad } T$ ганунуну нэзэрэ ала-раг, башлангыч вэ сэрһэд шэрантинин тэтбиг етмэккэ ашағыдакы дүстүр алынмыш-дыр:

$$Q = -\frac{1}{\omega} \lambda_n \theta_0 e^{-x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}}} a \left[-\cos\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right) + \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} \sin\left(\omega\tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi\right) \right]$$

Бу дүстүр васитәсилә торпаг лаҗынын мә
мәҗә сәрф олунан енержини тапмаг мүнхүм ү!

ләриндә торпаг әзәлә кәл

D. G. Ponomarev, F. T. Nadirov, I. A. Akperov
EQUATION OF THERMAL EXCHANGE OF THE SOIL

Using the equation of thermal balance of soil $\rho_n C_n \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial B}{\partial x} = 0$, of V. R. Volobuyev's energetic formula $Q = Ra$, taking into consideration Fourier's law $\frac{dQ}{dx} = -\lambda \text{ grad } T$ and leading initial and boundary conditions, we receive the following formula:

$$Q = -\frac{1}{\omega} \lambda_n \theta_0 e^{-x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}}} \cdot a \left[-\cos \left(\omega \tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi \right) + \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} \sin \left(\omega \tau - x \sqrt{\frac{\omega C_n \rho_n}{2\lambda_n}} - \varphi \right) \right]$$

which allows to determine the expenditures of the energy, gone for soilforming in every spot of soil profile.

УДК 9(47а)5

ТАРИХ

З. Н. НУРИЈЕВА

XX ЭСРИН ЭВВӘЛЛӘРИНДӘ БАКЫ СӘНАЈЕСИНДӘ МИЛЛИ
КАПИТАЛЫН МӨВГЕЈИ ҺАГГЫНДА

(Азәрбајҗан ССР ЕА академики Ә. С. Сумбатзаде тәғдим етмишидир)

XIX эсрин икинчи јарысындан тәшәккүл тапмыш чохмилләтли Азәрбајҗан буржуазијасынын бир дәстәсини тәшкил етмиш милли буржуазијанын Бақы шәһәриндә сәнајенин мүхтәлиф сәһәләриндә итисади мөвгәји индијәдәк хусуси олараг өјрәнилмәмишидир.

Кечән эсрин 70-чи илләриндән Бақыда нефтчыхарма вә нефт е'малы сәнајесиндә, һабелә сәнајенин башга сәһәләриндә харичи вә рус капиталынын рәғабәти гаршысында јерли буржуазијанын мөвгәји тез-тез дәјишикликләрә мәруз галырды. Һәмни илләрдә нефтчыхарма вә нефт е'малы сәһәләриндә азәрбајҗанлы капиталистләрин мөвгәји о гәдәр дә зәиф дејилди. Мәлумдур ки, 70-чи илләрин сонраларында 46 керосин заводунун 25-и, 80-чи илләрдә исә 100-дән 41-и азәрбајҗанлы капиталистләрә мәхсус иди¹. Лакин XX эсрин әввәлләриндә бу нисбәт дәјишмиш вә азәрбајҗанлыларын әлиндә чәми 22 мүәссисә галмышды². Бақыда чыхарылан нефтин јалныз 5 фәизи азәрбајҗанлы капиталистләрин пәјына дүшүрдү. Бунула белә 1907—1910-чу илләрдә Азәрбајҗан милли буржуазија нүмәјәндәләринин нефтчыхарма вә нефт е'малында мөвгәји бир гәдәр артмаға башлајыр.

1909-чу илдә азәрбајҗанлыларә мәхсус 54 нисбәтән ири нефтчыхарма фирмасы 12570261 пуд нефт чыхармышды ки, бунун да пулла гижмәти 7098385 манат олмушдур³. Бу фирмаларын сәһибкарларынын һәр биринин мә'дәнләриндә ишләјән фәһләләрин сајы 40 нәфәрә гәдәр иди. Милли буржуазија мәхсус нефт мә'дәнләриндә 1908-чи илдә 3336 нәфәр, 1909-чу илдә 3696 нәфәр, 1910-чу илдә исә 3657 нәфәр фәһлә ишләјирди⁴.

Милли буржуазијанын диқәр групуну нефт е'малы мүәссисәләринин керосин заводларынын сәһибкарлары тәшкил едирди. XX эсрин әввәлләриндә Бақы шәһәриндә азәрбајҗанлы капиталистләрә мәхсус 15 керосин заводу варды (Ш. Әсәдуллајев, һачы Исмајыл вә Әли Бабајев, Мәммәдсәлим Манафов, Бүнјадов гардашлары, Муса Нағыјев, Мустафајев, Гасымбәј гардашлары вә б.). Ш. Әсәдуллајев, Асланов, Муса Нағыјев, һачынски вә А. Мәликова мәхсус олан ири керосин заводларында 1909-чу илдә 11169868 манатлыг мәһсул истәһсал олунмушду⁵.

Азәрбајҗанлы капиталистләр әсас е'тибарилә истәһсал һәчми вә фәһләләрин сајына көрә хырда нефт мә'дәнләринин вә нефт е'малы мүәссисәләринин (әсасән керосин заводларынын), механики тәмир заводларынын вә е'малатханаларынын, кимја заводларынын, полад канат ис-

теһсал едән заводлары, кәрпич, семент вә кнпс заводларынын, унүүтмә вә дүү дәјрманларынын вә с. саһибкарлары идиләр.

XX әсрин әввәлләриндә нефтьчыхарма сәнајесин илә әлагәдар олараг машингајырма заводларынын сајы артмаға башлајыр. Үмүмийјәтлә, һәмнин вахтда Бақыда фәһләләрин сајы 1300 нәфәрә чатан 12—13 ма- шынгајырма заводу фәалијјәт кәстәрирди. Машынгајырма сәнајесиндә азәрбајчанлы капиталистләрин мөвгәји зәиф иди. Олардан ән бөјүү Чаванширов гардашларына мәхсус иди. Бу заводу 1900—1903-чү ил- ләрдә чәми 16 фәһлә чалышырды. Сонрақы илләрдә завод кет-кедә бә- јүмүш вә биринчи дүја мұһарибәсн әрәфәсиндә орада ишләјән фәһлә- ләрин сајы 98-ә чатмышды кн, бу да машингајырма сәнајесиндә чалы- шан фәһләләрин 4,8 фанзини тәшкнл едирди. Сабунчуда, Бибиһејбәтдә вә Сураханыда үч көтүрә иш үзрә газма мұәссисәсн олан М. Мухтаров ејни заманда ири механики заводун да саһибн иди. Оун заводунда 1000-ә гәдәр фәһлә чалышырды. 1903-чү илдә бу заводда 18000, 1909-чу илдә исә 65350 манатлыг мәһсул истәһсал едилмишди⁶.

1909-чу илдә Чаванширов гардашларына, Әлиаббас Дадашова, Сүләјман Абдуллајевә, А. Мәликова, Мәликов вә Маһмудова, Һүсәјнов гардашларына вә Ш. Әсәдуллајевә мәхсус механики завод вә е'малат- ханаларда 4830687 манатлыг мәһсул истәһсал олуимушду⁷.

Нефть вә башга сәнајә саһәләри илә әлагәдар олараг кәми тәрса- нәләри вә кәми тә'мири е'малатханалары да јаранмышды. XX әсрин әв- вәлләриндә бу мұәссисәләр Н. З. Тағыјевә, Һүсәјнов гардашларына, Ш. Әсәдуллајевә, Ә. Дадашова, И. Вәлијевә, Һашымова, Ш. Дадашова мәхсус иди. Олардан ән ири тәрсанә Н. З. Тағыјевә, онун «Күр-Хәзәр кәми чәмијјәтинә» мәхсус иди. 1905-чи илдә јарадылмыш бу сәһмдар чәмијјәтинин тәрсанәсиндә 125-дән 200-ә гәдәр фәһлә чалышырды⁸. Үму- мијјәтлә, милли буржуазија мәхсус олан кәми тә'мири мұәссисәләриндә истәһсал саһәсиндә чалышан бүтүн фәһләләрин 15—20 фанзи ишлә- јир вә оларын истәһсал мәбләғи бүтүн истәһсал мәбләғинин 17—18 фанзини тәшкнл едирди⁹.

Бакы шәһәриндә фәалијјәт кәстәрән бухар газанлары истәһсал едән, металтөкмә илә мәшғул олан, полад канат истәһсалы саһәсиндә чалы- шан е'малатхана саһибләри арасында азәрбајчанлы капиталистләрин дә нұмајәндәләри вар иди. Лакин оларын мұәссисәләри әсасән хырда олуб, истәһсал күчү дә зәиф иди. Мәсәлән, бухар газанлары истәһсал едән мұәссисәләрдә чалышан фәһләләрин чәми 7—9 фанзи милли ка- питал нұмајәндәләринин сәрәнчамында олан 4—7 мұәссисәдә чалы- шырды. Мүхтәлиф тә'мир ишләри илә мәшғул олан е'малатханаларда исә азәрбајчанлы капиталистләрин мөвгәји үстүн иди. Әсасән хырда олан бу мұәссисәләрдә сәнајә саһәсиндә ишләјән бүтүн фәһләләрин 40—45 фанзи чалышырды¹⁰.

Азәрбајчанлы капиталистләрин мұәјјән гисми ун вә дүү дәјир- манларынын саһибләри идиләр (Ағабала Гулијев, Һүсәјнгулу Әлијев, М. Зүлфүгаров, М. С. Кәримов, Не'мәтгулу Һачыаббасгулу оғлу, Һа- чыаббасгулу Рзајев, Н. З. Тағыјев, Мәшәди Сәфәр Кәримов, Һачы Әлигулу Мәммәдбағыр оғлу, М. вә А. Рәсулов гардашлары, Искәндәр Гулијев, Бабајев гардашлары, Рәһманов вә Һүсәјнов чәмијјәти, М. Ма- нафов, Кәрбәлаји Нәчәфәли Һачы Мәммәдһүсәјн оғлу, Һачы Рзагулу Бабајев вә б.). Бу мұәссисәләрин бир гисми ири капиталист мұәссисә- ләри иди. Мәсәлән, 1907-чи илдә тәкчә Ағабала Гулијев, Бабајев гар- дашлары вә Рәсулов гардашларына мәхсус ун вә дүү дәјрманларын-

да 4935563 манатлыг мәһсул истәһсал олуимушду¹¹. Саһибкарлар ара- сында ән ири капитал саһибн Ағабала Гулијев иди. Оун ики мұәссисәсиндә 119 фәһлә чалышыр вә бу мұәссисәләрин истәһсал күчү 2 милјон маната чатырды¹² кн, бу да сәнајә саһәсинин истәһсал күчү- нүн алтыда бир һиссәсиндән чоҳуну тәшкнл едирди. 1917-чи илдә «Аға- бала Гулијевин унүјүдән вә дүјүтәмизләјән дәјирмажларынын Гафгаз сәһмдар чәмијјәти» јарадылды¹³.

Үмүмийјәтлә, бу сәнајә саһәсиндә харичи капитал иятирак етмиш- ди, ермәни капиталы исә зәиф иди. Бу сәнајә рус вә азәрбајчанлы ка- питалистләринә мәхсус иди вә оларын тутдуғу мөвгә демәк олар кн, ејни иди.

Милли буржуазија нұмајәндәләри кәрпич (Һачы Фәрәч Әлијев, Мәммәдмизрә Әмирасланов, Һәсәнов гардашлары чәмијјәти, Сәфәр Бабајев, Һүсәјнгулу Әлијев, Салам Һүсәјнов, Новруз Бабајев, Сејид Фәхрәддиннов вә б.), кнпс (З. Бабајев, Исаханов гардашлары), семент (Мәммәдсадыг Һәсәнов), купорос (Әшрәф Әһмәдов), металлшләмә (С. Абдуллајев, Әлиаббас Дадашов, М. Сәлимов), мисмар (Б. Әлибә- јов, Һүсәјнов гардашлары) заводларынын, түтүн фабрикләри (Һағы Мәһдијев, Новрузов, С. Әзимбәјов) вә електрик стансијаларынын (Кәр- балаји Мәммәд Әлигасымов, Шәмси Әсәдуллајев, Һачыбаба Ашуров вә б.) саһибкарлары идиләр.

1908—1909-чу илләрдә Бакынын кәндләриндә Һүсәјнгулу Әли- јевин, Һәсәнов гардашларынын, Нәчәфәли Исајыловун, Мәһдијев гар- дашларынын, Новруз Бабајевин, Салам Һүсәјновун вә Әмирасланов гар- дашларынын кәрпич заводларында фәһләләрин сајы орта һесабла 12—30 нәфәр иди. Мәсәлән, Һәсәнов гардашларынын 30 фәһләсн олан кәр- пич заводу илдә 10000 манатлыг 500.000 әдәд кәрпич истәһсал едирди¹⁴. Мәммәдсадыг Һәсәнова мәхсус семент заводу илдә 135832 манатлыг 314850 пуд семент һазырлајырды¹⁵. Зәфәр Бабајевин кнпсолит заводун- да 15 фәһлә ишләјирди вә илдә 15696 манатлыг мәһсул истәһсал едирди¹⁶.

Бунлардан әләвә минерал су вә буз истәһсалы заводлары саһибкар- лары ичәрисиндә милли капитал нұмајәндәсн С. Рамазанов иди. 1909- чу илдә онун 12 фәһләсн олан заводунун иллик истәһсалы 21922 манат тәшкнл етмиш вә 34982 пуд буз һазырланмышды¹⁷.

Бакыда мөвчуд олан 21 гәннады мә'мулаты заводларынын икисн милли капитал нұмајәндәләринә мәхсус иди (Шәрифов вә Һачы Гафар). Ун вә јарма мә'мулаты мұәссисәләриндән бири Н. Мөвсүмова мәнсуб иди.

XX әсрин әввәлләриндә Бакыда јүнкүл сәнајә саһәси Н. З. Тағыје- вин тохучулуг фабрики илә тәмсил олуурду. Бә'зи вахтларда минә гә- дәр фәһләсн олмуш бу фабрикин иллик мәһсулу 1,6 милјон манат тәш- кнл едирди.

Нәһајәт, милли капитал нұмајәндәләринин мұәјјән гисмини тичарәт буржуазијасы нұмајәндәләри тәшкнл едирди. XX әсрин әввәлләриндә Бакыда 7084 тачир варды¹⁸.

Јухарыда дејиләнләрдән көрүндүјү кими, XX әсрин биринчи онил- лијинин сонларында Бакы сәнајесиндә Азәрбајчан милли буржуазија- сынын нұмајәндәләри, бир нечә ири капиталист чыхыларса, әсас ети- барилә хырда буржуазија зүмрәсинә мәнсуб олсалар да, олар шәһә- рин иғтисади һәјатында мүнүм рол ојнајырдылар.

1. Азәрб. ССР МДТА, фонд 389, сјаһы 1, иш 8, вәрәг. 2—3. 2. Азәрб. ССР МДТА, фонд 509, сјаһы 1, иш 106, вәрәг 1—11. 3. Азәрб. ССР МДТА, фонд 509, сјаһы 1, иш 106, вәрәг 32—44. Бу рәғәмә М. Мухтаровун нефт һасилаты даһил дејилдир, чүнки бу барәдә мәлумат јохдур. 4. Азәрб. ССР МДТА, фонд 509, сјаһы 1, иш 242, вәрәг 14—22. 5. Азәрб. ССР МДТА, фонд 509, сјаһы 1, иш 106, вәрәг 34. 6. *Сумбатзаде А. С.* Социально-экономические предпосылки победы Советской власти в Азербайджане. М., 1972, с. 49; Азәрб. ССР МДТА; фонд 509, сјаһы 1, иш 693, вәрәг 5—6; Баку и его районы: Ежегодник, 1914, с. 361. 7. Азәрб. ССР МДТА, фонд 509, сјаһы 1, иш 106, вәр. 30—31. 8. «Бакинские губернские ведомости» газети, 1907, № 46. 9. *Исмаилов М. А.* Промышленность Баку в начале XX века.—Баку, 1976, чәдвәл 7. 10. *Исмаилов М. Ә.* Кәстәрилән әсәри, 9-чу вә 16-чы чәдвәлләр. 11. Азәрб. ССР МДТА, фонд 509, сјаһы 1, иш 106, вәрәг 32. 12. Јенә орада, иш 264, вәрәг 43. 13. Јенә орада, иш 313, вәрәг 4. 14. Јенә орада, иш 106, вәрәг 32. 15. Јенә орада, вәрәг 33. 16. Јенә орада, вәр. 34. 18. *М. Мусајев.* XX әсрин әввәлләриндә Баку шәһәринин ти-чәрәти, с. 161.

С. М. Киров адына
Азәрбајҹан Довләт
Университети

Алынмышдыр
12. X. 83

З. Н. Нуриева

К ПОЗИЦИИ НАЦИОНАЛЬНОГО КАПИТАЛА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ Г. БАКУ В НАЧАЛЕ XX ВЕКА

Азербайджанская национальная буржуазия играла важную роль в экономической жизни города начала XX в. В механическом производстве (машиностроении, котельном и канатном производстве, заклепочном и литейном деле, механических мастерских, занятых ремонтным делом, и др.) позиция национальной буржуазии была слабой. В ее руках находились главным образом мелкие ремонтные конторы.

К числу отраслей промышленности, в которых позиция национальной буржуазии была относительно сильной, нужно отнести учреждения, занятые ремонтом судов, легкую и отчасти пищевую (в основном мукомольное и рисоочистительное производство).

В целом в нефтяной и некоторых других отраслях промышленности г. Баку представители национальной буржуазии, исключая капиталистов Тагиева, Гулиева, Асадуллаева и других представителей торговой буржуазии, были маломощными, однако по численности они занимали одно из ведущих мест среди многонациональной буржуазии Азербайджана.

Z. N. Nurieva

TO THE POSITION OF THE NATIONAL INDUSTRIAL CAPITAL OF BAKU AT THE BEGINNING OF THE XX THE CENTURY

In the article on the base of the archive materials the character of economic position of local national bourgeoisie of oil extracting and oil refining industry and other fields of industry of Baku at the beginning of the XX th century is shown.

Р. М. БАЙРАМОВ

О МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ В ПРЕДЕЛАХ ЕДИНОЙ ОБЪЕМНО-ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ (НА ПРИМЕРЕ КАРАВАН-САРАЯ, ХАНА, МЕДРЕСЕ, БОЛЬНИЦЫ)

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

Архитектура порождается потребностью человеческого общества, и эта потребность удовлетворяется в тех или иных созданных формах. При формообразовании в архитектуре сказываются следующие три фактора: природа, общество и человек. Фактор природа отражается на строительных конструкциях сооружения, фактор общество определяет социальный заказ — решение функционально-пространственной задачи, которая ложится в основу типологии при формообразовании [1]. И только благодаря третьему фактору — человеку, без участия которого невозможно создание архитектурной формы, первые два фактора — природа и общество, отражаясь в его сознании, сказываются на продукте мышления, в данном случае на проекте архитектурного сооружения. Человек — творческая личность — определяет выбор той или иной строительной конструкции, той или иной формы, в пределах которой возможно решение поставленной функциональной задачи.

При изучении памятников архитектуры средневековья наблюдается разрешение различных функциональных задач в пределах единой объемно-пространственной структуры. С этой точки зрения интересна тектоническая структура, представляющая собой здание с открытым двором, обстроенным по периметру жилыми, а по мере необходимости — и служебными помещениями. В такой архитектурной форме находят свое разрешение караван-сарай, ханы, медресе, больницы. Относительно указанных типов сооружений в научной литературе отмечается использование предшествующих форм при создании последующих. А. Годар указывает, что архитектурному образу караван-сарая предшествовало медресе, прообразом которого являлся хорасанский жилой дом. В. А. Лавров считает, что пограничные рибаты передали свои черты караван-сараям, медресе [2]. Согласно другим мнениям прообраз караван-сарая являются: жилые дома, в которых жилые помещения расположены по периметру небольшого двора [3]; римские форты — кастеллумы, возводившиеся на границах империи, ахеменидские укрепления на завоеванных территориях, служащие для контроля над ирригационными системами [4].

Все рассматриваемые типы сооружений: караван-сарай, ханы, медресе, больницы и их предшественники имеют общие и отличительные черты. Следует отметить, что «процесс формирования архитектурных типов различных зданий монументального средневекового зодчества был пред-

определен не формально-типологическими «взаимовлияниями», но прежде всего комплексом определенных общественных потребностей, вызвавших к жизни определенные общественные учреждения и соответствующие им по самой организации и внешнему выражению архитектурные постройки» [5].

Возникает вопрос, каким же образом эти разные, по своему, функциональному назначению архитектурные типы сооружений находят свое решение в схожей, а в ряде случаев и в единой объемно-пространственной структуре?

Для ответа на поставленный вопрос проанализируем рассматриваемые типы зданий. При организации объемно-планировочной структуры караван-сараяв и ханов лейтмотивом служит расположение жилых худжр и служебных помещений вдоль периметра внутреннего двора. Объемно-планировочная структура следующего рассматриваемого типа — медресе, являвшегося научным и богословным центром мусульманского города и возникшего в XI в. [6], очень близка к таковой первых двух типов сооружений. Больницы, известные как маристан, дарульшафа, начали распространяться с VIII в. В них худжры для больных также располагались вдоль периметра внутреннего двора.

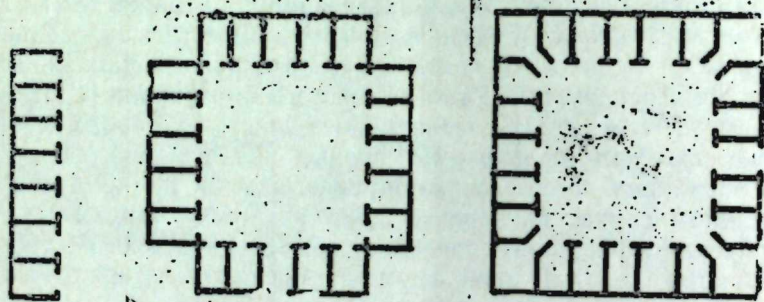


Рис. 1.

Рис. 2.

Рис. 3.

Итак, исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что различные типы сооружений по мере развития приходят к идентичной объемно-пространственной структуре, которая в первоначальном своем виде не могла быть универсальной, так как потребность в рассматриваемых типах зданий возникла на разных стадиях развития общества. Как уже указывалось, в основе формообразования лежит решение функционально-пространственной задачи. Поэтому ответ на поставленный вопрос следует искать не в самих объемно-пространственных структурах, а в тех функциях, которые они призваны выполнять. Так, караван-сарай, хан, медресе, больница — все они выполняют одну функцию — жилье для человека на какой-то определенный период. Функция жилье требует небольших изолированных комнат, которые формируются в виде жилых худжр; однородное расположение с выходом на одну сторону обуславливается их взаимосвязанностью. Размещение худжр вдоль периметра внутреннего двора диктуется следующими факторами: во-первых, созданием обособленного замкнутого пространства; во-вторых, тем, что данная планировка — оптимальный вариант для размещения большого количества помещений, при количественном росте которых могут создаваться многоэтажные и многодворовые структуры. Логический ход мышления при создании рассматриваемых объемно-пространственных структур

можно представить следующим образом: размещение жилых худжр вдоль одной оси (рис. 1); образование замкнутого пространства, где место одной худжры отводится под вход (рис. 2); создание более совершенной формы с использованием угловых пространств (рис. 3). Таким образом, в рассматриваемых типах сооружений размещение жилых худжр по периметру внутреннего двора является главной задачей при организации объемно-пространственных структур, которая диктуется их функцией. Различия в типах сооружений объясняется различиями в выполняемых ими функциях. Так, например, караван-сарай требуют помещений для выючного скота и товаров, медресе — читальный и модельный залы, больницы — свойственные им помещения для лечения.

Общность объемно-пространственных структур рассматриваемых архитектурных типов сооружений (караван-сарая, хана, медресе, больницы) и их прообразов, иными словами, разрешение различных функциональных задач в единой объемно-пространственной структуре, объясняется в данном случае не «взаимовлиянием», а общей характерной особенностью выполняемой ими функции.

Литература

1. Маньковская Л. Ю. О типологии мемориального зодчества Средней Азии. Мавзолей Фудины и Касби — В. сб.: Культура Средней Азии в древности и средневековье. М., 1979, с. 96.
2. Лавров В. А. Градостроительная культура Средней Азии. — М., 1950, с. 122.
3. Саламзаде А. В. Архитектура Азербайджана XV—XIX вв. — Баку, 1964, с. 65.
4. Маньковская Л. Ю. Типологические основы зодчества Средней Азии (IX—начало XX в.). — Ташкент, 1980, с. 60.
5. Пугаченкова Г. А. Пути развития архитектуры Южного Туркменистана поры рабовладения и феодализма. — Тр./ИЮТАКЭ. М., 1958, т. VI, с. 341.
6. Мец А. Мусульманский ренессанс. — М., 1973, с. 155.

Поступило 4.IV 1984

Институт архитектуры и искусства
АН АзССР

Р. М. Баграмов

БИР ҺАЧМ-ФЭЗА ГУРУЛУШУНУН ЧОХФУНКЦИЈАЛЫЛЫҒЫ ЫАГҒЫНДА

(Карвансара, хан, медреса ва хастаханаларин тинсалында)

Мәгаләдә ич һәјәтин периметри бојунча јерләшмиш отағлардан ибарәт һәчм-фәза гурулушунда мүхтәлиф функцијаларин һәлл олунамасыннан бәһс едиләр. Гәјд олуна һәчм-фәза гурулушунда карвансара, хан, медреса ва хастахана кими ичтиман биналар өз һәллини тапыр. Арашдырылан мүхтәлиф ме'марлыг типләринин сых охшарлығы онларин дашыдыгы функцијаларин јакынлығы илә изаһ олуна. Бу јакынлыг, һәммин биналарин јашајыш мәсәди кудмәси илә бағлыдыр. Мүхтәлиф мәсәдли ме'марлыг формаларында ујғун функцијаларин варлығы охшар һәчм-фәза гурулушунун јаранмасына кәтириб чыхарыр.

Р. М. Баграмов

ABOUT SOLUTION OF MANY FUNCTIONS IN SPACE-VOLUMETRIC STRUCTURE (ON EXAMPLES OF CARAVANSERAI, MEDRESE, HOSPITAL)

This article deals with the question of solution of many functions in the space-volumetric structure consisting of apartments which are situated around the perimeter of courtyard. Some medieval public buildings (caravanserai, han, medrese, hospital) find their solution in this architectural structure. The community of these researched buildings can be explained by their functions. These different functions have one common feature which is expressed by the purpose of all mentioned buildings for dwelling. This community of functions creates the community of different architectural types of buildings which comes to identical space-volumetric structure in the process of their growing.

Физика полупроводников

Г. Д. Гусейнов, Э. Ф. Багирзаде, Т. М. Турсункулов, Н. Д. Джураев. Дифференциальные спектры поглощения и отражения монокристаллов TiInS_2 29

Радиоастрономия

А. Р. Аббасов, Ш. Ш. Гусейнов. Спектрально-временной анализ радионизлучения Солнца на длине волны $\lambda = 3 \text{ см}$ 35

Кристаллография

Г. Г. Гусейнов, И. Р. Амрасланов, Ю. Г. Юсифов, Х. С. Мамедов. Кристаллическая структура DuCzS_6 40

Неорганическая химия

Г. Б. Шахтахтинский, М. М. Ахмедов, А. И. Агаев. Исследование процесса высокотемпературного восстановления сернистого ангидрида метаном в присутствии водяного пара 45

Органическая химия

Т. Н. Шахтахтинский, Т. С. Алиева, Г. Л. Шик, О. Б. Гаджиева, А. С. Самедов. Исследование антимикробной активности ароматических нитридов и их производных 50

Физическая химия

М. М. Гусейнов, Э. Б. Зейналов, К. У. Велиева, Х. А. Мамедов. О соотношении кинетических параметров при ингибированном окислении с использованием модельной реакции 54

Д. Б. Тагиев, Г. О. Гасымов, З. Г. Зулфугаров. Исследование кинетики окислительного дегидрирования этилбензола на магнийсиликагеле 59

Химия нефти

К. И. Садыхов, А. Н. Агаев, С. М. Велиева, Т. Х. Акчурин, С. М. Гусейнзаде. Исследование термической стабильности сульфонатных присадок 64

Аналитическая химия

Э. З. Джафарова, А. Л. Шабанов. Экстракционно-атомно-адсорбционное определение серебра с 1-бензил-1-аза-4-оксациклооктаном 68

Биофизика

К. Б. Курбанов, К. М. Касумов. Индукция флуоресценции у листьев пшеницы, отличающейся по урожайности 71

Агрохимия

А. Н. Гюльяхмедов, А. М. Азимов, Н. А. Агаев, Т. М. Агаева. Применение цинка под кукурузу на светло-каштановых почвах 75

Ботаника

М. Р. Курбанов. Изменчивость качества семян бересклета японского в зависимости от места формирования их на материнском растении 79

К. С. Асадов. Некоторые редкие деревья и кустарники Нах. АССР 83

Почвоведение

Д. Г. Пономарев, Ф. Т. Надиров, И. А. Акперов. Уравнение теплового обмена почвы 86

История

З. Н. Нуриева. К позиции национального капитала в промышленности г. Баку в начале XX века 91

Архитектура

Р. М. Байрамов. О многофункциональности в пределах единой объемно-пространственной структуры (на примере караван-сарая, хана, медресе, больницы) 95

9. Текст статьи печатается на белой бумаге через два интервала на одной стороне 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, применяя, например, дробные показатели степени вместо радикалов, а также ехр. Записанные формулы обязательно выключаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края строки. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки. Подстрочные и надстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом, дугами сверху и снизу:

$$R^{\text{II}}, r_{\text{II}}$$

Греческие буквы нужно обводить (в кружок) красным карандашом. Буквы готического шрифта и рукописные в рукописях не использовать, векторные величины — подчеркивать черным, буквы латинского рукописного шрифта следует отметить на полях (например, Н рукоп.).

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 1 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 ~ (волна), $\odot$, $\oplus$, $\otimes$; $\square$ | $\square$, $\diamond$, $\vee$ $\wedge$

(крышки) над и под буквами, а также знаков:

$$\text{h} \text{ X } \text{E}, \text{ff}, \text{f}, \text{E}$$

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. Цитируемая литература проводится общим списком на отдельной странице: ссылки в тексте даются порядковым номером в круглых скобках над строкой (например, ¹). Список литературы оформляется следующим образом:

дл. книг: инициалы и фамилии авторов, полное название книги, место и год издания;

для журнальных статей: инициалы и фамилия 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.