

Российский фонд фундаментальных исследований  
Уральское отделение Российской академии наук  
Правительство Свердловской области  
Региональный научно-технический центр

**РЕГИОНАЛЬНЫЙ КОНКУРС РФФИ «УРАЛ»  
Свердловская область**

Результаты научных работ, полученные за 2014 год

*Аннотационные отчеты*

Екатеринбург  
2014

Вашему вниманию предлагается сборник научных отчетов по инициативным проектам, выполнявшимся в Свердловской области в рамках регионального конкурса «РФФИ—Урал» в 2014 г. по следующим направлениям: математика, механика и информатика; физика и астрономия; химия и науки о материалах; биология и медицинская наука; науки о Земле; науки о человеке и обществе; инфокоммуникационные технологии и вычислительные системы; фундаментальные основы инженерных наук.

ISBN 978-5-7691-2412-9



© Российский фонд фундаментальных исследований,  
Уральское отделение Российской академии наук,  
Правительство Свердловской области,  
Региональный научно-технический центр.  
2014 г.

## **Региональный конкурс РФФИ – «Урал» Свердловская область**

Региональный конкурс проектов фундаментальных научных исследований РФФИ-«Урал» проводится Правительством Свердловской области совместно с Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ), начиная с 2001 года.

В 2013 г. началось выполнение проектов очередного регионального конкурса на получение финансовой поддержки для проведения фундаментальных научных исследований «Урал».

По результатам экспертизы заявок было выбрано 78 проектов по восьми научным разделам (к существовавшим ранее добавился раздел «Инфокоммуникационные технологии и вычислительные системы»).

Конкурс проводился с учетом приоритетных для Свердловской области направлений:

- создание и развитие систем информатизации и управления;
- совершенствование систем производства, передачи и применения различных видов энергии, в том числе с использованием региональных источников, а также вопросы энергосбережения;
- научные основы создания перспективных технологий и новых материалов;
- перспективы развития минерально-сырьевых ресурсов Урала и комплексное использование минерального сырья;
- экология и рациональное природопользование (методология мониторинга современного состояния и долгосрочных прогнозов трансформации экосистем Урала);
- исследования иммунологической регуляции физиологических функций и разработка на их основе методов лечения заболеваний;
- социально-экономические трансформации и общественный потенциал гуманитарных наук: общероссийский и региональный аспект;
- проблемы антикризисного управления социально-экономической сферой региона в условиях нестабильности.

В 2014 году финансировалось 76 проектов на общую сумму 30000 тыс. рублей (50% из средств РФФИ, 50% - из средств Свердловской области). Два проекта были сняты с финансирования в 2014 году по просьбе руководителей проектов.

По областям знаний проекты распределились следующим образом:

- (01) математика, механика и информатика - 6 проектов;
- (02) физика и астрономия - 12 проектов;
- (03) химия и науки о материалах - 17 проектов;
- (04) биология и медицинская наука - 11 проектов;
- (05) науки о Земле - 7 проектов;
- (06) науки о человеке и обществе - 8 проектов;
- (07) инфокоммуникационные технологии и вычислительные системы – 3 проекта;
- (08) фундаментальные основы инженерных наук - 12 проектов.

Некоторые научные результаты, полученные в рамках выполнения проектов, были доложены на научно-практической конференции 19 ноября 2014 г. В данном сборнике представлены аннотационные отчеты по проектам конкурса РФФИ-«Урал» в Свердловской области за 2014 г. Данные материалы предлагаются вниманию представителей научно-общественности, власти, бизнеса и всех заинтересованных лиц для ознакомления с последними достижениями фундаментальной науки на Урале.

## Содержание

### Раздел «Математика, механика и информатика»

1. <i>Александров Д.В.</i> Математическое моделирование нелинейной динамики фазовых переходов в задачах с подвижными границами .....	9
2. <i>Зубарев А.Ю.</i> Механика плотных суспензий с жидкой и полимерной матрицей .....	11
3. <i>Иванов А.О.</i> Математическое моделирование свойств феррожидкостных эмульсий .....	14
4. <i>Кацнельсон Л.Б.</i> Трехмерная компьютерная математическая модель электрической и механической функций левого желудочка сердца .....	16
5. <i>Ушаков В.Н.</i> Задачи управления динамическими системами на конечном промежутке времени (анализ и конструирование решений) .....	19
6. <i>Ченцов А.Г.</i> Методы маршрутизации в некоторых задачах атомной энергетики: проблема снижения облучаемости персонала .....	23

### Раздел «Физика и астрономия»

1. <i>Баранов Н.В.</i> Исследование природы высококоэрцитивного магнитного состояния в железосодержащих слоистых соединениях на основе халькогенидов переходных металлов .....	28
2. <i>Васьковский В.О.</i> Однонаправленная магнитная анизотропия в пленочных ферро/ферромагнитных структурах .....	31
3. <i>Галахов В.Р.</i> Состав, локальная атомная и электронная структура капсулированных в углерод наночастиц металла .....	34
4. <i>Иванов М.Г.</i> Малодефектные структурированные сцинтилляторы, полученные методом лазерного синтеза .....	37
5. <i>Кузнецова Т.В.</i> Исследование влияния легирования объема и поверхности на свойства поверхностных проводящих состояний трехмерных топологических изоляторов .....	40
6. <i>Мушников Н.В.</i> Магнетокалорический эффект в области магнитных и структурных фазовых переходов в интерметаллидах .....	43
7. <i>Пушин В.Г.</i> Природа и закономерности образования высокоэнтропийных многокомпонентных цветных металлических сплавов; их получение, микроструктура, фазовые превращения, физические свойства .....	47
8. <i>Рубштейн А.П.</i> Научное прогнозирование прочностных свойств композита пористая металлическая матрица - костная ткань на основе кинетики его формирования при остеоинтеграции .....	49
9. <i>Тихомирова Г.В.</i> Функциональные материалы на основе углерода при высоких давлениях .....	52
10. <i>Упоров С.А.</i> Влияние d-переходных металлов на структуру и транспортные свойства сплавов Al-Gd-ПМ .....	55
11. <i>Хейфец О.Л.</i> Многокомпонентные халькогениды для функциональной электроники .....	58
12. <i>Шур В.Я.</i> Исследование эффекта гигантского комбинационного рассеяния света, стимулированного структурами металлических наночастиц, нанесенных на сегнетоэлектрическую подложку с регулярной доменной структурой .....	61

### Раздел «Химия и науки о материалах»

1. <i>Базуев Г.В.</i> Исследование влияния редкоземельных элементов на химический состав, микроструктуру и функциональные свойства радиопоглощающих и экранирующих покрытий и материалов на основе никель-цинковых покрытий .....	66
2. <i>Зуев А.Ю.</i> Фундаментальные основы формирования новых многофункциональных материалов с заданными свойствами на основе майенита для водородной энергетики, оптоэлектроники и катализа .....	68

3. Кузнецов М.В. Фотоэлектронная дифракция и голография как новые методы изучения атомной структуры поверхности твердых тел: экспериментальные и теоретические исследования на примере монокристаллов слоистых халькогенидов титана и висмута, интеркалированных d-металлами .....	72
4. Левит Г.Л. Кинетическое разделение рацемических N-ацил производных хинолина и бензоксазина под действием микроорганизмов.....	75
5. Марков В.Ф. Композиционные сорбенты с активной сульфидной составляющей для селективного извлечения тяжелых цветных металлов .....	77
6. Пестерева Н.Н. Метакомпозитные твердые электролиты типа «диэлектрик/полупроводник».....	81
7. Пестов А.В. Синтез биоабсорбируемых полимеров для получения новых хирургических материалов.....	84
8. Пикалова Е.Ю. Научные основы дизайна твердооксидного топливного элемента с тонкопленочным церий-содержащим электролитом.....	87
9. Поляков Е.В. Сорбционные свойства гуминовых кислот применительно к задачам очистки природных вод от токсичных и радиоактивных микроэлементов.....	90
10. Попель П.С. Разработка режимов гомогенизирующей термообработки жидкой меди и расплавов медь-алюминий.....	93
11. Пузырев И.С. Новые S, N-содержащие функциональные производные силанов и полисилоксанов для получения сорбционных материалов.....	96
12. Русинов В.Л. Окислительно-восстановительные и свободнорадикальные превращения 6-нитроазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов. К механизму антивирусного действия препарата «Триазавирин».....	98
13. Русинов Г.Л. Фотоактивные материалы для техники на основе шестичленных азот- и кислородсодержащих гетероциклов .....	101
14. Сафронов А.П. Исследование механизма механо-электрической обратной связи в процессе автоколебательного набухания и сжатия полиэлектролитных гидрогелей.....	104
15. Сидоров В.Е. Аморфные и нанокристаллические сплавы AsI-ПИМ-РЗМ: физико-химические свойства и строение.....	107
16. Хонина Т.Г. Биомиметическая минерализация полисахаридов полиолатами кремния и титана в золь-гель процессе.....	110
17. Чупахин О.Н. Магнитоактивные материалы на основе новых гетероциклических стабильных радикалов.....	113

#### **Раздел «Биология и медицинская наука»**

1. Воробейчик Е.Л. Начальные этапы восстановления лесной и луговой растительности импактных регионов Урала в период сокращения промышленных выбросов.....	118
2. Жуйкова Т.В. Луговые сообщества Притагильской зоны Среднего Урала: реакция на сочетанное действие погодно-климатических факторов и химическое загрязнение среды.....	121
3. Ковалев С.Ю. Унификация исследований генетического разнообразия возбудителей клещевых инфекций как основа мониторинга природных очагов Среднего Урала.....	124
4. Колтунов Е.В. Исследование биохимических механизмов энтоморезистентности древостоев в лесных экосистемах Урала в условиях антропогенной трансформации.....	127
5. Монахов В.Г. Биоценологическое и охотхозяйственное значение соболя, куницы и их гибрида кидуса на Урале .....	131
6. Мухин В.А. Биологическое разнообразие флоры Урала (Свердловская область): эколого-географические аспекты.....	133
7. Никитина Л.В. Функциональная значимость изоформ сократительных и регуляторных белков миокарда в норме и при патологии.....	136
8. Пауков А.Г. Лишайники на богатых металлами субстратах. Экология, биоаккумуляция и роль в биомониторинге.....	139

9. <i>Ремпель С.В.</i> Визуализация клеточных культур с использованием коллоидных квантовых точек.....	142
10. <i>Третьякова А.С.</i> Адвентивные процессы во флоре Среднего и Северного Урала (Свердловская область): исторический и экологический аспекты.....	145
11. <i>Чистякова Г.Н.</i> Исследование механизмов регуляции сердечно-сосудистой системы эмбрионов и плода человека при беременности, индуцированной экстракорпоральным оплодотворением.....	148

#### **Раздел «Науки о Земле»**

1. <i>Антонинова Н.Ю.</i> Исследование и прогноз динамики техногенной трансформации экосистем в районах функционирования горнометаллургического комплекса Урала.....	152
2. <i>Гроховский В.И.</i> Особенности эволюции вещества внеземного происхождения при климатическом и микробном воздействии земных условий.....	154
3. <i>Иванов К.С.</i> Строение фундамента и нефтегазоносность Приуральской части Западной Сибири.....	156
4. <i>Малич К.Н.</i> Благороднометальное оруденение зональных массивов уральского типа (состав, источники вещества, генезис).....	159
5. <i>Молошаг В.П.</i> Исследование минералогии и геохимии благородных металлов в рудах разрабатываемых медных месторождений Свердловской области с целью повышения комплексности их переработки.....	162
6. <i>Пушкарев Е.В.</i> Редокс-условия и минералого-геохимические факторы, контролирующие формирование обогащенных платиноидами хромититов - источников уникальных платиновых россыпей Среднего и Северного Урала.....	165
7. <i>Троянов А.К.</i> Новая технология изучения геологической среды по наблюдениям в скважинах.....	168

#### **Раздел «Науки о человеке и обществе»**

1. <i>Банникова Л.Н.</i> Формирование современной технической элиты в условиях модернизации экономики Свердловской области: проектирование модели непрерывного инженерного образования.....	173
2. <i>Мартьянов В.С.</i> Модернизация региональной сети городов в глобальном контексте городского развития.....	176
3. <i>Павлов Ю.Г.</i> Влияние ЭЭГ-биоуправления на эффективность вербальной рабочей памяти.....	179
4. <i>Попов Е.В.</i> Институциональное моделирование развития экономики знаний на региональном уровне.....	181
5. <i>Романова О.А.</i> Разработка методологии оценки влияния новых технологий на изменение цепочек добавленной стоимости процессов добычи и переработки минерального сырья на предприятиях Урала.....	183
6. <i>Руденко В.Н.</i> Глобальный потенциал региональной идентичности.....	186
7. <i>Тимошенко В.П.</i> Уральский внешнеэкономический комплекс: историческая преемственность стратегий развития.....	189
8. <i>Ткаченко И.Н.</i> Исследование институциональных особенностей формирования и развития механизмов эффективного партнерства государства и бизнеса в стейкхолдерской модели корпоративного управления: микроэкономический и региональный аспект.....	192

#### **Раздел «Инфокоммуникационные технологии и вычислительные системы»**

1. <i>Гольдштейн М.Л.</i> Разработка концепции развития суперкомпьютерного центра ИММ УрО РАН.....	197
2. <i>Коновалов А.В.</i> Разработка концепции и действующего прототипа интеллектуальной системы автоматизированного проектирования технологииковки на прессах.....	200

3. *Корнилов И.Н.* Внедрение технологий дифференциальной ГЛОНАСС в хозяйственную деятельность Свердловской области.....202

**Раздел «Фундаментальные основы инженерных наук»**

1. *Байдаков В.Г.* Экспериментальное исследование теплофизических свойств и процессов в жидких углеводородах - перспективных для Свердловской области энергоносителях ....207
2. *Брайнина Х.З.* Научные основы разработки автоматизированных средств оценки состояния антиоксидантной защиты (оксидантного стресса) организма человека .....209
3. *Горкунов Э.С.* Разработка междисциплинарного подхода к диагностике текущего состояния и оценке ресурса сварных соединений.....211
4. *Зубарева О.В.* Поверхность жидкости в электрическом или магнитном поле: равновесные конфигурации, волны, неустойчивость .....214
5. *Корженевский С.Р.* Исследование воздействия процессов, возбуждаемых при электрическом разряде в пульпе с помощью импульсов высокого напряжения наносекундной длительности на твердые минеральные материалы с размерами объектов от единиц до сотен микрометров.....217
6. *Кухаренко А.И.* Формирование биосовместимой поверхности переходных металлов и сплавов при ионной имплантации и электрохимическом окислении.....220
7. *Малыгин А.П.* Нелинейная динамика структурно-фазовых переходов при синтезе новых материалов: процессы затвердевания сплавов в электромагнитных левитаторах и испарения металлов в паровых генераторах.....223
8. *Патракеев М.В.* Фундаментальные основы разработки мембранных материалов для новых технологий газопереработки.....225
9. *Смирнов С.В.* Прогнозирование межслойного разрушения материалов, полученных методами сварки взрывом и давлением, при технологической пластической деформации.....228
10. *Соковнин С.Ю.* Создание новых высокоэффективных радиационных технологий и устройств для их реализации на основе пучков ускоренных электронов в различных отраслях народного хозяйства .....231
11. *Цыранов С.Н.* Формирование сверхмощных импульсов напряжения с пикосекундным фронтом на основе туннельно-ударного ионизационного пробоя в полупроводниках.....234
12. *Шкерин С.Н.* Научные основы создания материалов со смешанной кислородной-электронной проводимостью с малым коэффициентом химического расширения .....238

**Раздел**  
**«МАТЕМАТИКА,**  
**МЕХАНИКА И**  
**ИНФОРМАТИКА»**



Проект РФФИ – «Урал» № 13-01-96013

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЗАДАЧАХ С ПОДВИЖНЫМИ ГРАНИЦАМИ**

Александров Д.В., Малыгин А.П., Низовцева И.Г., Иванов А.А., Бритоусова А.В.,  
Стародумов И.О., Александрова И.В., Дубовой Г.Ю., Пинигин Д.А., Шахматов И.С.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.  
E-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru*

*Цель проекта.* Описание структурно-фазовых переходов в материалах, получаемых в процессах направленной и объемной кристаллизации расплавов, анализ структуры и свойств этих материалов.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* В ходе выполнения проекта были использованы методы линейной и нелинейной теорий возмущений, разложения решений в ряды по малым параметрам, ВКБ-метод, метод отбора устойчивых решений теории микроскопической разрешимости, методы нелинейной динамики исследования стохастических флуктуаций, а также метод дифференцирования по переменному пределу для решения интегральных уравнений.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* В процессе работы проводились теоретические исследования процессов затвердевания при наличии протяженной области фазового перехода. В результате исследования получены следующие конкретные результаты.

Сформулирована интегро-дифференциальная модель, описывающая фазовые переходы в кристаллизаторах двух типов:

1) осуществляющих формирование кристаллитов в переохлажденном расплаве с теплооттоком через боковую поверхность кристаллизатора, который зависит от переохлаждения и

2) осуществляющих формирование кристаллитов в пересыщенных растворах с притоком примеси в рабочую область кристаллизатора, который зависит от концентрации вещества.

Построено полное аналитическое решение интегро-дифференциальной модели, описывающей нестационарную нуклеацию и рост кристаллов на промежуточной стадии фазового перехода, показанное на рисунках 1 и 2. В работе детализировано влияние внешних источников тепла/массы, входящих в балансовые уравнения, и скорости отвода кристаллов, входящей в уравнение Фоккера-Планка. Получено точное решение кинетического уравнения Фоккера-Планка для функции распределения кристаллов по размерам для произвольных механизмов нуклеации и кинетик роста кристаллов. Подробно разобраны две важные с практической точки зрения кинетики: кинетика Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича и кинетика Майера. На основе метода седловой точки для интеграла лапласовского типа аналитически решено нелинейное нестационарное интегральное уравнение для степени метастабильности системы в случае смешанного кинетически-диффузионного механизма роста кристаллов. Показано, что скорости снятия переохлаждения/пересыщения уменьшаются с увеличением скорости отвода кристаллов и возрастанием интенсивностей внешних источников. При этом функция плотности распределения становится более широкой с увеличением времени. Также эта функция возрастает с уменьшением скорости отвода кристаллов и увеличением интенсивности внешних источников.

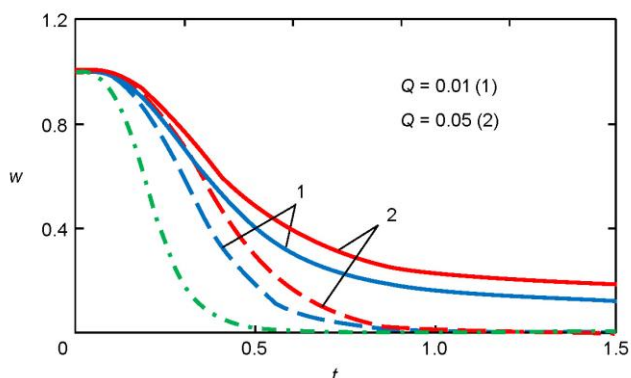


Рис. 1. Безразмерное переохлаждение  $w$  в зависимости от безразмерного времени  $t$ . Штриховые и сплошные линии соответственно построены при безразмерной скорости отвода кристаллов  $G=0$  и  $G=3$ . Штрих-пунктирная линия построена при интенсивности теплоотвода  $Q=0$  и  $G=0$ .

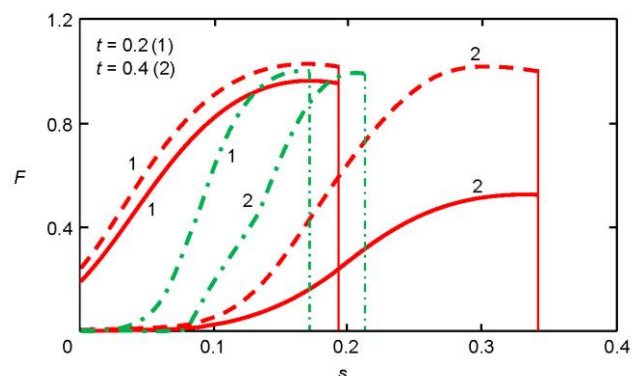


Рис. 2. Безразмерная плотность функции распределения  $F$  в зависимости от безразмерной координаты  $s$ . Штриховые и сплошные линии соответственно построены при различных значениях безразмерной скорости отвода кристаллов  $G=0$  и  $G=3$  при  $Q=0.05$ . Штрих-пунктирные линии демонстрируют случай  $Q=0$  и  $G=0$ . Вертикальные линии иллюстрируют максимальный размер кристаллов.

*Практическая значимость полученных результатов.* Полученные в ходе выполнения проекта результаты работы могут быть использованы для управления процессами направленной и объемной кристаллизации материалов с целью получения оптимальных или заданных свойств таких материалов. Так, например, проведенные в рамках настоящего проекта теоретические исследования позволили определить функцию распределения кристаллов по размерам в промышленных кристаллизаторах. С помощью развитой теории также можно определить динамику снятия переохлаждения/пересыщения в метастабильной системе рабочего вещества кристаллизатора и рассчитать максимальные размеры получающихся кристаллов. В работе теоретически исследовано влияние скорости отвода кристаллов из рабочего объема кристаллизаторов и интенсивностей внешних источников тепла и массы на динамику кристаллического роста. Развитая теория позволяет осуществлять управление процессами объемной кристаллизации в кристаллизаторах, рабочими веществами которых являются переохлажденные расплавы или пересыщенные растворы. Установленные теоретически аналитические зависимости между основными параметрами процесса и физико-химическими параметрами кристаллизующихся систем позволяют достигать оптимальных с точки зрения практики условий реализации процесса роста кристаллов в кристаллизаторах.

#### Основные публикации по проекту

1. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Nucleation kinetics and crystal growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*- 2014.- Vol. 22.- P. 015003-01-08.
2. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. Nucleation and particle growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions in metastable systems // *Proceedings of the Royal Society A.*- 2014.- Vol. 470.- P. 20130647-01-10.
3. Александров Д.В., Александрова И.В., Иванов А.А., Малыгин А.П., Низовцева И.Г. Нелинейный анализ устойчивости затвердевания с областью фазового перехода // *Расплавы.*- 2014.- N 2.- С. 27-43.
4. Alexandrov D.V. Nucleation and crystal growth in binary systems // *J. Phys. A: Math. Theor.*- 2014.- Vol. 47.- P. 125102-01-15.

5. Alexandrov D.V. *Nucleation and crystal growth kinetics during solidification: The role of crystallite withdrawal rate and external heat and mass sources // Chemical Engineering Science.*- 2014.- Vol. 117.- P. 156-160.
6. Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Nizovtseva I.G. *The role of crystallite withdrawal rate and external sources on nucleation and growth of crystals // AIP Conference Proceedings (принята к печати).*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-01-96047

## **МЕХАНИКА ПЛОТНЫХ СУСПЕНЗИЙ С ЖИДКОЙ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ**

Зубарев А.Ю., Башкирцева И.А., Исакова Л.Ю., Ряшко Л.Б., Чириков Д.Н.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.  
E-mail: A.J.Zubarev@urfu.ru*

*Цель работы.* Работа посвящена теоретическому исследованию реологических явлений в магнитных суспензиях нового поколения – суспензиях (композициях) магнитных частиц в мягкой полимерной матрице; реологических явлений в сильно концентрированных магнитных суспензиях; реологических свойств гибридных магнитных жидкостей, состоящих из магнитных и пластиковых частиц; теории магнитовязкого эффекта в суспензиях магнитных частиц, объединенных в капельные агрегаты; теории гипертермического эффекта, порождаемого намагничивающимися несферическими частицами. Цель работы – разработка физико-математических моделей, объясняющих свойства изучаемых систем исходя из информации о микроскопическом составе суспензии (концентрации, размерах, форме частиц, свойствах несущей среды).

*Методы и подходы.* Работа основана на использовании современных методов статистической физики полярных (магнитных) сложных жидкостей, суспензий, полимерных и композитных систем. Часть результатов получена совместно с группами экспериментаторов из Технического университета Дрездена (Германия), университета Гранады (Испания) и Университета Ниццы-София Антиполис (Франция) на оборудовании этих научных центров при использовании методик, развитых этими группами.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Теория модулей упругости феррогелей. Развита теоретическая модель, позволяющая оценивать модуль Юнга несжимаемой магнитополимерной композиции с однородным распределением частиц в гелиевой матрице. Анализ показывает, что модуль Юнга композиции увеличивается в внешнем поле. Для мягких гелей магнитная добавка может быть примерно такой же по величине, как и модуль Юнга матрицы.

Теория магнитовязкого эффекта в суспензиях не броуновских намагничивающихся частиц, объединенных в каплеобразные агрегаты. Развита последовательная теория магнитовязкого эффекта и зависимости гидродинамического напряжения от скорости сдвига для магнитных суспензий, частицы которых образуют каплеподобные агрегаты. Результаты расчетов хорошо соответствуют экспериментам в широком диапазоне скоростей сдвига.

Теория N-образной реограммы концентрированных суспензиях магнитных частиц. Развита теория, объясняющая экспериментально измеренную N-образную реограмму высококонцентрированной суспензии магнитных частиц во внешнем поле. Теория основана на представлении о том, что под действием поля частицы формируют близко расположенные плотные агрегаты, сильно вытянутые вдоль поля, связывающие между собой границы области,

в которой находится суспензия. Течение среды соответствует скольжению концов агрегатов по поверхностям измерительной ячейки. N-образная форма реограммы порождается специфической зависимостью момента моагнитных сил, действующих на агрегат, от угла его наклона по отношению к полю. Результаты расчетов соответствуют экспериментальным результатам.

Теория реологических свойств магнитных суспензий состоящих из магнитных и пластиковых частиц. Проведены экспериментальные и теоретические исследования реологических свойств суспензий, состоящих из ферромагнитных и диамагнитных частиц. Эксперименты показали, что увеличение относительной доли диамагнитных частиц, при сохранении полной концентрации частиц обоих типов, приводит к росту эффективной вязкости среды. Развита теоретическая модель основана на представлении о том, что как ферромагнитные, так и диамагнитные частицы образуют цепочечные агрегаты; цепочки, образованные частицами разных типов, испытывают боковое агрегирование. Прочность комбинированной цепочки существенно выше, чем прочность одиночной цепочки. Это приводит к увеличению полной вязкости среды.

Математическая модель гипертермического эффекта, продуцируемого в вязкой и вязкоупругой среде намагничивающимися несферическими частицами. Построена математическая модель динамики вытянутой эллипсоидальной частицы в максвелловской вязкоупругой среде под действием переменного магнитного поля. Расчеты показали, что увеличение степени вытянутости частицы приводит к росту тепловыделения; выделение тепла в вязкоупругой среде меньше, чем в ньютоновской жидкости. Эти обстоятельства необходимо учитывать при разработки техники магнито-гипертермической терапии опухолевых заболеваний.

*Практическая значимость полученных результатов.* Исследования имеют фундаментальный характер; их результаты могут служить научной основой для организации и развития новых технологий на предприятиях машиностроения, химической и резиновой промышленности Свердловской области, строительной промышленности, в областях точного приборостроения, медицинской техники и препаратов.

Концентрированные суспензии магнитных частиц активно используются во многих современных технологиях – в машиностроении, робототехнике, приборостроении, химической технологии, строительной, медицинской, фармакологической, пищевой промышленности, парфюмерии и т.д. На их основе создаются магнито- (электро) управляемые амортизаторы, демпферы, уплотнители, герметизаторы, магнитореологические дроссели, юстировочные модули, гидроцилиндры, датчики давления и акселерометры. В основе использования магнитных суспензий в демпфирующих и амортизирующих устройствах лежит их способность менять под действием приложенного поля свою вязкость и другие реологические свойства в разы и даже на порядки величины. Полученные, в ходе работы над проектом, результаты по влиянию цепочечных агрегатов на реологические свойства магнитных суспензий могут лежать в основе инженерных методов расчета и прогнозирования работы демпфирующих устройств. При быстро меняющейся нагрузке работа таких устройств определяется временем создания и разрушения внутренних структур в магнитных суспензиях. Магнитные суспензии с кластерными частицами сочетают седиментационную стабильность и высокий магнитореологический отклик. Это создает перспективы их использования в качестве демпфирующих материалов в машиностроении робототехнике, станкостроении. Предприятия этого профиля широко представлены на территории Свердловской области. Магнитные герметизаторы и уплотнители активно используются в химической промышленности, машиностроении, металлургии. Эффективность этих герметизаторов во многом определяется внутренней структурой расположения магнитных частиц в них и особенностей их взаимодействия. Исследованию этих факторов были посвящены работы, выполненные за отчетный период. Предприятия химической, машино- (станко) строительной промышленности и металлургии работают в Свердловской области.

Магнитные гели и эластомеры активно используются для создания магнитоуправляемых амортизирующих и демпфирующих устройств в станко – и машиностроении, робототехнике. Эти системы используются также как фильтры с управляемой пористостью для очистки воды и других жидкостей от загрязнений. Их применение на предприятиях Свердловской области могло бы существенно повысить эффективность работы этих предприятий.

Внедрение метода магнитной гипертермии для терапии опухолевых заболеваний может служить развитию здравоохранения Свердловской области.

*Основные публикации по проекту*

1. Andrey Zubarev, Modesto T. Lopez -Lopez, Larisa Iskakova and Fernando Gonzalez-Caballero, *N -Like rheograms of suspensions of magnetic nanofibers*, *Soft Matter*, 2013, V.9, P.1902-1907
2. Andrey Zubarev, *Effect of chain-like aggregates on ferrogel magnetodeformation* *Soft Matter*, 2013, V.9 P. 4985 – 4992
3. Andrey Zubarev, *Magnetodeformation of ferrogels and ferroelastomers. Effect of microstructure of the particles spatial disposition*. *Physica A*, 2013, V.392, P.4824-4836
4. А.Ю. Зубарев, Д.Н.Чириков, *Магнитореологические свойства феррожидкостей с кластерными частицами*. *Коллоидный журнал*, 2013, Т.75, С.567-576
5. L.Yu.Iskakova, A.Yu.Zubarev, *Shear thickening of dense suspensions due to energy dissipation in lubrication layers between particles*. *Physical Review E*, 2013, 88, 032303
6. А.Ю.Зубарев, *Эффект отрицательной дифференциальной вязкости в магнитных суспензиях*. *ЖЭТФ*, 2014, 145, вып. 5, стр. 923-932
7. Dmitry Chirikov, Larisa Iskakova, Andrey Zubarev, Alexander Radionov, *On the theory of rheological properties of bimodal magnetic fluids*. *Physica A*, 2014, V 406, P. 298–306
8. Modesto T. Lopez-Lopez, Pavel Kuzhir, Andrey Zubarev, *Effect of drop-like aggregates on the viscous stress in magnetic suspensions*. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2014, V. 208–209, P. 53–58
9. L. Rodriguez-Arco, M. T. Lopez-Lopez, A. Y. Zubarev, K. Gdula and J. D. G. Duran, *Inverse magnetorheological fluids*, *Soft Matter*, 2014, V.10, P. 6256–6265
10. А. Zubarev, L. Iskakova, M. T. Lopez-Lopez, P. Kuzhir and G. Bossis, *On the theory of magnetoviscous effect in magnetorheological suspensions*, *J. Rheology*, 2014, V.58(6), P.1673-1692
11. Dmitry Yu Borin, Andrey Yu Zubarev, Dmitry N Chirikov and Stefan Odenbach, *Stress relaxation in a ferrofluid with clustered nanoparticles*, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2014, V.26 P. 406002 (10pp)

Проект РФФИ – «Урал» № 13-01-96032

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ  
ФЕРРОЖИДКОСТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

Иванов А.О., Елфимова Е.А., Кузнецова О.Б., Зверев В.С.,  
Субботин И.М., Соловьева А.Ю.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.  
E-mail: Alexey.Ivanov@urfu.ru*

Проект направлен на решение следующей конкретной фундаментальной проблемы: Развитие и анализ математической модели, описывающей начальную магнитную проницаемость (восприимчивость) прямой феррожидкостной эмульсии с учетом полидисперсности капель феррожидкости, взвешенных в нейтральной жидкой матрице. Определение влияния степени полидисперсности на магнитные характеристики феррожидкостной эмульсии.

Развитие теории магнитных свойств концентрированных полидисперсных феррожидкостей. Выявление роли межчастичного магнито-дипольного взаимодействия при статическом намагничивании полидисперсной системы феррочастиц.

Полученные за отчетный период 2014 года важнейшие результаты. 1) Построена математическая модель, описывающая намагничивание и удлинение полидисперсной системы капель феррожидкости в прямой феррожидкостной эмульсии в слабых, но конечных магнитных полях. Для учета межкапельного взаимодействия использован эффективный метод среднего поля, хорошо себя зарекомендовавший при построении модели магнитных свойств феррожидкости в приближении монодисперсной системой капель. Получено математическое выражение для магнитной проницаемости прямой феррожидкостной эмульсии, включающее распределение капель по размерам.

2) Доказано, что значение начальной магнитной восприимчивости феррожидкостной эмульсии не зависит от степени полидисперсности, а определяется только суммарной объемной долей капель и значением магнитной восприимчивости феррожидкости, заполняющей капли. Причина заключается в том, что в бесконечно слабом внешнем поле все капли имеют сферическую форму, независимо от их размера. Поэтому их размагничивающий фактор имеет одинаковое значение. В конечных слабых магнитных полях это утверждение становится несправедливым, поскольку более крупные капли вытягиваются сильнее, нежели мелкие. Полученное выражение свидетельствует, что в слабых конечных магнитных полях восприимчивость эмульсии возрастает с усилением напряженности внешнего поля по параболическому закону и линейно зависит от отношения среднего значения четвертой степени радиуса капель к среднему значению третьей степени радиуса.

3) В более сильных внешних полях происходит резкое удлинение капель всех размеров, в этой области магнитных полей наблюдается спад магнитной восприимчивости эмульсии. При растяжении капель их размагничивающий фактор резко уменьшается до исчезающе малых величин. Соответственно, во всех каплях внутренне магнитное поле будет фактически совпадать с внешним. Поэтому в данной области параметров полидисперсность капель также не будет иметь существенного влияния, а магнитные характеристики феррожидкостной эмульсии будут определяться объемной долей капель феррожидкости, аналогично случаю бесконечно слабого внешнего поля. Таким образом, можно заключить, что влияние полидисперсности капель на магнитную восприимчивость феррожидкостной эмульсии оказывается достаточно слабым.

4) Корректность математического описания и прогнозирования свойств феррожидкостных эмульсий зависит от наличия достоверной теории магнитных свойств феррожидкостей. На предыдущем этапе использовалась модифицированная теория среднего поля 1-го порядка, пригодная для описания магнитных свойств умеренно концентрированных феррожидкостей. Использование в эмульсиях высоко концентрированных феррожидкостей, усиливающих анизотропию свойств эмульсий, требует расширения теории для описания магнитных свойств феррожидкостей с обязательным учетом полидисперсности феррочастиц.

5) Рассчитан вклад второго вириального коэффициента в начальную магнитную восприимчивость полидисперсных феррожидкостей, моделируемых жидкостью дипольных твердых сфер. Показано, что даже в низшем порядке по интенсивности межчастичного магнитного диполь-дипольного взаимодействия возникает полидисперсный аналог параметра магнито-дипольного взаимодействия, достаточно сложно математически определенный и требующий двойного усреднения больших степеней диаметров феррочастиц по гранулометрическому распределению феррочастиц по размерам. Этот параметр более, чем вдвое превосходит традиционно определяемый полидисперсный параметр магнито-дипольного взаимодействия. Полученное выражение для начальной магнитной восприимчивости хорошо описывает низкотемпературные измерения для высоко концентрированных феррожидкостей с рекордно высокими значениями магнитной восприимчивости  $\sim 120$ .

6) Основываясь на полученных результатах, можно заключить, что экстремально высокие магнитные характеристики данных феррожидкостей вызваны в основном интенсивными межчастичными магнитными диполь-дипольными корреляциями. Эти корреляции значительно сильнее проявляются в полидисперсных концентрированных феррожидкостях, содержащих фракцию крупных частиц.

Результаты математического моделирования рекомендуются для описания и прогнозирования работы технологических устройств, использующих магнитные жидкости и феррожидкостные эмульсии. Полученные в ходе выполнения проекта результаты работы могут быть использованы и внедрены в производство как в интересах Российской Федерации в целом в рамках приоритетного направления развития науки и техники «3. Новые материалы и химические продукты», раздел «3.4. Материалы и сплавы со специальными свойствами», так и в интересах Свердловской области в рамках приоритетного направления научных исследований для Свердловской области «Научные основы создания перспективных технологий и новых материалов».

#### *Основные публикации по проекту*

1. *Ivanov A.O., Kuznetsova O.B., Subbotin I.M. Magnetic Properties of Ferrofluid Emulsions: The Effect of Droplet Elongation // Magnetohydrodynamics, 2013, V.49, N 3-4, P.*
2. *Sega M., Sbragaglia M., Kantorovich S.S., Ivanov A.O. Mesoscale structures at complex fluid–fluid interfaces: a novel lattice Boltzmann/molecular dynamics coupling // Soft Matter, 2013, V. 9. Iss. 42, P. 10092-10107.*
3. *Ivanov A.O., Elfimova E.A. Low-temperature magnetic susceptibility of concentrated ferrofluids: An influence of polydispersity // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, V. 374, N 1, P. 327-332.*
4. *Camp P.J., Elfimova E.A., Ivanov A.O. The effects of polydispersity on the initial susceptibilities of ferrofluids // Journal of Physics: Condensed Matter, 2014, V. 26, N 45, art. 456002-01-10..*
5. *Subbotin I.M., Ivanov A.O. Weak-Field Magnetic Susceptibility of the Ferrofluid Emulsions: the Influence of Droplet Polydispersity // Magnetohydrodynamics, 2014 (направлено в печать).*
6. *Иванов А.О., Елфимова Е.А. Магнитная восприимчивость феррожидкостей при низких температурах: влияние полидисперсности // В сборнике научных трудов IV Всероссийская научная конференция «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем», Ставрополь, Сев.-Кав. фед. унив., 2013, С. 112-*

117.

7. Субботин И.М. Магнитные свойства феррожидкостных эмульсий, учет межкапельного взаимодействия // В сборнике научных трудов IV Всероссийская научная конференция «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем», Ставрополь, Сев.-Кав. фед. унив., 2013, С. 232-236.
8. Ivanov A.O., Kuznetsova O.B., Subbotin I.M., Dikanskii Yu.I. Magnetic properties of ferrofluid emulsions: the effect of droplet elongation // Тезисы доклада 13<sup>th</sup> International Conference on Magnetic Fluids, Индия, Нью Дели, 2013, С. 19-21.
9. Sega M., Sbragaglia M., Kantorovich S.S., Ivanov A.O. Coupling multicomponent Lattice Boltzmann and Molecular Dynamics: a new tool for the investigation of complex interfaces // Тезисы доклада International Soft Matter Conference, Италия, Рим, 2013, С. SURF2113.
10. Elfimova E.A., Ivanov A.O., Camp P.J. Initial magnetic susceptibility of polydisperse ferrofluids // Тезисы доклада Moscow International Symposium on Magnetism, Москва, МГУ, 2014, С. 681.
11. Елфимова У.А. Иванов А.О. Магнитная восприимчивость полидисперсных феррожидкостей при низких температурах // В сб. трудов 16-ая Международная Плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям, Плес, ИванГЭУ, 2014, С. 421-426.
12. Subbotin I.M. Magnetic susceptibility of the polydisperse ferrofluid emulsion // Тезисы доклада Moscow International Symposium on Magnetism, Москва, МГУ, 2014, С. 833
13. Субботин И.М. Магнитные свойства феррожидкостных эмульсий: влияние полидисперсности // В сб. трудов 16-ая Межд. Плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям, Плес, ИванГЭУ, 2014, С. 82-87.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-01-96048

### **ТРЕХМЕРНАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ФУНКЦИЙ ЛЕВОГО ЖЕЛУДОЧКА СЕРДЦА**

Кацнельсон Л.Б., Викулова Н.А., Правдин С.Ф., Курсанов А.Г.

*Институт иммунологии и физиологии Уральского отделения РАН,  
г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 106.  
E-mail: l.katsnelson@iip.uran.ru*

Ранее нами была разработана трехмерная математическая модель, отображающая существенные особенности архитектоники и морфологии левого желудочка сердца человека и других млекопитающих. В этой модели желудочек представлен совокупностью заполняющих его однотипных спиральных поверхностей, вложенных друг в друга с поворотом вокруг вертикальной оси. Спиральные поверхности задаются аналитически и представляют собой особые свертки плоского полукруга. Каждая из спиральных поверхностей заполнена волокнами, являющимися образами хорд этого исходного полукруга. В результате через каждую точку модели желудочка проходит единственное волокно и единственный слой миокарда желудочка.

Главной целью нового проекта является моделирование электромеханической функции левого желудочка на основе разработанной модели его архитектоники и морфологии. Как электрическая, так и механическая активность желудочка в ходе выполнения проекта будет воспроизведена в трехмерной модели на разных уровнях его организации: клетка, волокно, целый желудочек. Учтено взаимодействие между клеточным уровнем и макро-уровнями, а также прямые и обратные связи между электрикой и механикой (электромеханическое и



механоэлектрическое сопряжение) на каждом из них. Кроме того, учитывается анизотропия электрических и механических свойств миокарда стенки желудочка.

Для моделирования механической активности ЛЖ необходимо было определить последовательность возбуждения сегментов стенки желудочка, а также выбрать модель развития и возбуждения в кардиомиоцитах желудочка. Нами выбрана три варианта таких моделей: модель Алиева–Панфилова (R.R. Aliev, A.V. Panfilov, 1996), Панфилова–ТэнТюсхэр (K.H.W.J. ten Tusscher, D. Noble, J. Noble, A.V. Panfilov, 2004) и наша оригинальная модель "Екатеринбург-Оксфорд" (ЕО-модель). Первые 2 из них содержат в разной степени упрощенное описание механической активности клеток миокарда, а в ЕО-модели учтены все основные механизмы генерации активной мышечной силы и ее регуляции, а также внутриклеточные обратные механо-электрические связи. Для расчёта механической активности начальное возбуждение было подано на эндокард вблизи верхушки ЛЖ.

При расчёте механической активности ЛЖ он был разбит на ~10 тыс. тетраэдров. При решении использован принцип эластостатики и смоделированы следующие силы: сила тяжести, сила вязкого трения, пассивная сила, которая стремится сохранить объём тетраэдров (по модели Hunter P., Nash M.P., Sands G.P., 1997), активная сила, сокращающая миокард вдоль волокон, сила давления крови со стороны полости ЛЖ.

Были смоделированы 6 фаз работы ЛЖ ((в соответствии с реальной функцией интактного сердца)): диастолическое наполнение, систолическое изоволюмическое напряжение, изгнание крови, систолическое изоволюмическое расслабление, второе диастолическое наполнение, покой. Входным сигналом, контролирующим каждую из этих фаз и их чередование, было задаваемое внешним образом правило изменения давления крови в желудочке. Мы задали ключевые пограничные значения давления:  $P_0$  – давление в момент начала поступления крови в полость ЛЖ (имитирует в модели открытие митрального клапана),  $P_1$  – максимальное давление крови в расслабленном ЛЖ,  $P_2$  – постоянное давление в фазу изгнания. Во время фазы наполнения рост давления крови мы задавали линейно (по времени) растущим от  $P_0$  до  $P_1$ . В период изгнания давление было постоянным ( $P_2$ ). При имитации изоволюмических фаз мы поддерживали объём полости ЛЖ приблизительно постоянным с помощью следующей обратной связи: в ответ даже на очень малое приращение объёма полости ЛЖ по сравнению с объёмом полости ЛЖ в момент начала данной фазы «базовое» давление увеличивалось на величину тем большую, чем больше приращение объёма. В результате объём возвращался на прежний уровень. И наоборот, если во время изоволюмического сокращения объём полости ЛЖ уменьшался, мы увеличивали давление крови, соответственно объём полости ЛЖ вынужден был увеличиться. Другими словами, кровь была смоделирована как трудножимаемая жидкость.

В процессе сокращения динамически изменялись деформации и напряжения в различных регионах желудочка. В частности, наблюдалось характерное скручивание ЛЖ, вызванное косым ходом волокон в стенке.

Ранее нами была разработана осесимметричная модель архитектоники усечённого (только ниже экватора) левого желудочка. В ходе выполнения данного проекта эта модель была обобщена на случай неосесимметричного ЛЖ. Это обобщение актуально потому, что форма реального ЛЖ разных животных и человека может быть как достаточно близкой к телу вращения, так и существенно неосесимметричной. Например, ЛЖ собаки можно условно поделить на две части: выпуклую свободную стенку и значительно вдающуюся в верхнюю часть его полости межжелудочковую перегородку (МЖП). Мы отказываемся от осевой симметрии, сохраняем понятие оси желудочка и строим неосесимметричную модель формы ЛЖ и хода волокон в его миокарде. В нашей модели как анатомия, так и поле направлений волокон определены аналитически.

Для задания формы ЛЖ была использована специальная система спиральных координат  $(\gamma, \psi, \varphi)$ , где переменная  $\gamma \in [\gamma_0, \gamma_1] \subseteq [0, 1]$  соответствует положению точки в толще стенки ЛЖ,  $\gamma = \gamma_0$  – эпикард,  $\gamma = \gamma_1$  – эндокард;  $\psi \in [0; \pi/2]$  – аналог географической широты,  $\psi = 0$  – самая

верхняя плоская часть модельного ЛЖ (зона клапанов и фиброзного кольца),  $\psi = \pi/2$  – верхушка ЛЖ;  $\varphi \in [0; 2\pi)$  – аналог географической долготы.

Переход от специальных координат к цилиндрическим  $(\rho, \varphi, z)$  осуществляется по явно заданным аналитическим формулам. В каждом меридиане  $\varphi$  форма сечения ЛЖ задана с помощью следующих параметров:  $r_{0,e}(\varphi)$  – радиус ЛЖ на эпикарде основания, экватора;  $d_{0,e}(\varphi)$  – толщина стенки ЛЖ на эпикарде основания, экватора;  $l_{0,1}(\varphi)$  – «широта»  $\psi$  экватора на эпикарде, эндокарде;  $Z$  – высота ЛЖ;  $h$  – толщина стенки ЛЖ на верхушке;  $p > 1$ .

Миокард ЛЖ в модели состоит из волокон, лежащих на спиральных поверхностях (СП). Уравнение СП в специальных координатах является линейным уравнением по  $\varphi$  и  $\gamma$ .

Мы провели подгонку формы модельного ЛЖ к форме одного реального ЛЖ сердца собаки и человека на основе данных диффузионно-тензорной магнито-резонансной томографии (ДТ-МРТ), свободно доступных в Интернете по адресу [http://gforge.icm.jhu.edu/gf/project/dtmri\\_data\\_sets/docman/](http://gforge.icm.jhu.edu/gf/project/dtmri_data_sets/docman/)

Сопоставление теоретической модели с данными эксперимента было проведено путём сравнения углов наклона волокон, пересекающих нормали к меридиональному сечению эпикарда. Мы рассмотрели несколько меридиональных сечений, соответствующих свободной стенке ЛЖ и МЖП. В каждом сечении выбирали 3 нормали: в верхней части стенки (между основанием и экватором), в средней и в апикальной (нижней) части стенки.

В частности, результаты моделирования были сопоставлены с анатомо-морфологическими данными о сердцах человека и лабораторных животных (на примере собаки). Сравнение показало, что в подавляющем большинстве случаев имеется качественное согласие данных, причём более чем в 50% случаев наблюдается и хорошее количественное воспроизведение углов моделью. В отдельных регионах стенки модель смогла повторить не только общий ход изменения углов (возрастание/убывание), но и выпуклость/вогнутость их графиков. Лишь в одном случае из 12 проанализированных поведение обсуждаемых углов наклона волокон в модели было очень далеко от данных эксперимента.

Также в новой модели, как и в прежней осесимметричной версии, имитируется характерное взаиморасположение волокон в толще стенки желудочка, рассматриваемое в радиальном направлении, которое Стритер (см. Streeter 1979, рис. 42, С) назвал «японским веером».

Таким образом, наша модель в основном адекватно воспроизводит направление волокон миокарда в ЛЖ.

Предложенное нами аналитическое описание геометрии сердца может быть использовано при построении новых численных методов для изучения электрофизиологической и механической активности ЛЖ. Так как наша модель представляет собой аналитически заданное отображение прямоугольного параллелепипеда в пространстве  $(\gamma, \psi, \varphi)$  в криволинейный ЛЖ, можно построить прямоугольную численную схему в координатах  $(\gamma, \psi, \varphi)$  (где граничные условия записываются наиболее просто) и учесть анизотропию явными аналитическими формулами. Данная модель также может быть использована для генерации различных анизотропных свойств сердца и изменения формы ЛЖ (путём изменения параметров модели) и изучения их влияния на электрическую и механическую функцию сердца.

Сама разработка неосесимметричной анатомо-морфологической модели была осуществлена в 2013 году. В 2014 году в программе моделирования механической активности ЛЖ осесимметричная морфологическая модель была заменена на неосесимметричную. Был изменён алгоритм построения сеток для электрофизиологических и механических вычислений. Теперь соседние по меридианам узлы определяются для каждого меридиана индивидуально, так как расстояние между меридианами на гамма-пси-уровнях стало непостоянным. Метод построения сетки тетраэдров, разбивающий осесимметричный желудочек на призмы, а затем каждую призму – на тетраэдры, был заменен на вызов внешнего строителя сетки (Tetgen).

Кроме того в 2014 году были усовершенствованы алгоритмы расчета всех типов моделей с целью ускорения вычислений, а сама разработанная расчётная программа модели получила

блочную структуру, что теперь позволяет легко заменять используемые модели анатомии (симметричную / несимметричную), электрофизиологии и механики кардиомиоцита (Алиева—Панфилова / Екатеринбург—Оксфорд), а также методы построения расчётных сеток.

*Основные публикации по проекту*

1. Pravdin S.F., Berdyshev V.I., Panfilov A.V., Katsnelson L.B., Solovyova O., Markhasin V.S. *Mathematical model of the anatomy and fibre orientation field of the left ventricle of the heart // Biomedical Engineering Online. – 2013. – Vol. 54, no. 12. – 21 p.*
2. Правдин С.Ф. *Неосесимметричная математическая модель анатомии левого желудочка сердца // Российский журнал биомеханики. – 2013. – том 17. – № 4 (62). – с. 84-105.*
3. S.F. Pravdin, H. Dierckx, V.I. Berdyshev, L.B. Katsnelson, O. Solovyova, V.S. Markhasin, A.V. Panfilov. *Electrical Wave Propagation in an Anisotropic Model of the Left Ventricle Based on Analytical Description of Cardiac Architecture // PloS one. – 2014. – T. 9. – №. 5. – С. e93617.; DOI: 10.1371/journal.pone.0093617.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-01-96055

**ЗАДАЧИ УПРАВЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ НА КОНЕЧНОМ ПРОМЕЖУТКЕ ВРЕМЕНИ (АНАЛИЗ И КОНСТРУИРОВАНИЕ РЕШЕНИЙ)**

Ушаков В.Н., Пацко В.С., Бедин Д.А., Кумков С.И., Кумков С.С.,  
Лебедев П.Д., Матвийчук А.Р., Успенский А.А.

*Институт математики и механики Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 16.  
E-mail: ushak@imm.uran.ru*

Перечислим главные направления работы по проекту в 2014 году. Разработана аппроксимационная схема решения задачи о сближении решения стационарной управляемой нелинейной динамической системы в фиксированный момент времени с компактным целевым множеством в фазовом пространстве.

Изучена задача об оптимальном покрытии плоских ограниченных множеств наборами из конечного числа кругов равного радиуса, где в качестве критерия оптимальности рассматривается минимум радиусов кругов покрытия. Предложены и реализованы численно алгоритмы построения аппроксимаций наилучших чебышевских сетей – наборов из фиксированного числа точек, таких что хаусдорфово отклонение от них заданного компакта минимально. Вычислительные процедуры являются итерационными, поэтапно улучшающими начальное приближение сети, полученной за счет комбинации детерминированного алгоритма, обеспечивающего примерно равномерное распределение ее точек по всей площади, и стохастического алгоритма, который обеспечивает различные начальные условия при каждом запуске вычислительной процедуры.

В задаче управления по быстродействию с круговой вектограммой скоростей в классе невыпуклых целевых множеств с негладкой границей получены формулы исчисления крайних точек сингулярного множества решения. Создан и продолжает совершенствоваться программный комплекс, нацеленный на построение волновых фронтов, выделение сингулярных кривых и конструирование функции оптимального результата. В основе процедур построения решения задачи лежат алгоритмы (аналитические и численные) выделения на границе целевого множества так называемых «псевдовершин» – особых характеристических точек, отвечающих за зарождение сингулярных кривых.

Разработаны алгоритмы и соответствующие программы построения множеств разрешимости для дифференциальной игры с двумя догоняющими и одним убегающим, охватывающие случай произвольной линейной динамики объектов. Численно исследован ряд примеров с точки зрения наличия «узких шеек» у множества разрешимости.

Разработан пакет алгоритмов апостериорной идентификации систематических ошибок радиолокаторов по их совместным измерениям. Для алгоритма непараметрической идентификации доказано утверждение о предельном поведении итоговой оценки в зависимости от параметра, задающего относительный вес априорной информации об оцениваемой функции.

Предложены алгоритмы слияния–объединения трех потоков самолетов в практической трехмерной схеме. Данные алгоритмы успешно работают как в обычных ситуациях воздушной обстановки, так и при наличии внеочередных аварийных самолетов. Во всех случаях гарантированно обеспечиваются безопасность воздушного движения, максимальная плотность судов на веерной части схемы и минимальность времени задержки всех судов трех потоков.

Остановимся чуть подробнее на двух задачах:

1. Построение решений в задаче о сближении нелинейной стационарной управляемой системы с компактным целевым множеством. Для стационарной управляемой системы изучена задача о сближении в фиксированный момент времени с компактным целевым множеством в фазовом пространстве. Предложена схема приближенного решения. Множество разрешимости конструируется в ходе пошаговой по времени процедуры в виде набора конечных множеств в фазовом пространстве, аппроксимирующих сечения интегральных воронок соответствующих управляемых систем. Разрешающее управление для начальных точек из приближенно вычисленных множеств разрешимости задачи о сближении строится как кусочно-постоянное управление. В качестве иллюстрации эффективности созданных авторами схем рассматривается задача об управлении гироскопом с одной точкой опоры, совершающим прецессионное движение в поле гравитационного притяжения Земли.

На рис. 1 изображен гироскоп, который совершает прецессионное движение вокруг оси  $Oy$  инерциальной системы координат (ИСК). Показаны основные системы координат ( $Oxyz$  – ИСК;  $Ox_1y_1z_1$  – связанная с ротором гироскопа система координат) и углы Эйлера (угол прецессии, угол нутации, угол собственного поворота).

В качестве примера численного моделирования рассмотрена задача управления гироскопом на отрезке времени  $[0, 5]$  – задача перевода движения в момент  $T = 5$  в некоторую заданную точку шестимерного фазового пространства. На рис. 2 и 3 представлены проекции фазовой траектории на два из 20 трехмерных подпространств.

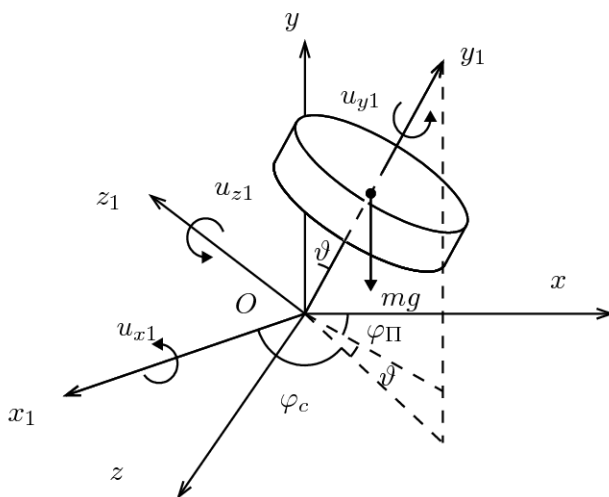


Рис. 1. Основные системы координат, параметры ориентации и действующие на гироскоп силы

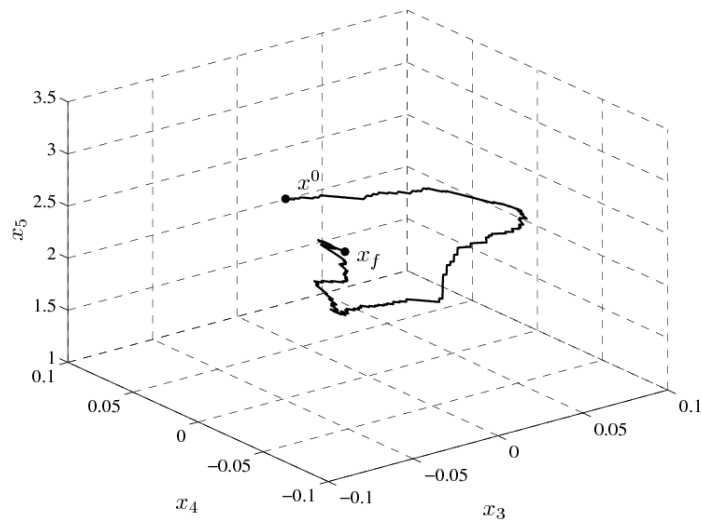


Рис. 2. Проекция фазовой траектории движения системы на подпространство переменных  $x_3, x_4, x_5$

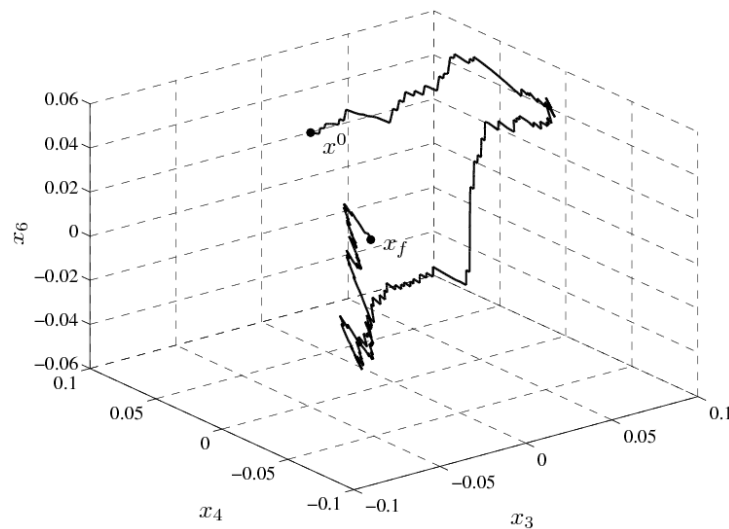


Рис. 3. Проекция фазовой траектории движения системы на подпространство переменных  $x_3, x_4, x_6$

2. «Узкие шейки» в задаче преследования двумя догоняющими одного убегающего. Рассматривалась модельная задача преследования двумя догоняющими объектами одного убегающего. Три инерционных объекта передвигаются по прямой. Управление каждого из объектов является скалярным, ограниченным по модулю. В назначенный заранее момент  $T_1$  замеряется расстояние между первым преследователем и убегающим, а в момент  $T_2$  – между вторым преследователем и убегающим. Преследователи действуют координированно, их цель – минимизация платы, представляющей минимум этих двух расстояний. Преследователей можно объединить в одного игрока, которого будем называть первым. Второго игрока отождествим с убегающим объектом, он максимизирует значение платы. Полученную задачу называем задачей преследования, поскольку её содержательный прикладной прообраз связан с задачей космического преследования, в которой момент  $T_1$  ( $T_2$ ) является моментом встречи первого (второго) преследователя с убегающим на номинальных траекториях.

С точки зрения теории дифференциальных игр описанная модельная задача интересна тем, что в ней множества уровня функции платы, а стало быть, и сечения по времени множеств уровня функции цены, не являются выпуклыми. Основное внимание было уделено поиску параметров, при которых возникают «узкие шейки» множеств разрешимости. Под узкими шейками понимается наличие промежутка или промежутков

времени, на которых  $t$ -сечения множества разрешимости близки к вырождению, т.е. к потере внутренности.

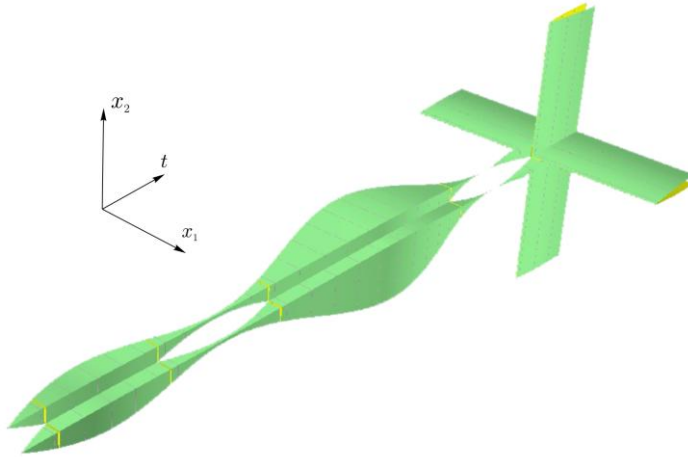


Рис. 4. Множество разрешимости с двумя интервалами узких шеек

Чтобы получить несколько узких шеек у множества разрешимости, были взяты варианты, когда динамика исполнительных органов имеет колебательный характер. Соответствующие точные данные были взяты из статей J. Shinar, T. Shima, V. Ya. Turetsky.

На рис. 4 приведен пример с двумя промежутками узких шеек. Наличие примеров с узкими шейками говорит о том, что численные построения множеств разрешимости должны выполняться при повышенных требованиях на точность вычислений. Построение процедур позиционного управления также требует аккуратности, особенно вблизи узких шеек.

Модельные примеры с узкими шейками ранее были известны авторам. Но это казалось некоторой математической экзотикой. Сейчас узкие шейки обнаружены в задачах, возникающих в инженерных постановках задач космического преследования. Мы рассматривали постановку в общем виде, который охватывает известные нам из литературы варианты описания динамики исполнительных органов.

#### Основные публикации по проекту

1. Ушаков В.Н., Лавров Н.Г., Ушаков А.В. Конструирование решений в задаче о сближении стационарной управляемой системы // Труды ИММ УрО РАН. 2014. Т. 20. № 4. (в печати)
2. Успенский А.А. Формулы исчисления негладких особенностей функции оптимального результата в задаче быстрого действия // Труды ИММ УрО РАН. 2014. Т. 20. № 3. С. 276 – 290.
3. Казаков А.Л., Лебедев П.Д. Построение наилучших круговых аппроксимаций множеств на плоскости и на сфере // XII Всероссийское совещание по проблемам управления. ВСПУ-2014. Москва, 16–19 июня 2014. С. 1575 –1586.
4. Ушаков В.Н., Успенский А.А., Лебедев П.Д. Построение решения игровой задачи о сближении с целью в классе множеств с ненулевым дефектом стабильности // XII Всероссийское совещание по проблемам управления. ВСПУ-2014. Москва, 16–19 июня 2014. С. 2099 –2108.
5. Ушаков В.Н., Матвийчук А.Р., Паршиков Г.В. Об одном методе решения задачи о сближении с компактным целевым множеством // XII Всероссийское совещание по проблемам управления. ВСПУ-2014. Москва, 16–19 июня 2014. С. 2096 –2098.
6. Лебедев П.Д., Казаков А.Л. Итерационные методы построения наилучших  $n$ -сетей в метрическом пространстве размерности два // VII Международный симпозиум «Обобщенные постановки и решения задач управления» (GSSCP-2014), Геленджик, 26–30 сентября 2014. С. 104–108.
7. Kumkov S.S., Patsko V.S. Phenomenon of narrow throats of level sets of value function in differential games / Contributions to game theory and management, vol. VII. Collected papers presented on the Seventh International Conference “Game Theory and

- Management*”, L.A. Petrosyan, N.A. Zenkevich (Eds.). SPb.: Graduate School of Management SPbSU. 2014. P. 159–180.
8. Kumkov S.S., Le Menec S., Patsko V.S. Level sets of the value function in differential games with two pursuers and one evader. Interval analysis interpretation // *Mathematics in Computer Sciences*. 2014. No.8. P. 443–454.
  9. Kumkov S.S., Le Menec S., Patsko V.S. Solvability sets in pursuit problem with two pursuers and one evader // *Preprints of the 19th IFAC World Congress, Cape Town, South Africa. August 24–29, 2014*. P. 1543–1549.
  10. Кумков С.С., Пацко В.С., Ле Менек С. Два слабых преследователя в игре против одного убегающего // *Автоматика и телемеханика*. 2014. № 10. С. 73–96.
  11. Кумков С.С., Ле Менек С., Пацко В.С. Множества разрешимости в задаче преследования с двумя догоняющими и одним убегающим // *Труды Института математики и механики*. 2014. Т. 20, № 3. С. 148–165.
  12. Овчинников М.М., Кумков С.И. Управление движением самолетов в двухвекторной схеме ожидания / *Современные проблемы математики и ее приложений: Труды 45-й Международной молодежной школы-конференции, посвященной 75-летию В.И.Бердышева*. Екатеринбург: ИММ УрО РАН, УрФУ. 2014. С. 205–207.
  13. Бедин Д. А. Оценивание векторного поля систематических ошибок нескольких РЛС по результатам траекторных наблюдений // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Матем. моделирование и программирование*. 2014. Т. 7, Вып. 1. 2014. С. 5–15.
  14. Бедин Д.А., Иванов А.Г., Федотов А.А. Геометрическое совмещение треков от нескольких РЛС, оценка систематических ошибок в замерах / *Сборник докладов XXI Санкт-Петербургской международной конференции по интегрированным навигационным системам (МКИНС2014)*. С.-Петербург, 26-28 мая 2014 г. С. 117–120.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-01-96022

## **МЕТОДЫ МАРШРУТИЗАЦИИ В НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧАХ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ: ПРОБЛЕМА СНИЖЕНИЯ ОБЛУЧАЕМОСТИ ПЕРСОНАЛА**

Ченцов А.Г., Бердышев Ю.И., Иванко Е.Е., Сесекин А.Н.,  
Ташлыков О.Л., Ченцов А.А. Ченцов П.А., Щеклеин С.Е.

*Институт математики и механики Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 16.  
E-mail: chentsov@imm.uran.ru*

В рамках проекта исследовались задачи, которые, с одной стороны, являются труднорешаемыми (в традиционном для современной математики толковании), а, с другой – ориентированные на применение в инженерной деятельности и содержащие по этой причине целый ряд усложняющих обстоятельств, связанных, в частности, с ограничениями различного характера. Так, в связи с проблемой снижения облучаемости персонала, известная инженерная задача о демонтаже энергоблока АЭС, выведенного из эксплуатации, характеризуется большим числом ограничений и, вместе с тем, достаточно сложными зависимостями, оценивающими перемещение между демонтируемыми источниками излучения и сами работы по демонтажу этих источников. Речь идет о зависимости упомянутых стоимостей от списка оставшихся на момент перемещения заданий. В свою очередь, этот список зависит от выбранного маршрута, который к тому же стеснен условиями предшествования, определяемыми соображениями технологического характера. Данное обстоятельство приводит к существенному

усложнению математической постановки, но, вместе с тем, порождает новое направление исследований (такая задача ранее не рассматривалась). Это направление последовательно развивается в рамках проекта. Математическим образом исследуемой прикладной задачи является постановка, оперирующая мегаполисами, маршрутами и трассами посещения данных мегаполисов, естественными ограничениями и функциями стоимости, используемыми для оценки качества маршрутов и трасс. Появление трасс, как элементов упомянутой постановки, связано с естественным желанием отразить многовариантность переходов от выполнения одного задания к выполнению другого (сами задания интерпретируются как посещение мегаполисов и выполнение при этом тех или иных работ); упомянутая многовариантность характерна для многих инженерных задач. Стоимости перемещений и (внутренних по смыслу) работ, связанных с мегаполисами, реализуются посредством вышеупомянутых функций и тем или иным способом агрегируются; наиболее часто данное агрегирование сводится к суммированию всех упомянутых стоимостей, что, в частности, естественно для вышеупомянутой задачи о демонтаже: полученные исполнителем дозы радиации накапливаются. В результате получается так называемый аддитивный критерий, оптимизация которого и составляет цель исследования, в процессе данной оптимизации следует соблюдать ограничения в виде условий предшествования на выбор маршрута и, возможно, каких-то ограничений на выбор трассы.

Получающаяся задача является исключительно сложной и на качественном, и на вычислительном уровне (прототип упомянутой постановки – известная задача коммивояжера – традиционно относится к числу труднорешаемых). Теоретические методы, развиваемые в рамках проекта, ориентированы прежде всего на получение новых (уже по самой постановке) результатов на качественном уровне. Полученные результаты исчерпывающим образом характеризуют структуру оптимальных решений посредством реализации нестандартной версии динамического программирования (ДП), схема реализации которой содержит целый ряд оригинальных моментов, включающих, в частности, построения, направленные на снижение сложности вычислений.

В то же время реальная размерность вышеупомянутой маршрутной задачи может быть достаточно высокой и недоступной для реализации ДП даже с применением мощных вычислительных систем. В этой связи для решения совокупной задачи за приемлемое время приходится ориентироваться на использование эффективных эвристических алгоритмов, что, как правило, сопровождается потерей качества. В исследованиях по проекту за истекший период был предложен и развит подход, в рамках которого воздействие ДП на эвристические решения локализуется посредством вставок ощутимой, но все же умеренной размерности. Сочетание двух упомянутых (противоположных на первый взгляд) тенденций удается осуществить за счет использования «в положительном направлении» условий предшествования. Такое использование осуществлялось в работах по данному проекту на протяжении ряда лет, прежде всего при построении самого вышеупомянутого варианта ДП, что потребовало построения специального расширения исходной задачи и (позднее) было учтено при построении экономической версии ДП, когда не предполагается построение всего массива значений функции Беллмана.

В истекшем году был сделан следующий шаг: при построении локальных улучшающих вставок предложена оригинальная алгебраическая схема, позволяющая локализовать нужный фрагмент условий предшествования и, после осуществления (локальной) оптимизации фрагмента решения в виде маршрут-трасса, трансформировать на локальном уровне маршрут (перестановку индексов) так, чтобы после «вклеивания» в глобальный маршрут исходные условия предшествования не были бы нарушены. Итак, указан реализуемый вариант влияния ДП на эвристические решения, обеспечивающий локальное улучшение неудачных фрагментов этих решений.

На этой основе были разработаны и реализованы итерационные методы многократного построения локальных беллмановских вставок. При этом построены как



детерминированные варианты итерационных процедур, так и варианты, в которых выбор локализации используемой вставки осуществляется на основе случайного механизма. Проведенный вычислительный эксперимент показал, что достигаемое улучшение качества в виде значений аддитивного критерия может достигать 10-12%. При построении алгоритмов использовались элементы распараллеливания вычислений, реализуемые на МВС и многопроцессорных ПЭВМ.

Во многих прикладных задачах получение оптимального решения в рамках некоей формальной модели является лишь первым этапом исследования. Различные теоретические предположения относительно исследуемого предмета приводят к различным математическим постановкам, а те, в свою очередь, к различным оптимальным решениям. В результате возникает задача формального сравнения <<качества>> полученных решений (а значит и стоящих за ними моделей и теорий). Аналогичная ситуация возникает и в более простом случае наличия нескольких оптимальных решений в рамках одной постановки задачи.

Результаты работ по оптимизации демонтажа радиоактивного оборудования и систем ОИАЭ представляют значимость для Свердловской области, т.к на ее территории сосредоточено значительное количество ОИАЭ, которые должны выводиться с эксплуатации (первая очередь Белоярской АЭС и другие объекты ядерного энергетического комплекса).

Одним из способов предпочтения некоторых из ряда равных или несравнимых в смысле целевой функции оптимальных решений является оценка их устойчивости. Предполагается, что оптимальные решения, обладающие большей структурной устойчивостью к возмущению множества начальных данных, в большей степени и с большей общностью отражают исследуемые закономерности. Классическим примером подобного использования структурной устойчивости является метод бутстреп-анализа, активно используемый биологами для постоптимального анализа таксономических и филогенетических деревьев. В ходе исследований был предложен в некотором смысле обратный к бутстреп-анализу подход: вместо сокращения используется расширение множества начальных данных исходной задачи за счет добавления новых (потенциальных, возможных) элементов. Данная работа продолжает цикл трудов коллектива, посвященных адаптивной устойчивости в задачах комбинаторной оптимизации (ЗКО).

#### *Основные публикации по проекту*

1. Ченцов, А.Г. Задача последовательного обхода мегаполисов с условиями предшествования / А.Г. Ченцов // Автоматика и телемеханика.- 2014.- № 4.- С. 170-190.
2. Ченцов, А.А. Динамическое программирование в задаче маршрутизации со сложной зависимостью стоимостей от списка заданий / А.А. Ченцов, А.Г. Ченцов // Изв. РАН. Теория и системы упр.- 2014.- № 2.- С.26-40.
3. Петунин, А.А. Локальные вставки на основе динамического программирования в задаче маршрутизации с ограничениями / А.А. Петунин, А.Г. Ченцов, П.А. Ченцов // Вестн. Удм. ун-та. Математика. Механика. Комп. науки.- 2014.- Вып.2.- С.56-75.- Библиогр.: 14 назв.
4. Ecological features of fast reactor nuclear power plants (NPPs) at all stages of their life cycle / O.Tashlykov, S.Sheklein, A.Sesekin, A.Chentsov [at al.] // Energy Production and Management in the 21st Century. Vol. 2. London : WIT Press, 2014. P.907-918. (WIT Transact. on Ecology and the Environment; vol. 190).
5. Route optimization in the removal of radiation hazards / A.N.Sesekin, O.L.Tashlykov, S.Y.Shcheklein, A.G.Chentsov // Energy Production and Management in the 21st Century. Vol. 2. Ashurst, Southampton : WIT Press, 2014. P.919-926. (WIT Transact. on Ecology and the Environment; vol. 190).

6. *Е.Е. Иванко. Адаптивная устойчивость в задачах комбинаторной оптимизации. Труды ИММ УрО РАН. Екатеринбург, 2014, Том 20, №1, С. 100-108.*
7. *E.E. Ivanko. Adaptive stability in graph placement problem. Proceedings of the 14th International Conference on Mathematical Methods in Science and Engineering (CMMSE-2014). Spain, Rota, 2014, vol. 3, p. 739-742.*
8. *E.E. Ivanko. On One Approach to TSP Structural Stability. Advances in Operations Research. Volume 2014, Article ID 397025, 8 pages, <http://www.hindawi.com/journals/aor/2014/397025/>*
9. *E. Ivanko. Optimization heuristic for identification keys. Abstracts of V International conference on optimization methods and applications (OPTIMA-2014). Montenegro, Petrovac, 2014, p. 97-98.*

**Раздел**  
**«ФИЗИКА**  
**И**  
**АСТРОНОМИЯ»**

Проект РФФИ – «Урал» № 13-02-96038

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Баранов Н.В., Волегов А.С., Губкин А.Ф., Плещев В.Г., Прошкин А.В.,  
Селезнева Н.В., Шерокалова Е.М., Шишкин Д.А.

*Институт физики металлов Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.  
E-mail: baranov@imp.uran.ru*

Проект направлен на выявление связи между электронным строением атомов 3d металлов, кристаллической структурой и магнитными свойствами халькогенидов переходных металлов на примере железосодержащих соединений типа  $Fe_xTiS_2$  и  $Fe_7X_8$  ( $X = Se, Te$ ), обладающих слоистой кристаллической типа NiAs. Основной задачей проекта является установление основных механизмов, ответственных за формирование высококоэрцитивного состояния в таких соединениях.

Известно, что сплавы на основе железа в кристаллическом, нанокристаллическом или аморфном состоянии находят широкое применение в качестве магнитомягких материалов, поскольку такие сплавы, как правило, обладают низкими значениями коэрцитивной силы. Большой магнитный гистерезис необходим для материалов, используемых в качестве постоянных магнитов, обеспечивающих сохранение метастабильного состояния с высокой намагниченностью. В настоящее время в качестве постоянных магнитов наибольшее распространение получили редкоземельные постоянные магниты, выдающиеся гистерезисные свойства которых обусловлены высокой магнитокристаллической анизотропией одноионной природы. Высокая анизотропия редкоземельных соединений обеспечивается взаимодействием анизотропной 4f-электронной оболочки редкоземельных ионов с кристаллическим полем. Однако, поскольку в последние годы произошло многократное повышение мировых цен на редкоземельные металлы, составляющие основу современных постоянных магнитов, то это привело к усилению внимания разработчиков к поиску новых составов сплавов и соединений, обладающих высокой магнитокристаллической анизотропией, но не содержащих редкоземельные металлы, а также к разработке новых технологий получения постоянных магнитов.

В соответствии с целями и задачами проекта за отчетный период синтезирована серия железосодержащих соединений  $(Fe_{1-x}Ti_x)_7S_8$  со слоистой структурой типа NiAs с концентрацией титана до  $x = 4$ , а также соединение на основе селенида  $Fe_4Ti_3Se_8$ , отработана методика и получены монокристаллы соединений типа  $Fe_xTiS_2$  с высокой концентрацией интеркалированных атомов Fe. Аттестации фазового состава и уточнение кристаллической структуры синтезированных соединений проводилось с помощью дифрактометра Bruker AXS D8 ADVANCE в  $CuK\alpha$  излучении. Для ряда соединений были выполнены эксперименты по дифракции нейтронов. Нейтронографические измерения проводились в Институте Пауля Шеррера (Швейцария) на дифрактометре высокого разрешения HRPT. Анализ дифракционных картин выполнялся методом полнопрофильного анализа с использованием программы FullProf. Для аттестации монокристаллических образцов использовался флуоресцентный анализ с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра Nanohunter, электронно-зондовый микроанализ (Рабочая станция Auriga CrossBeam, CarlZeiss) и дифракционный анализ (с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8,  $Cu K\alpha$ -излучение). Измерение температурных зависимостей электрического сопротивления выполнялось 4-х

контактным способом. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности образцов осуществлялись с помощью СКВИД-магнитометра MPMS (Quantum Design, USA) в температурном интервале 2–350 К при индукции магнитного поля до 7 Тл. Измерения намагниченности в области высоких температур (до 1000 К) проводились с помощью вибромагнитометра Lake Shore VSM 7407 (USA).

Для синтезированных образцов соединений  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_7\text{S}_8$  получены данные о кристаллохимических характеристиках и структурных параметрах в зависимости от состава. Проведены измерения магнитных свойств синтезированных соединений. Установлено, что все полученные соединения сохраняют слоистую структуру типа NiAs, однако рост концентрации титана до  $x = 1$  сопровождается переходом от исходной сверхструктуры 4С с учетверенным параметром  $c$  по сравнению с ячейкой NiAs к гексагональной сверхструктуре типа 3С, а соединения с содержанием титана  $x \geq 2$  обладают моноклинной сверхструктурой 2С. В исходном соединении  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  ферромагнитный порядок обусловлен антипараллельным упорядочением магнитных моментов атомов железа в соседних слоях и наличием вакансий в каждом втором слое, что и приводит к неполной компенсации магнитных моментов. Влияние замещения атомов железа титаном в системе  $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$  на поведение намагниченности показано на рис. 1. Установлено, что замещение железа титаном в системе  $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$  сопровождается монотонным снижением температуры магнитного упорядочения из-за уменьшения обменных взаимодействий между атомами железа, так как магнитный момент на атомах титана отсутствует или имеет низкое значение. Обнаружено, что в отличие от монотонного уменьшения температуры упорядочения результирующая намагниченность соединений  $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$  изменяется при замещении немонотонно. Сначала увеличение концентрации титана до  $x = 1 - 1,5$  приводит к уменьшению намагниченности, а дальнейшее замещение до  $x \geq 2$  сопровождается увеличением результирующей намагниченности до значений, почти в два раза превышающих намагниченность исходного незамещенного соединения  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ . Обнаружено, что соединение  $\text{Fe}_6\text{Ti}_1\text{S}_8$  проявляет антиферромагнитное поведение, а для образцов с  $x > 1.5$  наблюдаются полевые зависимости намагниченности, характерные для высокоанизотропных ферро- или ферримагнетиков.

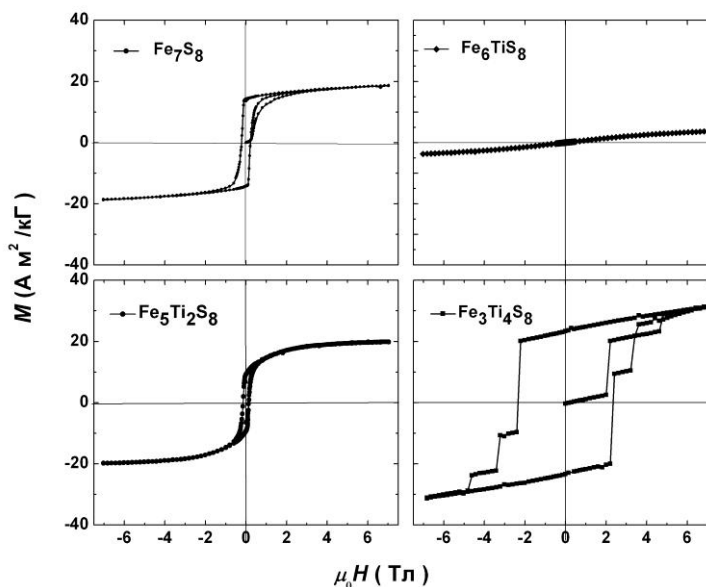


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при  $T = 2$  К на образцах  $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$  с различными концентрациями Ti.

Немонотонное изменение намагниченности в системе  $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$  и формирование антиферромагнитного состояния в  $\text{Fe}_6\text{Ti}_1\text{S}_8$  объясняется неравновероятным характером замещения в соседних катионных слоях, а именно, преимущественным замещением железа титаном в слоях без вакансий, что подтверждено предварительными данными нейтронографических исследований кристаллической структуры этих соединений.

Показано, что в соединениях  $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$  с содержанием титана  $y \geq 3$  коэрцитивная сила при низких температурах может достигать очень высоких значений ( $\mu_0 H_c$  до 2,4 Тл). Также большие значения коэрцитивной силы ( $\mu_0 H_c$  до 2 Тл) при низких температурах получены на селениде  $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{Se}_8$ . Большой магнитный гистерезис, наблюдаемый в соединениях  $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) при больших концентрациях титана, может являться результатом увеличения орбитального момента ионов железа при замещении, поскольку согласно имеющимся данным ненулевой орбитальный момент обнаружен даже в исходных незамещенных соединениях  $\text{Fe}_7\text{X}_8$ .

С целью получения информации о магнитокристаллической анизотропии была отработана методика и получены монокристаллические образцы слоистых соединений  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  с большой концентрацией интеркалированных атомов Fe. По результатам анализа обнаружено, что содержание железа в монокристаллах занижено ( $x \approx 0.44$ ) по сравнению с его концентрацией в исходном материале ( $\text{Fe}_{0.66}\text{TiS}_2$ ). На монокристаллах  $\text{Fe}_{0.44}\text{TiS}_2$  выполнены измерения и намагниченности вдоль разных кристаллографических направлений. На основании измерений намагниченности сделана оценка величины поля магнитокристаллической анизотропии в соединении  $\text{Fe}_{0.44}\text{TiS}_2$ . Полученное значение поля анизотропии  $\mu_0 H_a \sim 20$  Тл. является необычно высоким для соединений, магнетизм которых связан только с наличием атомов железа.

Большой магнитный гистерезис, обнаруженный в исследованных железосодержащих слоистых соединениях, может быть объяснен наличием высокой магнитокристаллической анизотропии, обусловленной взаимодействием незамороженного орбитального момента ионов железа с кристаллическим полем.

#### Основные публикации по проекту

1. N.V. Baranov, P. N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, A.S. Volegov, D.A. Shishkin *Crystal structure, phase transitions and magnetic properties of pyrrhotite-type compounds  $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$* , *Physica B: Condensed Matter*. – 2014. – Vol.449. – P.229–235.
2. N.V. Baranov, P. N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.S. Volegov, D.A. Shishkin, *Crystal structure and magnetic properties of  $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) compounds influenced by substitutions*, *Moscow International Symposium on Magnetism MISM2014. 29 June – 3 July 2014. Moscow. Book of abstracts*. P. 289.
3. N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.S. Volegov. *Chalcogenide compounds of the  $\text{Fe}_7\text{X}_8$  type: substitution effects on the crystal structure and properties* // *19<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, June 21-26, 2014, Genova, Italy. Abstract Book*. P. 188.
4. Н.В. Селезнева, П.Н.Г. Ибрахим, А.Ф. Губкин, А.С. Волегов, В.А.Казанцев *Влияние замещения и термообработки на структуру и свойства синтетического пирротина* // *VI Всероссийская молодежная научная конференция "Минералы: строение, свойства, методы исследования"*. 17 - 19 октября 2014 г. Екатеринбург. Тезисы докладов. С. 81-82

Проект РФФИ – «Урал» №13-02-96027

## ОДНОНАПРАВЛЕННАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В ПЛЁНОЧНЫХ ФЕРРО/ФЕРРИМАГНИТНЫХ СТРУКТУРАХ

Васьковский В.О., Аданаква О.А., Балымов К.Г., Кулеш Н.А., Свалов А.В.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д.19  
E-mail: Vladimir.Vaskovskiy@usu.ru

Явление однонаправленной магнитной анизотропии (обменного смещения) проявляется как сдвиг по оси поля петли гистерезиса магнитомягкого ферромагнитного элемента, входящего в состав слоистой обменносвязанной системы. Роль «закрепляющего» элемента в такой системе, как правило, выполняет антиферромагнитный слой. Альтернативой антиферромагнитным закрепляющим слоям являются слои, обладающие высокой коэрцитивной силой. К числу сред, потенциально пригодных для использования в составе плёночных систем с однонаправленной анизотропией, относятся аморфные плёнки на основе тяжёлых редкоземельных элементов с анизотропной электронной оболочкой, например, Tb-Co. Целью данного проекта является установление закономерностей формирования однонаправленной анизотропии и гистерезисных свойств в плёночных ферро/ферритмагнитных структурах типа  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Tb-Co}$ . В рамках отчётного периода основное внимание уделено исследованию влияния межслойного интерфейса на свойства слоя пермаллоя, находящегося в условиях магнитного смещения.

Эксперимент выполнен на образцах, полученных методом высокочастотного ионно-плазменного распыления в атмосфере аргона при давлении  $10^{-3}$  мм. рт. ст. Для распыления использовались однородные мишени ( $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ ,  $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ , Co, Ti) и мозаичная

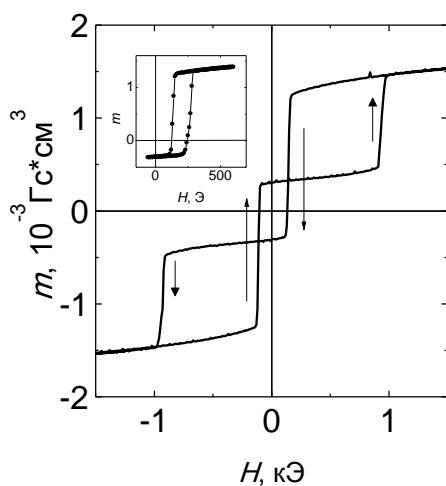


Рис. 1. Полная и частная (на вставке) петли гистерезиса плёнки  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Tb}_{30}\text{Co}_{70}$

мишень Tb-Co. Из этих мишеней на стеклянных подложках формировались многослойные плёночные структуры типа:  $\text{SiO}_2/\text{M}/\text{P}/\text{Tb-Co}/\text{Ti}$ , где M1 – магнитомягкий слой ( $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$  или Co) толщиной 50 нм, P – прослойка (Ti или Co) толщиной 0 -1,5 нм. Ферритмагнитный слой Tb-Co имел толщину 110 нм и содержал 25-30 ат.% Tb. При такой концентрации Tb в спонтанной намагниченности при комнатной температуре преобладала редкоземельная составляющая. Кроме того, этот слой обладал одноосной магнитной анизотропией, которая индуцировалась в плоскости слоя при осаждении его в однородном магнитном поле. Все плёночные структуры имели защитное покрытие в виде слоя Ti толщиной 15 нм. Согласно данным рентгеноструктурного анализа слой Tb-Co в многослойных образцах находился в аморфном состоянии, остальные слои имели нанокристаллическую структуру.

**Влияние прослойки Ti на магнитные и магниторезистивные свойства плёнок  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Tb-Co}$ .** Типичный вид полной петли гистерезиса плёнки  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Tb}_{30}\text{Co}_{70}$ , измеренной вдоль оси лёгкого намагничивания, показан на рис. 1. Она имеет ступенчатый вид, что говорит о послойном перемагничивании. На вставке представлена частная петля

гистерезиса, отражающая перемагничивание слоя пермаллоя. Видно, что она смещена по оси полей на величину поля обменной связи (поля однонаправленной анизотропии)  $H_e$ . Нами исследовано влияние толщины прослойки титана  $L_{Ti}$  на величину  $H_e$  и коэрцитивную силу  $H_c$  слоя пермаллоя, а также на анизотропию магнитосопротивления  $\Delta R/R$ . Соответствующие зависимости приведены на рис. 2,а. Немонотонный ход кривых  $H_e(L_{Ti})$  и  $H_c(L_{Ti})$  связывается с изменением локализации межслойного магнитного интерфейса при введении немагнитной прослойки, которое происходит из-за ослабления межслойной связи. Кроме того, ослабление обменного взаимодействия между слоями ведёт к уменьшению магнитной анизотропии слоя пермаллоя, что даёт рост магниторезистивного эффекта, величина которого определялась в фиксированном поле.

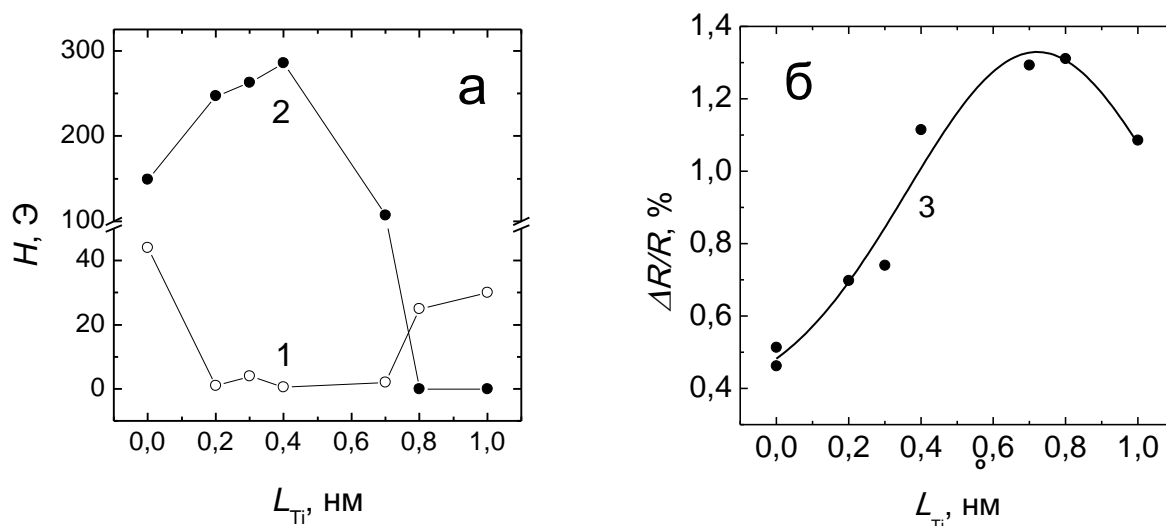


Рис. 2. Зависимости коэрцитивной силы (кривая 1), поля обменной связи (кривая 2) и анизотропии магнитосопротивления (кривая 3) слоя пермаллоя от толщины прослойки Ti в плёнках  $Fe_{20}Ni_{80}/Ti(L_{Ti})/Tb-Co$

**Влияние селективного отжига на магнитные и магниторезистивные свойства плёнок  $Fe_{20}Ni_{80}/Tb-Co$ .** Эффективным фактором воздействия на свойства многослойных плёнок является термообработка, которая, в частности, традиционно используется для увеличения магниторезистивного эффекта в плёнках пермаллоя. Однако в случае многослойных структур на основе аморфной системы Tb-Co отжиг может повлечь за собой деградацию свойств аморфного слоя. В связи с этим в данном исследовании слой пермаллоя отжигался селективно, то есть отдельно, до нанесения на него аморфного слоя. Продолжительность термообработки составляла 1 час. Влияние селективного отжига на гистерезисные свойства и магниторезистивный эффект отражает рис. 3. Видно, что отжиг уже на начальных стадиях, как и введение тонкой прослойки, вызывает резкое уменьшение коэрцитивной силы и некоторый рост  $H_e$ . Возможно, под действием термообработки пермаллоя происходит некоторая трансформация его поверхности, например, адсорбция остаточных газов. В результате, возникает ультратонкий немагнитный слой, играющий роль немагнитной прослойки в слоистой плёнке.



Рост величины  $\Delta R/R$  с увеличением температуры отжига  $T_{\text{отж}}$  не связан с изменением межслойного взаимодействия, а является следствием рекристаллизации пермаллоя.

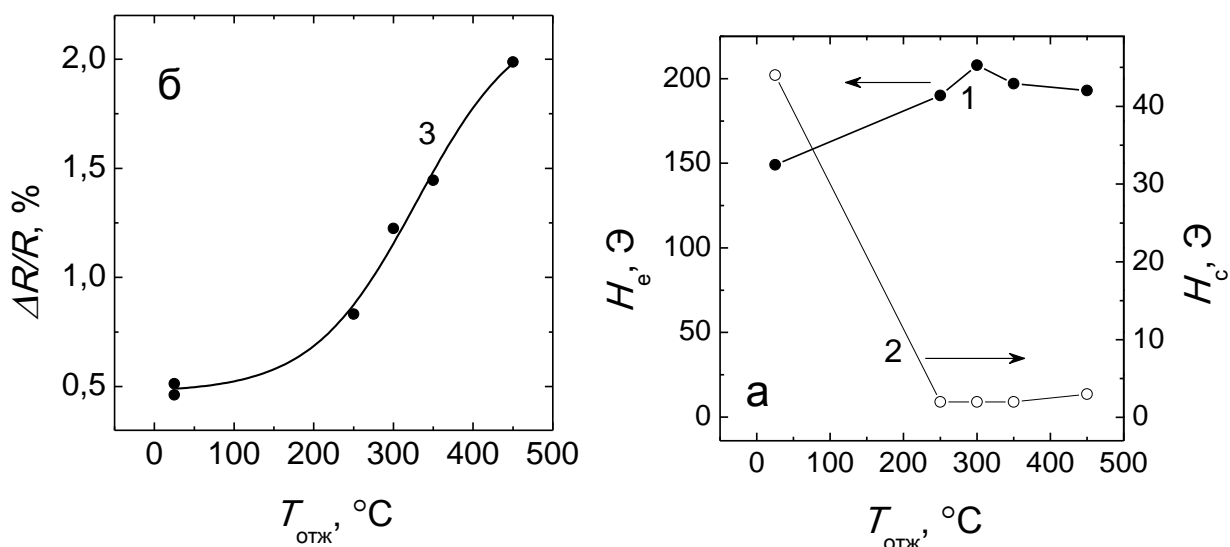


Рис. 3. Зависимости коэрцитивной силы (кривая 1), поля обменной связи (кривая 2) и анизотропии магнитосопротивления (кривая 3) слоя пермаллоя от толщины прослойки Ti в плёнках  $Fe_{20}Ni_{80}/Tb-Co$

**Испытание прототипов магниторезистивных сенсоров с внутренним магнитным смещением на основе плёнок  $Fe_{20}Ni_{80}/Tb-Co$ .** Проведённые исследования магнитных и магниторезистивных свойств плёнок  $Fe_{20}Ni_{80}/Tb-Co$  с однонаправленной анизотропией показали, что они могут рассматриваться в качестве магниточувствительных магниторезистивных сред с внутренним магнитным смещением. Эффективная реализация функциональных свойств таких сред может быть достигнута в плёночных элементах, выполненных по мостовой схеме, в которой плечи моста имеют форму наклонных меандров. Опытные образцы магниторезистивных чувствительных элементов были изготовлены на предприятии ОАО «НПО автоматики» методом оптической фотолитографии из плёнок  $Fe_{19}Ni_{81}(50 \text{ нм})/Tb_{31}Co_{69}(50 \text{ нм})/Ti(10 \text{ нм})$ , которые были осаждены на термоокисленные монокристаллические пластины Si диаметром 76 мм и подвергнуты селективному вакуумному отжигу слоя пермаллоя при температуре 400 °C в течение 1 часа.

Испытания показали полную работоспособность магниторезистивных преобразователей. В частности, их функция преобразования в диапазоне магнитных полей  $\pm 20$  Э оказалась практически безгистерезисна и линейна. Линейность зависимости выходного сигнала от напряжённости регистрируемого магнитного поля ощутимо нарушается только при  $H_m > 50$  Э, а заметный гистерезис возникает при  $H_m \sim 100$  Э. Однако чувствительность относительно невелика и составляет  $\sim 0,15$  мВ/(мА\*Э). Как положительные, так и отрицательные особенности сенсоров данного типа обусловлены большим полем магнитного смещения исходной плёночной структуры (более 100 Э). Важной задачей оптимизации свойств магниторезистивных сенсоров на основе плёнок  $Fe_{20}Ni_{80}/Tb-Co$  является снижение поля однонаправленной анизотропии при сохранении низкого гистерезиса.

## Основные публикации по проекту

1. Svalov A.V., Larranaga A., Kurlyandskaya G.V. *Effect of Ti seed and spacer layers on structure and magnetic properties of FeNi thin films and FeNi-based multilayers//Materials Science and Engineering B.* - 2014.-V.188.-P.102-105.
2. Kulesh N.A., Balymov K.G., Vas'kovskiy V.O., Svalov A.V., Sorokin A.N. *Anomalies in hysteresis properties of Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>/Tb-Co films with unidirectional anisotropy//Thin Solid Films.* -2014.- *Статья принята для опубликования.*
3. Kulesh N.A., Balymov K.G., Korotnev M.O., Vas'kovskiy V.O. *Influence of the interface quality on magnetic properties of Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>/Tb-Co films with unidirectional anisotropy//Acta Physica Polonica A.* -2014. - *Статья принята для опубликования.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-02-96021

### СОСТАВ, ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КАПСУЛИРОВАННЫХ В УГЛЕРОД НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛА

Галахов В.Р., Бызов И.В., Гижевский Б.А., Ермаков А.Е.,  
Месиков В.В., Номерованная Л.В., Овечкина Н.А.,  
Скориков Н.А., Шамин С.Н., Уймин М.А.

*Институт физики металлов Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.*

E-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

Наноконпозиты металл–углерод (капсулированные в углерод наночастицы магнитных металлов) Me@C имеют большие перспективы для использования в нанобиотехнологии — для ранней диагностики онкологических заболеваний, адресной доставки лекарств к пораженному органу и т.п. Другим возможным применением наноконпозитов металл–углерод является их участие в каталитических реакциях, в частности, в реакции превращения хлорбензола в бензол и циклогексан.

Наноконпозиты металл–углерод Fe@C и Ni@C получены бесконтактной левитационной плавкой металла в высокочастотном поле и последующим испарением расплавленного металла в потоке инертного газа, содержащего углеводороды. Качество углеродной оболочки зависит от режимов синтеза: концентрации углеводородов, скорости протекания синтеза, температуры капли взвешенного металла и пр. Применяемый способ синтеза обеспечивает достаточную устойчивость порошков по отношению к окислению. Оксиды металлов из наноконпозитов удаляли травлением образцов в кислоте HCl либо HF. Образец выделенной углеродной оболочки получен кипячением порошка наноконпозита Ni@C в азотной кислоте.

Рентгеновские абсорбционные и фотоэлектронные спектры наноконпозитов измерены на спектрометре Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II в Берлине. Абсорбционные спектры получены в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода фотоэлектронов при измерении тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов. Рентгеновские абсорбционные C 1s-спектры в объемно-чувствительном режиме полного выхода флуоресценции и резонансные флуоресцентные эмиссионные C K $\alpha$ -спектры измерены на линии I511-3 накопительного кольца MAX-lab-II (Лунд, Швеция). Экспериментальные данные подкреплены расчетами электронной структуры методом функционала плотности (DFT) и расчетами атомных мультиплетов.

Экспериментальные и теоретические результаты свидетельствуют о способности оболочки углерода наноконпозитов Fe@C и Ni@C к активации диссоциативной

адсорбции  $H_2$  из-за пространственных и структурных дефектов и наличия переходного металла в приповерхностном слое. Система Fe@C демонстрирует исключительные каталитические свойства в полугидрировании фенилацетилена к стирулу. Она обеспечивает избирательность стирула 86% в преобразовании 99% фенилацетилена (при 300°C).

Показано, что различия в связях углерод-металл для нанокompозитов Fe@C и Ni@C определяют различие в каталитическом поведении этих соединений. Ni@C обеспечивает высокую конверсию фенилацетилена (около 100%) и умеренную селективность стирула (~60%) в диапазоне температур 100–150 °C и низкую селективность стирула при более высоких температурах.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной, рентгеновской абсорбционной и резонансной эмиссионной спектроскопии установлено, что ядро в нанокompозитах Ni@C и Fe@C находится в металлическом состоянии, которое сохраняется в течение двух лет. С помощью рентгеновских фотоэлектронных  $C_{1s}$ -спектров установлено, что в композите Fe@C имеется примесь карбоната железа,

Продемонстрированы возможности метода резонансного рентгеновского неупругого рассеяния (*Resonant Inelastic X-ray Scattering* — RIXS) для анализа электронной структуры Fe@C. RIXS-спектры позволили воспроизвести дисперсионную зависимость энергии электро-

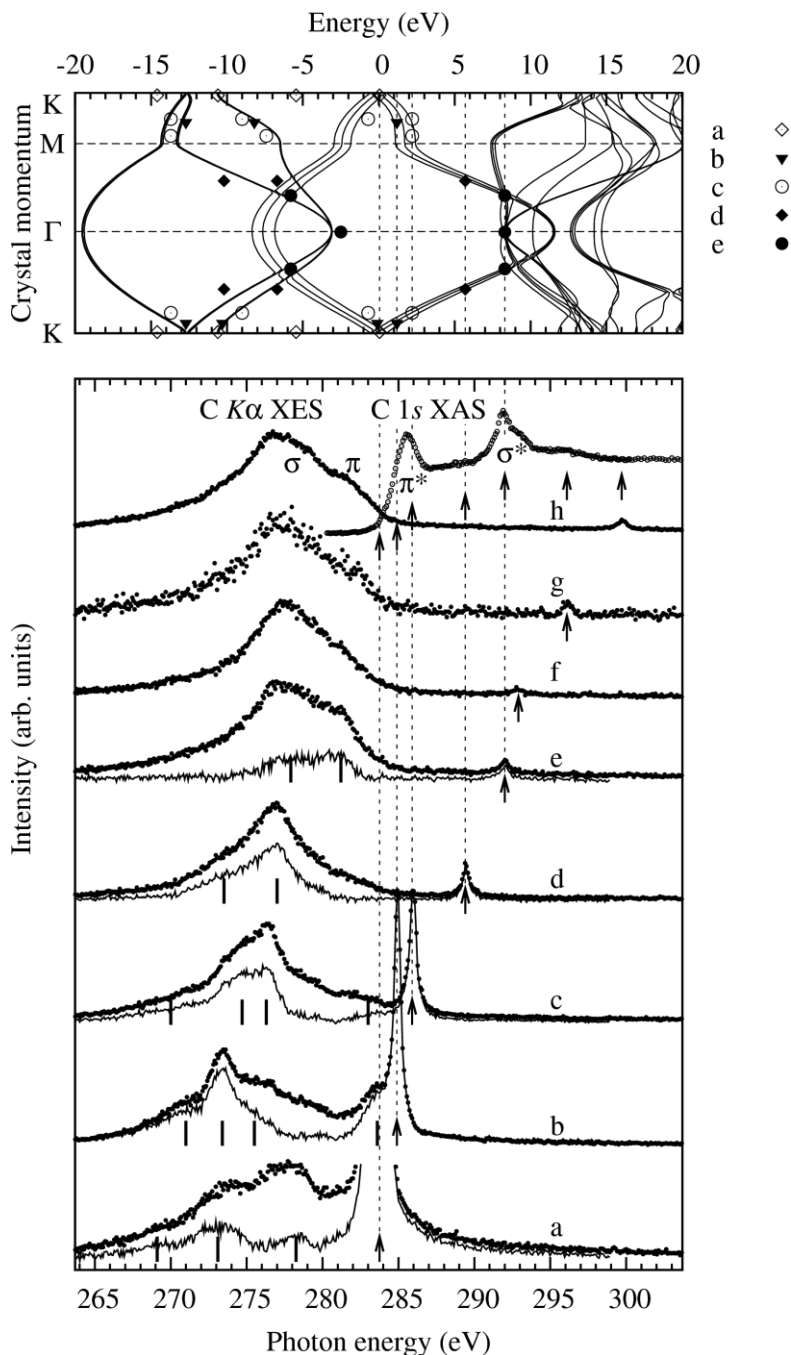


Рис. 1. RIXS-спектры нанокompозита Fe@C. Нижняя панель: рентгеновский  $C_{1s}$ -спектр поглощения (XAS) нанокompозита Fe@C, эмиссионные (XES)  $C_{K\alpha}$ -спектры Fe@C, измеренные при различных энергиях возбуждения (точки), и вклады когерентной составляющей в спектрах резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (сплошные линии). Стрелками отмечены энергии возбуждения, вертикальными линиями выделены особенности спектра, используемые для нанесения экспериментальных точек на рассчитанные дисперсионные кривые. Верхняя панель: вычисленные для трех слоев графена дисперсионные кривые  $E(k)$  с нанесенными на них экспериментальными точками.

нов от квазиимпульса  $E(\mathbf{k})$  для трех слоев графена, т.е. восстановить зонную структуру валентной полосы (см. рис. 1). Установлено, что топологические дефекты Стоуна–Уэлса проявляются как в спектре поглощения углерода, так и в рентгеновском эмиссионном спектре, возбужденном при энергии меньшей, чем энергия C 1s-края поглощения графена.

Измерены рентгеновские абсорбционные и фотоэлектронные спектры образца углеродной оболочки, выделенной из нанокompозита Ni@C кипячением в азотной кислоте. Экспериментальный Ni 2p-спектр поглощения выделенной углеродной оболочки хорошо совпадает с теоретическим спектром Ni<sup>2+</sup>-ионов в высокоспиновом состоянии, рассчитанным в предположении октаэдрической координации никеля ионами лиганда при параметре  $10Dq = 2,4$  эВ. Таким образом, следы никеля в образце выделенной углеродной оболочке соответствуют ионам никеля в состоянии окисления Ni<sup>2+</sup>, по-видимому, за счет формирования Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

С помощью рентгеновских фотоэлектронных и абсорбционных 1s-спектров углерода изучена электронная структура углеродных оболочек наночастиц композитов и выделенной углеродной оболочки, а также определены функциональные группы, присоединенные к углеродным оболочкам. Для анализа рентгеновских 1s-спектров поглощения углерода применен метод вторых производных (см. рис. 2). В частности, установлено, что низкоэнергетическая особенность  $a_1$  в C 1s-спектре нанокompозитов определяется дефектами Стоуна–Уэлса, а особенность  $a_2$  в спектре образца выделенной углеродной оболочки — гидрогенизацией атомов углерода. Показано, что в высокоориентированном пиролиитическом графите укладка графеновых плоскостей осуществляется по типу AA. На это указывает расщепление спектрального пика  $b$ , хорошо видимое в спектрах вторых производных. Для укладки по типу AB подобное расщепление отсутствует. В спектре углеродной оболочки расщепление пика  $b$  не может быть вызвано AA-укладкой, потому что образец выделенной углеродной оболочки — неупорядоченная система. Возможно, что эффект расщепления в последнем случае связан с гидрогенизацией части атомов углерода или/и с наличием атомных дефектов в образце «углерод–оболочка», что и приводит к изменению C 1s-энергии связи.

Наши измерения рентгеновских абсорбционных и фотоэлектронных C 1s-спектров позволили установить, что к углеродным оболочкам нанокompозитов присоединены углеводород, гидроксил, а также карбонильные, карбоксильные и эфирные группы. Следует

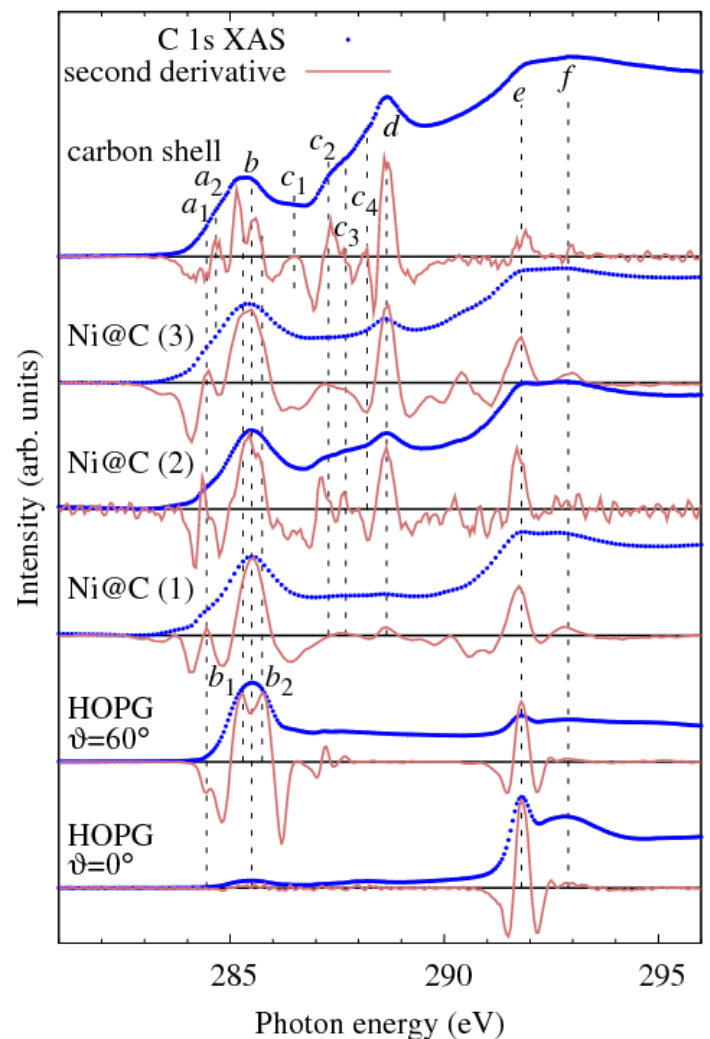


Рис. 2. Рентгеновские абсорбционные C 1s-спектры и их вторые производные (с противоположным знаком) высокоориентированного пиролиитического графита (HOPG), никель–углеродных наночастиц [Ni@C (1), Ni@C (2) и Ni@C (3)] и выделенной углеродной оболочки. Спектры HOPG измерены при двух углах между нормалью к поверхности и синхротронным пучком  $\theta$ .

отметить, что для определения функциональных групп разложение фотоэлектронных спектров менее чувствительно, чем использование вторых производных  $C 1s$ -спектров рентгеновского поглощения.

*Основные публикации по проекту*

1. A.V. Erokhin, E.S. Lokteva, A.Ye. Yermakov, D.W. Boukhvalov, K.I. Maslakov, E.V. Golubina, and M.A. Uimin. Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core-shell nanoparticles: about intrinsic activity of graphene-like carbon layer in  $H_2$  activation // *Carbon*, 2014. V. 74. P. 291–391.
2. В.Р. Галахов, С.Н. Шамин, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков и Д.В. Бухвалов. Рентгеновская спектроскопия капсулированных в углерод наночастиц железа // *Ж. структ. химии (в печати)*
3. V.R. Galakhov, S.N. Shamin, V.V. Mesilov, N.A. Ovechkina, M.A. Uimin, A.Ye. Yermakov, L.Schneider, K. Balinski, and B.V. Senkovskiy. X-ray absorption and photoelectron characterization of carbon shell extracted from Ni@C nanoparticles // *J. Phys. Chem. C (accepted for publication)*
4. V.R. Galakhov, S.N. Shamin, E.M. Mironova, M.A. Uimin, A.Ye. Yermakov, and D.W. Boukhvalov. RIXS spectra and band mapping for graphene-like carbon shells of carbon-encapsulated Fe@C nanoparticles // *MAX-LAB Activity Report 2012. Lund, 2013, <https://www.maxlab.lu.se/node/1693>*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-02-96043

**МАЛОДЕФЕКТНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО СИНТЕЗА**

Иванов М.Г., Заяц С.В., Крутикова И.В., Медведев А.И.,  
Мурзакаев А.М. Саматов О.М.

*Институт электрофизики Уральского отделения РАН  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106.  
E-mail: max@ier.uran.ru*

Одной из очень важных целей создания современных сцинтилляционных материалов является снижение дозы рентгеновского излучения, получаемой пациентами при рентгеновской томографии. Основные усилия исследователей направлены на разработку новых сцинтилляторов с высокой эффективностью высвечивания и коротким временем послесвечения. С другой стороны, получаемая доза может быть значительно снижена при использовании импульсных рентгеновских источников, когда пациент облучается очень коротким (~10 нс) импульсом, а детектор регистрирует длительное (десятки и сотни микросекунд) послесвечение сцинтиллятора с высоким интегральным КПД. Вплоть до настоящего времени такой подход не получил широкого распространения, так как он требует не только довольно специфический импульсный рентгеновский генератор, но и сцинтилляционный материал с высокой эффективностью сцинтилляции и длительным временем послесвечения. В Институте электрофизики УрО РАН разработаны и выпускаются мелкой серией уникальные компактные импульсные источники рентгеновского излучения. Особенности и преимущества создаваемых систем обусловлены: использованием в высоковольтном генераторе полностью твердотельной системы коммутации, что гарантирует высокую стабильность характеристик; созданием конструкции импульсной рентгеновской трубки, позволяющей генерировать излучение с килгерцовой частотой следования импульсов. Разработанные аппараты позволяют

снимать динамические процессы в режиме телевизионной развертки, что ранее для импульсных аппаратов было недостижимым результатом. Созданная техника обладает минимальными габаритами и весом. Создан самый легкий в мире палатный рентгеновский аппарат АРДП-01 РИНМЕС со следующими характеристиками: импульсное напряжение 110 кВ, ток 450 А, энергия фотонов 51 кэВ, длительность импульса по полувысоте 12 нс, частота повторения импульсов до 1 кГц [1]. На этом аппарате с пленочной системой регистрации получено снижение дозы облучения больного в 20 раз. Однако до настоящего времени для этих аппаратов не разработаны эффективные сцинтилляционные экраны, позволяющие получать цифровое изображение.

Потребность в новых крупногабаритных дешевых сцинтилляционных материалах пробудила интерес к разработке оптически прозрачных керамических сцинтилляторов как альтернативе монокристаллам. Сцинтилляционные керамики свободны от сегрегации примесей, которая присуща монокристаллам, и могут содержать высокую концентрацию активирующего элемента, могут быть изготовлены по заданной форме, необходимой для конечного прибора, с размерами недостижимыми для монокристаллических материалов. Создание прозрачных керамик (ИАГ и кубических редкоземельных оксидов) явилось, вероятно, за последнее время одним из наиболее важных достижений в области разработки оптических материалов. Эти материалы, допированные редкоземельными ионами, имеют сопоставимые, а иногда и лучшие характеристики, чем монокристаллы [2] и, по всей видимости, заменят их во многих лазерных средах. Что касается сцинтилляционных керамик, то они оказываются даже более требовательными к структурному совершенству материала, чем лазерные керамики. В керамике всегда существуют дефекты на межкристаллитных границах, служащие ловушками энергии, что приводит к снижению доли быстрой компоненты люминесценции по сравнению с монокристаллом. Снижение размеров кристаллитов в керамике ведет к увеличению доли материала, приходящейся на межкристаллитные границы. При этом повышение концентрации дефектов до 500 ppm может полностью подавить быструю составляющую люминесценции. Для создания следующего поколения керамических сцинтилляторов высокого разрешения требуются материалы с меньшим размером кристаллитов, чем достигается в настоящее время [3]. Поэтому, существует насущная потребность в разработке как нанокристаллических сцинтилляционных керамик, так и наноразмерных частиц, из которых такие керамики могут быть получены. Использование наноразмерных частиц может не только понизить температуру спекания, но и снизить оптические потери в керамике [4]. Существующие в настоящее время методы синтеза материалов с относительно низкой концентрацией дефектов позволяют получать микронные и субмикронные частицы, но для получения наноразмерных частиц, необходимых для наноструктурных керамик требуется разработка новых методов синтеза.

Целью настоящего проекта является исследование механизмов формирования структуры наночастиц в условиях быстропротекающего процесса испарения – конденсации материала, влияния метастабильной структуры на сцинтилляционные характеристики наночастиц, полученных методом лазерного синтеза.

Для получения слабоагломерированных нанопорошков чистых материалов с узкой функцией распределения частиц по размерам (необходимых для производства наноструктурированных керамических сцинтилляторов) использован метод лазерного синтеза, т.е. испарение вещества лазерным излучением с последующим формированием наночастиц в потоке буферного газа. Коллектив авторов на протяжении последних 15 лет проводит экспериментальные и теоретические исследования по лазерному синтезу нанопорошков различных материалов. Нами предложено использовать излучение волоконного иттербиевого лазера для получения наночастиц с высокой производительностью и низкими энергозатратами. Разработанный метод позволяет получать сферические слабоагломерированные наночастицы ( $d=15-20$  нм) с узким диапазоном дисперсии по размерам. Изучение структуры наночастиц велось с

применением рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, электронной микроскопии высокого разрешения. Сцинтилляционные характеристики наночастиц исследованы с помощью импульсного катодолуминесцентного анализатора и наносекундного рентгеновского аппарата АРДП-01 РИНМЕС.

В ходе 2 этапа проекта проведены эксперименты по получению нанопорошков оксидов иттрия, алюминия и  $\text{Yb}^{3+}:(\text{La}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$ , а также высокопрозрачных керамик ИАГ и  $\text{Yb}^{3+}:(\text{La}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$ . Исследованы сцинтилляционные свойства нанопорошков и керамик  $\text{Yb}_{0,11}\text{La}_{0,23}\text{Y}_{1,66}\text{O}_3$ :

1. Керамики иттрий-алюминиевого граната и легированные ионами иттербия оксида иттрия-лантана с оптическим пропусканием в видимой области более 80% получены методом твердофазного синтеза с использованием неагломерированных нанопорошков оксидов иттрия (с лантаном) и алюминия. Нанопорошки оксида иттрия были получены методом лазерного испарения и химического осаждения в растворах мочевины, а также путем помола выбранного из образцов многих производителей коммерческого оксида иттрия с использованием специально сконструированного для высокоэнергетического помола лабораторного атритора со скоростью вращения мешалки до 1500 об/мин. Для синтеза керамики ИАГ был использован коммерческий  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Все нанопорошки после обработки имели размер неагломерированных частиц порядка сотни нанометров. Спекание в вакуумной печи при 1615-1750 °С полученных из этих нанопорошков компактов дало высокопрозрачные образцы керамики. Полученная ИАГ керамика является перспективной матрицей для сцинтилляторов  $\text{Ce}:\text{YAG}$  и  $\text{Pr}:\text{YAG}$ .

2. Показано, что высокопрозрачная керамика  $\text{Yb}_{0,11}\text{La}_{0,23}\text{Y}_{1,66}\text{O}_3$  демонстрирует широкую полосу люминесценции в диапазоне 400-600 нм при возбуждении в УФ области. Под действием пучка электронов короткой длительности эффективность сцинтилляции керамики оказалась сопоставима с ВГО монокристаллом. В кинетике затухания люминесценции доминирует микросекундная компонента, но есть небольшой вклад быстрой компоненты наносекундной длительности. Полученные материалы могут быть использованы в качестве сцинтилляторов для создания рентгеновских аппаратов нового поколения.

[1] Kuznetsov V.L., Mazarova I.E. Pulse nanosecond X-ray unit “Yasen 01”. Medical business, No9 (209) 2011, p. 84-85

[2] H. Yagi, T. Yanagitani, K. Takaichi, K. Ueda, A.A. Kaminskii], Characterizations and laser performances of highly transparent  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  laser ceramics, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1258-1262

[3] B. Allieri, S. Peruzzi, L. Antonini, A. Speghini, et al. *J. Alloys Compd.* 341 (2002) 79-81

[4] M. Zawadzki, J. Wrzyszczyk, W. Streck et al. *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 279-282

#### Основные публикации по проекту

1. *Highly transparent ytterbium doped yttrium lanthanum oxide ceramics* / M. Ivanov, Yu. Kopylov, V. Kravchenko, Jiang Li, A. Medvedev, Yubai Pan // *J. of Rare Earths*, Vol. 32, No. 3, Mar. 2014, p. 244-248. DOI: 10.1016/S1002-0721(14)60060-0
2. *Effects of ball milling time on microstructure evolution and optical transparency of Nd:YAG ceramics* / Jun Liu, Li Lin, Jiang Li, Jing Liu, Yong Yuan, Maxim Ivanov, Min Chen, Binglong Liu, Lin Ge, Tengfei Xie, Huamin Kou, Yun Shi, Yubai Pan, Jingkun Guo // *Ceramics International*, Volume 40, Issue 7, Part A (2014) 9841–9851. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.076>. Impact Factor: 2.086
3. *Solid-state reactive sintering of Nd:YAG transparent ceramics: the effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powders pretreatment* / Binglong Liu, Jiang Li, Maxim Ivanov, Wenbin Liu, Jing Liu, Tengfei Xie, Shangjun Zhuo, Yubai Pan, Jingkun Guo // *Optical materials*, Volume 36, Issue 9 (2014) 1591–1597. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2014.04.038> Impact Factor: 2.075

4. Лазерная керамика ИАГ и  $Y_2O_3$  из неагломерированных наноразмерных порошков / М.Г. Иванов, Ю.Л. Копылов, В.Б. Кравченко, К.В. Лопухин, В.В. Шемет // Неорганические материалы, 2014, том 50, № 9, с.1028-1036. DOI: 10.7868/S0002337X14090048
5. Solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics for optical applications / Qiang Liu, Jing Liu, Jiang Li, Maxim Ivanov, Anatoliy Medvedev, Yanping Zeng, Guoxi Jin, Xuwei Ba, Wenbin Liu, Benxue Jiang, Yubai Pan, Jingkun Guo // J. Alloy Compd, 616 (2014) 81–88. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.013> Impact Factor: 2.726
6. The influence of doping concentration on microstructure evolution and sintering kinetics of Er:YAG optical ceramics / Jing Liu, Qiang Liu, Jiang Li, Xuwei Ba, Yong Yuan, Li Lin, Maxim Ivanov, Min Chen, Wenbin Liu, Huamin Kou, Yun Shi, Haohong Chen, Yubai Pan, Xiaonong Cheng, Jingkun Guo // Optical materials, 2014, (in press), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2014.08.016>.
7. Физико-химические свойства нанопорошков  $Al_2O_3$  и  $Y_2O_3$ , полученных методом лазерного синтеза, и их водных дисперсий / И. С. Пузырев, М. Г. Иванов, И. В. Крутикова // Известия АН. Серия химическая, 2014, №7, стр.1504-1510, ISSN 0002-3353.
8.  $Eu^{3+}$  doped yttrium oxide nanoluminophores from laser synthesis / M.G. Ivanov, U. Kynast, M. Leznina // 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), 13-18 July 2014, Wroclaw, Poland, Book of abstracts, O-104.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-02-96046

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ОБЪЕМА И ПОВЕРХНОСТИ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СОСТОЯНИЙ ТРЕХМЕРНЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ

Кузнецова Т.В., Гребенников В.И., Дружинин А.В., Лукоянов А.В.,  
Марченков В.В., Поносов Ю.С., Радзивончик Д.И., Якушев М.В.

Институт физики металлов Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.  
E-mail: kuznetsova@ifmlrs.uran.ru

*Цель проекта.* Основная задача проекта заключается в комплексном исследовании атомной, электронной структуры, динамики решетки и ее изменений при высоких давлениях монокристаллов трехмерных топологических изоляторов (ТИ) с разным типом проводимости  $p$ - $Bi_2Te_3$ ,  $n$ - $Bi_2Te_3$ ,  $p$ - $n$  переход  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$ ,  $BiSbTe_2S$ ,  $M=S, Se$ , а также соединений с гигантским Рашба расщеплением  $BiTeX$  ( $X=I, Cl, Br$ ). Предлагается изучить влияние легирования объема и поверхности ТИ магнитными атомами (Mn, Fe, Co, Ni) и щелочными (Cs) на свойства поверхностных электронных состояний, определить изменение эффективной массы электрона, исследовать взаимодействие электроотрицательных и электроположительных адсорбатов с поверхностями ТИ с целью контролируемого изменения расположения уровня Ферми, изучить влияние магнитных полей на физические свойства ТИ, выяснить особенности локализации Дираковского состояния в данных соединениях.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Особенность данной работы – это применение комплексного подхода, включающего экспериментальные исследования электронной структуры, физических свойств, их



последующий теоретический анализ, который позволит существенно приблизиться к пониманию природы электронных поверхностных состояний, электронного транспорта, оптических свойств ТИ. Перечислим основные методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта, а также проиллюстрируем рисунками, полученные результаты. Фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES) и сканирующая туннельная микроскопия (STM) поверхности BiTeI с Рашба расщеплением. Большая часть нашей работы посвящена исследованиям, выполненным с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением и сканирующей туннельной микроскопии, которые использовались для изучения топографии поверхности BiTeI до и после допирования. Необходимо отметить, что топологические свойства исследуемых материалов могут устойчиво сохраняться вплоть до высоких температур, а это означает богатый потенциал для применения в самых разнообразных практических приложениях. В частности, сильная корреляция между направлением движения и спином носителей (Рашба расщепление) в веществах без пространственной инверсии может быть использована для создания устройств спинтроники. В работе изучалась электронная и атомная структура поверхности узкозонного полупроводника BiTeI с большим SO расщеплением до и после допирования цезием, которая сильно зависит от терминции поверхности. Показано сосуществование двух окончаний Te и I одновременно. Впервые, тонкие пленки топологического изолятора  $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$  с низким уровнем легирования, исследовались методами оптической спектроскопии – магнитопропускание и магнитоотражение в среднем (MIR) и дальнем (FIR) инфракрасном диапазоне в магнитных полях до 11Т при 4К. Для топологического изолятора  $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$  обнаружено в магнитном поле ярко-выраженное Зеемановское расщепление края поглощения, где величина  $g$  очень большая и связана со спин - поляризованными электронами поверхностных состояний ТИ. Особое внимание мы уделили изучению спектров пропускания в средней и дальней ИК областях в зависимости от величины магнитного поля. Исследование оптических свойств монокристаллов BiTeI показало, что электронные возбуждения, связаны с переходами между расщепленными состояниями.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* 1. Для выяснения особенностей локализации Дираковского состояния в  $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$  и спин-орбитального расщепления в BiTeI, проведено исследование взаимодействия электроотрицательных (кислород) и электроположительных адсорбатов (цезий) с поверхностями с целью контролируемого изменения расположения уровня Ферми. С помощью сканирующей туннельной спектроскопии обнаружены два типа окончаний (терминаций) на поверхности: йод и теллур. На каждом типе поверхности обнаружено по четыре типа дефектов (рис.1). Показано, что группа атомов принадлежит к тому или другому типу терминции поверхности, что только поверхность с атомами йода может быть изменена остаточными газами или испарением Cs.

2. Методом эллипсометрии исследована дисперсия компонент диэлектрической проницаемости. Найден ряд низкоэнергетических межзонных переходов между расщепленными ветвями Рашба в области спектра 0.13-0.6 eV. Выполнена оценка плазменной частоты носителей заряда, равная 0.13 eV и оптической щели, 0.33 eV.

3. Методами оптической спектроскопии – магнитопропускание и магнитоотражение в среднем (MIR) и дальнем (FIR) инфракрасном диапазоне в сильных магнитных полях до 11Т при 4К, выполнено исследование тонких пленок  $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$  с низким уровнем легирования. Впервые для  $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$  обнаружено в магнитном поле ярко-выраженное Зеемановское расщепление края поглощения с  $g \approx 16$ , где величина  $g$  связана со спин-поляризованными электронами поверхностных состояний ТИ. В MIR и FIR диапазонах видны ярко-выраженные осцилляции Фабри-Перо. Изучен эффект подавления осцилляций Фабри-Перо в магнитном поле (рис. 2). Выполнены модельные расчеты.

4. Для получения информации о носителях тока, характере электронного рассеяния выполнены измерения для соединения BiTeI температурной зависимости электросопротивления, магнитосопротивления, намагниченности и эффекта Холла в сильных магнитных полях. Установлено, что монокристалл BiTeI характеризуется «электрической чистотой» RRR около 1.83 и имеет «металлический» тип проводимости. Основными носителями являются носители n-типа с концентрацией около  $n \approx 4.8 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>3</sup> при T=4.2 К.

5. Выполнены экспериментальные исследования монокристаллов Bi<sub>1.1</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S, BiTeI методами ультрафиолетовой фотоэмиссии с угловым разрешением, сканирующей туннельной микроскопии. На основании комплекса экспериментальных исследований и расчетов электронной структуры установлены основные закономерности изменения электронной структуры при изменении концентрации и типа легирования объема и поверхности ТИ щелочными (Cs) атомами, изучено влияние окислирования на поверхностные состояния. Измерены фотоэмиссионные спектры с угловым разрешением вышеуказанных монокристаллов. Определены законы дисперсии энергетических зон  $E(k)$ .

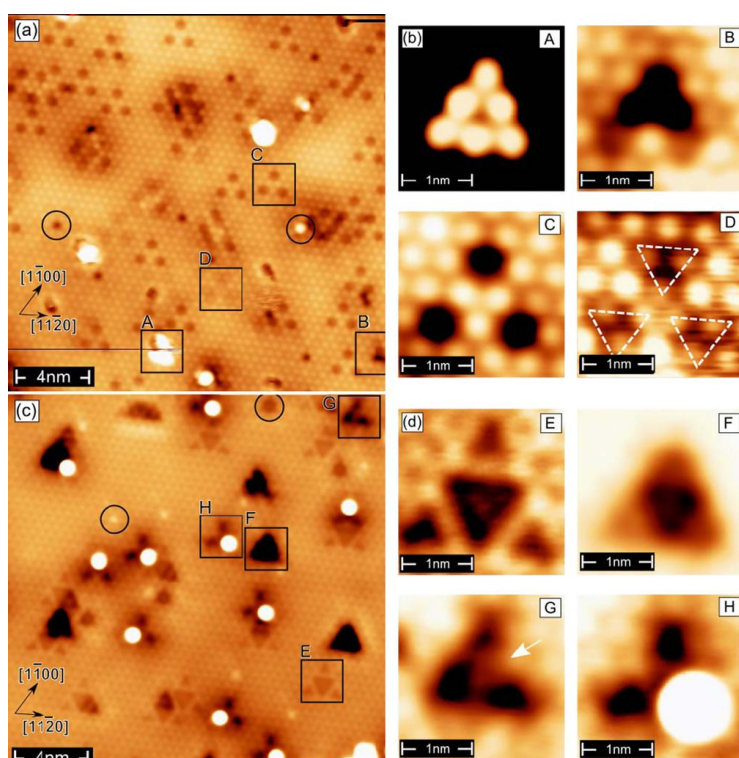


Рис.1 (a) СТМ-картина 20x20 нм I – терминации при T=5K; (b) показаны четыре типа дефектов, обозначенные как A, B, C и D, которые наблюдаются на поверхности I; (c) СТМ-картина 20x20 нм, Te – терминация; (d) четыре типа дефектов, обозначенные как E, F, G и H, которые могут наблюдаться на поверхности Te

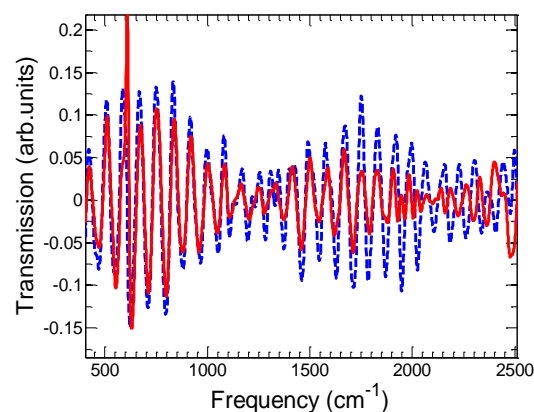


Рис.2 Нормированные осцилляции Фабри-Перо в спектре пропускания MIR Bi<sub>1.1</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S в поле 0T (синий пунктир) и 11T (красная сплошная линия)

6. Методом рамановской спектроскопии исследованы поляризационные зависимости колебательных возбуждений BiTeI и BiTeCl при возбуждении на 532 нм и на 633 нм методом рамановской спектроскопии. Обнаружено, что расщепление частот продольного (LO) и поперечного (TO) оптических фононов отсутствует. В обоих соединениях определены три активные моды.

*Практическая значимость полученных результатов.* Работа выполнена в соответствии с Приоритетным направлением развития науки и техники Свердловской области «Новые материалы и технологии». Результаты, полученные в ходе выполнения

исследований, помогут установить основные закономерности изменения электронной структуры при изменении концентрации и типа легирования объема и поверхности, которые будут полезными для создания эффективных способов управления проводящими свойствами топологических изоляторов и соединений с сильным спин-орбитальным взаимодействием. Для эффективного использования в практических приложениях необходимо дальнейшее детальное исследование их физических свойств, в частности электронных характеристик поверхностных состояний.

*Основные публикации по проекту*

1. Yu. S. Ponosov, T. V. Kuznetsova, O. E. Tereshchenko, K. A. Kokh, E. V. Chulkov. *Dynamics of the BiTeI Lattice at High Pressures. JETP Letters*, v. 98, No 9, pp. 557-561, 2013.
2. S. Fiedler, L. El-Kareh, S.V. Ereemeev, O.E. Tereshchenko, C. Seibel, P. Lutz, K.A. Kokh, E.V. Chulkov, T.V. Kuznetsova, V.I. Grebennikov, H. Bentmann, M. Bode and F. Reinert. *Defect and structural imperfection effects on the electronic properties of BiTeI surfaces. New Journal of Physics* 16, 075013 (2014)
3. А.А. Махнев, Л.В. Номерованная, Т.В. Кузнецова, О.Е. Терещенко, К.А. Кох. *Оптические свойства полупроводника BiTeI с сильным спин-орбитальным взаимодействием, ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ*, т. 117, № 5, с. 789–793 (2014)

Проект РФФИ – «Урал» № 13-02-96022 p\_урал\_a

## **МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ОБЛАСТИ МАГНИТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ**

Мушников Н.В., Герасимов Е.Г., Терентьев П.Б., Гавико В.С.,  
 Сташкова Л.А., Сериков В.В., Вершинин А.В., Прошкин А.В.,  
 Подгорных С.М., Протасов А.В.

*Институт физики металлов Уральского отделения РАН  
 620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.  
 E-mail: mushnikov@imp.uran.ru*

Целью проекта является поиск новых многокомпонентных соединений с большим магнетокалорическим эффектом для их применения в качестве рабочего тела магнитных рефрижераторов. В качестве объектов исследования выбраны сплавы и соединения, в которых имеются магнитные фазовые переходы «порядок-беспорядок» или «порядок-порядок», и параметр порядка либо сам порядок резко изменяются при фазовом переходе. В рамках проекта проводится изучение магнитных, структурных и тепловых свойств новых соединений, природы фазовых переходов в них, а также зависимости величины магнетокалорического эффекта от рода магнитного фазового перехода и величины спонтанной магнитострикции соединения.

В соответствии с поставленной в проекте целью, в 2014 году синтезированы новые нестехиометрические сплавы  $\text{ErCo}_2\text{Mn}_x$ ,  $(\text{CoMn})_{1-x}\text{Ge}$ , сплавы замещения  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{12-x})_{13}$ ,  $\text{Lu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{17}$  и интерметаллические соединения  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ ,  $\text{Tb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$  и  $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$  с различными значениями  $x$ . Изучена роль магнитной предыстории в формировании магнитотепловых свойств интерметаллидов и сверхпроводников. Для широкого ряда составов проведены рентгеноструктурные и металлографические исследования, измерения магнитных и магнитотепловых свойств, мессбауэровская спектроскопия. На основе анализа полученных данных построены

магнитные фазовые диаграммы и определены составы, представляющие наибольший интерес для дальнейших исследований и последующих практических приложений.

Для наиболее подходящих для магнетокалорических приложений составов и соединений были проведены оценки магнетокалорического эффекта с использованием результатов измерений магнитных свойств и термодинамических соотношений Максвелла

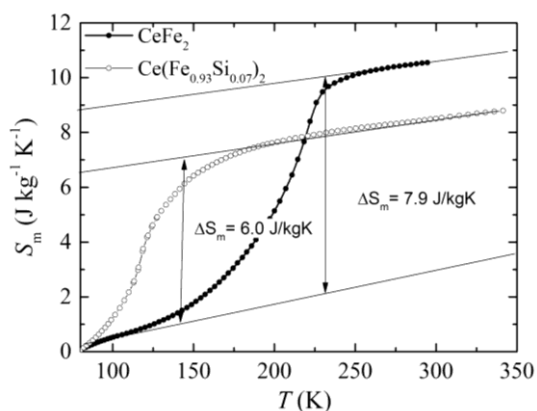


Рис.1. Температурные зависимости магнитного вклада в энтропию соединений  $CeFe_2$  (●) и  $Ce(Fe_{0.93}Si_{0.07})_2$  (○). Вертикальными стрелками показано изменение энтропии при фазовых магнитных переходах.

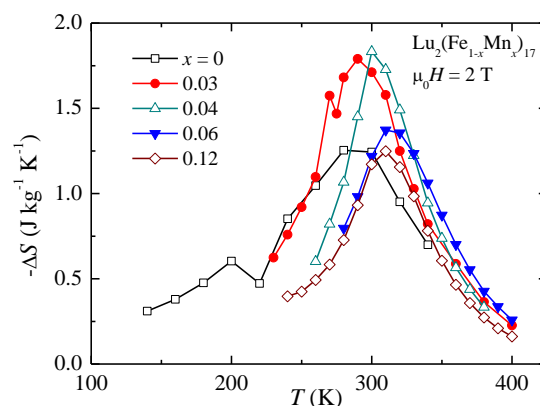


Рис.2. Температурные зависимости изотермического изменения энтропии при изменении магнитного поля 0-2 Тл для соединений  $Lu_2(Fe_{1-x}Mn_x)_{17}$  с разными  $x$ .

и Клаузиса-Клайперона. В частности, было показано, что максимальная величина магнетокалорического эффекта в соединениях  $Ce(Fe_{1-x}Si_x)_2$  может достигать  $7.9 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$  (рис.1).

Показано, что в соединениях  $Lu_2(Fe_{1-x}Mn_x)_{17}$  происходит усиление магнетокалорического эффекта вблизи комнатной температуры в том случае, когда температуры фазовых переходов ферромагнетик – антиферромагнетик (1-го рода) и антиферромагнетик-парамагнетик (2-го рода) совпадают, как в соединении с  $x=0.04$  (рис.2). Когда фазовые переходы 1-го и 2-го рода разделены, как для состава с  $x = 0$ , соединения демонстрируют меньшее изменение энтропии вблизи этих переходов. С другой стороны, если состав изменяется так, что остается лишь единственный переход 2-го рода, как это происходит для соединений с  $x$  более 0.04, магнетокалорический эффект также существенно уменьшается.

В результате проведенных исследований установлено, что нестехиометрические соединения  $ErCo_2Mn_x$  с кубической структурой типа  $MgCu_2$  существуют до концентраций марганца  $x = 0.8$ . При  $x \geq 1.0$ , в сплавах наблюдается смесь фаз с кубической структурой типа  $MgCu_2$  (~65 объемных %) и кубической структурой типа  $Th_6Mn_{23}$  (~35 объемных %). Количество фазы с кубической структурой типа  $MgCu_2$  уменьшается с дальнейшим ростом концентрации  $x$ . Обнаружено, что температура Кюри в нестехиометрических сплавах  $ErCo_2Mn_x$  увеличивается с ростом концентрации Mn от 35 К в сплаве с  $x = 0$ , достигая максимального значения 212 К в сплаве с  $x = 0.6$ . Максимальное значение температуры Кюри в нестехиометрическом соединении  $ErCo_2Mn_{0.6}$  ( $T_C = 212 \text{ К}$ ) со структурой  $MgCu_2$  оказывается существенно выше, чем в бинарных соединениях  $ErCo_2$  ( $T_C = 35 \text{ К}$ ) и  $ErMn_2$  ( $T_C = 23 \text{ К}$ ) со структурой  $MgCu_2$ . Абсолютная максимальная величина изменения магнитной энтропии в соединениях  $ErCo_2Mn_{0.4}$  и  $ErCo_2Mn_{0.6}$  оказалась сравнима с изменением магнитной энтропии, наблюдавшейся нами в соединениях  $GdNi_2Mn_{0.3}$  и  $GdNi_2Mn_{0.4}$ . Однако максимальное изменение энтропии в магнитном поле наблюдается в гораздо меньшем интервале температур, чем в соединениях  $GdNi_2Mn_{0.3}$  и  $GdNi_2Mn_{0.4}$ .

В соединении  $Y_{0.95}Tb_{0.05}Mn_6Sn_6$ , на кривых намагничивания наблюдается индуцированный магнитным полем фазовый переход, сопровождающийся изменением магнитной структуры от антиферромагнитной к угловой ферримагнитной (CFI), которая затем с увеличением поля постепенно трансформируется в ферримагнитную. Вычисленное абсолютное изменение энтропии вблизи комнатной температуры оказалось сравнительно небольшим (рис.3), однако поскольку оно происходит практически без гистерезиса и в небольших магнитных полях, соединение может быть рассмотрено в качестве потенциального материала для магнетокалорических приложений.

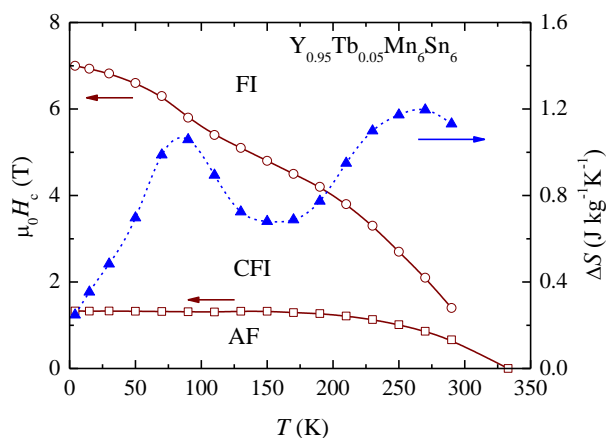


Рис.3. Температурная зависимость критического поля формирования угловой ферримагнитной структуры (CFI) ( $\square$ ), поля в котором достигается насыщение на кривых намагничивания (FI) ( $\circ$ ) и изотермическое изменение магнитной энтропии (треугольники) для соединения  $Y_{0.95}Tb_{0.05}Mn_6Sn_6$ .

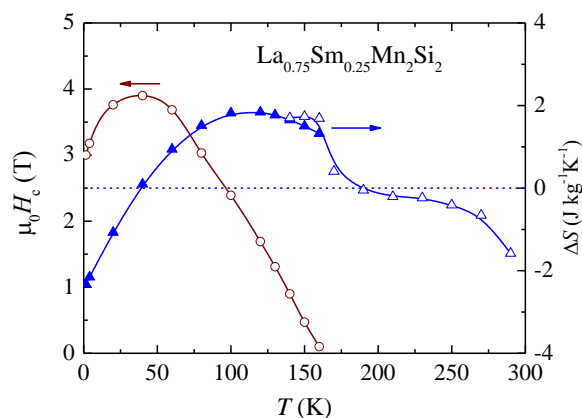


Рис.4. Температурные зависимости критического поля метамангнитного перехода AF-F  $\mu_0 H_c$  ( $\circ$ ) и изотермического изменения магнитной энтропии  $\Delta S$  ( $\Delta$ ), рассчитанные с использованием уравнения Клаузиуса-Клайперона (сплошные символы) и модифицированного уравнения Максвелла (открытые символы) для соединения  $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$ .

В соединении  $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$  расстояния между атомами марганца близки к критическому и наблюдается четыре различных спонтанных магнитных фазовых перехода. Три из них второго рода (AF<sup>-</sup>-AF, F-AF<sup>-</sup> и AF<sup>-</sup>-P) и один фазовый переход первого рода (AF-F). Магнитным полем индуцируются фазовые переходы первого рода AF-F и AF<sup>-</sup>-F. Обнаружено, что в соединении  $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$  наблюдается двойная инверсия знака магнетокалорического эффекта. Магнетокалорический эффект отрицателен в области фазовых переходов F-AF<sup>-</sup>, AF<sup>-</sup>-F и положителен в области фазового перехода AF-F (рис.4). Полученные результаты имеют важное значение для правильной оценки магнетокалорического эффекта при различных магнитных фазовых переходах в различных соединениях.

*Практическая значимость полученных результатов.* Проект соответствует приоритетному для Свердловской области направлению развития науки и техники «Научные основы создания перспективных технологий и новых материалов». В итоге выполнения проекта созданы новые материалы с магнитными фазовыми переходами вблизи комнатной температуры. Эти материалы могут найти применение в устройствах магнитного охлаждения, которые в настоящее время рассматриваются в качестве вероятной замены бытовых холодильников. Такие устройства более экономичны, работают бесшумно и не содержат экологически опасные хладагенты. Разрабатываемые материалы могут быть запатентованы. В продолжение проекта может быть выполнена прикладная опытно-конструкторская работа по созданию прототипа холодильного устройства на основе магнетокалорического эффекта.

Полученные в 2014 году результаты были представлены в семи докладах на научных конференциях. По результатам работы в 2014 году опубликовано и принято в печать 5 статей в журналах и 7 тезисов на международных конференциях. Всего за два первых года проекта (2013-2014 гг.) опубликовано и принято в печать 9 статей в журналах и 11 тезисов докладов на международных конференциях.

*Основные публикации по проекту*

1. E.G. Gerasimov, N.V. Mushnikov, P.B. Terentev, V.S. Gaviko, A.A. Inishev. *Magnetic properties of the off-stoichiometric GdNi<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub> alloys.* – *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, v. 571, p. 132-137.
2. П.Е. Маркин, Н.В. Мушников, Е.Г. Герасимов, А.В. Прошкин, А.С. Волегов. *Магнитные и магнитотепловые свойства соединений (MnCo)<sub>1-x</sub>Ge.* – *ФММ*, 2013, т. 114, №11, с. 971-981.
3. В.В. Сериков, Н.М. Клейнерман, А.В. Вершинин, В.С. Гавико, Н.В. Мушников. *Структура соединений La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>x</sub>Al<sub>0.12-x</sub>)<sub>13</sub> в парамагнитном состоянии.* – *ФТТ*, 2013, т. 55, вып.3, с. 448-454.
4. Л.А. Сташкова, В.С. Гавико, Н.В. Мушников, П.Б. Терентьев. *Упорядочение водорода в редкоземельных интерметаллических соединениях (Er,Tb)Fe<sub>2</sub> с гигантской спонтанной магнитострикцией.* – *ФММ*, 2013, т. 114, №12, с. 1068-1074.
5. N.V. Mushnikov, A.G. Kuchin, E.G. Gerasimov, P.B. Terentev, V.S. Gaviko, V.V. Serikov, N.M. Kleinerman, A.V. Vershinin. *Magnetic phase transitions in Y<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>Mn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>, La<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Lu<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>17</sub> and La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>x</sub>Al<sub>0.12-x</sub>)<sub>13</sub> intermetallic compounds.* – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.048>).
6. Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов, В.М. Счастливец, В.С. Гавико, П.Б. Терентьев. *Структурные и магнитные превращения в сплавах Ni<sub>51-x</sub>Mn<sub>36+x</sub>Sn<sub>13</sub>.* – *ФТТ*, 2015, том 57, вып. 2, с. 361-365.
7. А.В. Вершинин, В.В. Сериков, Н.М. Клейнерман, Н.В. Мушников, Е.Г. Герасимов, В.С. Гавико, А.В. Прошкин. *Магнитные фазовые переходы в соединениях Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub>.* – *ФММ*, 2014, том 115, № 12, с. 1–8.
8. S.M. Podgornykh. *Magnetic prehistory in the heat capacity of the low-temperature superconductors.* (Accepted for publication in *Solid State Phenomena*).
9. A.V. Vershinin, V.V. Serikov, N.M. Kleinerman, V.S. Gaviko, N.V. Mushnikov. *Magnetic phase transitions in La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>x</sub>Al<sub>0.12-x</sub>)<sub>13</sub> (x = 0.033 and 0.096) compounds.* – *Journal of Alloys and Compounds* (in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.185>)

Проект РФФИ – «Урал» №13-02-96012

**ПРИРОДА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ; ИХ ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Пушин В.Г., Акшенцев Ю.Н., Коуров Н.И., Королев А.В., Куранова Н.Н.,  
Укусников А.Н., Ивченко М.В., Пушин А.В.

*Институт физики металлов Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.  
E-mail: pushin@imp.uran.ru*

Новой фундаментальной и практически важной для техники задачей в рамках приоритетной проблемы создания новых материалов и технологий является разработка так называемых высокоэнтропийных материалов, которые были впервые предложены совсем недавно, в начале XXI века. Несмотря на малочисленность опубликованных работ, показано, что они обладают необычными свойствами и отличаются оригинальным принципом синтеза, составляя принципиально новый класс металлических и металлокерамических многокомпонентных многофазных материалов.

Цель проекта - исследование природы и закономерностей образования высокоэнтропийных многокомпонентных цветных металлических сплавов, принципов их получения, микроструктуры, фазовых превращений, физических свойств.

Основные фундаментальные задачи, на решение которых направлен данный проект:

- синтез многокомпонентных эквивалентных сплавов и сталей на основе нескольких систем преимущественно цветных металлов;

- систематическое сравнительное изучение микроструктуры, фазового состава и фазовых превращений, механических свойств (твердости, модулей упругости и др.) в широком интервале выбранных технологических воздействий вплоть до получения наноструктурного состояния;

- комплексное исследование основных физических (решеточных, электронных, магнитных) характеристик сплавов в зависимости от легирования, условий синтеза, внешних воздействий и, как следствие, полученного наноструктурного состояния.

- и наконец, через выяснение природы и основных закономерностей влияния многокомпонентного легирования и дефектной структуры на фазовые превращения будут сформулированы научные физико-химические принципы и металловедческие технологические подходы к получению данных материалов с экстраординарными эксплуатационными свойствами (твердостью, прочностью, пластичностью, жаропрочностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью), обоснованы методы оптимизации основных параметров тепломеханических свойств (силовых, деформационных, температурных), реализуемых в них.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Для выплавки высокоэнтропийных сплавов нового поколения трех групп: на основе (Al, Cr, Fe, Cu, Ni, Co); (Mg, Al, Si, Cu, Zn, Mn); (Cu, Cd, In, Sn, Bi, Co, Fe) и сталь на основе Fe-W-Mo-Cr-V-Si-Mn-C было использовано многокомпонентное комплексное легирование. Материалы были получены в нанозернистом состоянии с различным размером элементов зеренно-субзеренной и дендритной структуры. Исходные слитки и пластины разрезали на плоские фрагменты методами электроискровой резки, подвергали механической шлифовке и электролитической полировке для приготовления шлифов и фольг для исследований. Твердость измеряли на твердомере по Роквеллу (в ед. HRC). Структуру и локальный

элементный состав определяли методами аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ), используя микроскоп Quanta 200, оборудованный системами рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS) и ориентационной микроскопии (EBSD). Электронно-микроскопические исследования на просвет на ПЭМ Тесла G<sup>2</sup> 30, CM30 и JEM 200CX проводили в режимах светлого и темного полей. Рентгеноструктурный и фазовый анализ осуществляли на рентгеновском дифрактометре в характеристическом рентгеновском излучении CuK<sub>α</sub>, монохроматизированном графитовым монокристаллом. Оптическую микроскопию выполняли на металлографическом микроскопе Альтами MET 2С с цифровым фотоаппаратом высокого разрешения. Интегральный химический состав определяли, используя эмиссионный спектрометр SPECTROMAX, с площади индивидуальной пробы диаметром (4-5) мм. Комплекс современных экспериментальных методик и эффективность разрабатываемых сочетанных способов получения высокоэнтропийных сплавов и применяемых методов изучения опережает зарубежные исследования.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Синтезированы высокоэнтропийные многокомпонентные сплавы цветных металлов 3-х групп Al, Cr, Fe, Cu, Ni, Co; Mg, Al, Si, Mn, Cu, Zn; Cu, Cd, In, Sn, Bi, Co, Fe) и сталь на основе системы Fe-W-Mo-Cr-V-Si-Mn-C. По данным аттестационных исследований химического состава, структурного состояния и твердости всех, запланированных по проекту и изготовленных сплавов, отобраны сплавы для дальнейших исследований.

Основные результаты исследования синтезированной поликомпонентной стали Fe-W-Mo-Cr-V-Si-Mn-C:

1. Установлен структурный, фазовый и химический состав, близкий к запланированному по типу быстрорежущей жаропрочной стали Р6М5. Определены особенности нано- и микроструктуры, текстуры, фазовых превращений, элементный состав фаз стали.

2. Показано, что распределение □-фазы и мультикарбидной смеси отличалось высокой химической и фазовой пространственной однородностью, начиная с размеров ~1 мкм.

3. Сделан вывод о том, что высокая дисперсность и плотность распределения поли- и монокомпонентных карбидов, включающих тугоплавкие элементы W, Mo, V, Cr, в объеме □-матрицы, их большая объемная доля (по оценке не менее 50 масс.%) обеспечивают высокую твердость (62 HRC) и термическую стабильность структурно-фазового состояния синтезированной стали.

4. Установлено, что сталь имела ультрамелкозернистую композитную мартенситно-ферритно-мультикарбидную структуру. Зерна связующей матрицы, находящейся в состоянии пакетного, частично двойникового мартенсита, или феррита, по размерам не превышали нескольких микрометров. Избыточные фазы были представлены более крупными субмикроразмерными первичными карбидами типа M<sub>6</sub>C и M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> равноосной формы (с наиболее часто встречаемыми размерами (0.7-0.8) мкм) и наноразмерными вторичными монокарбидами типа MC (VC, MoC, WC), в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов.

5. Обнаруженные закономерности поведения физико-механических свойств обсуждаются с учетом особенностей ультрамелкозернистой бимодальной нано- и субмикроструктурной структуры сплавов, содержащих многокомпонентные нано- и субмикроразмерные кластеры и фазы.

6. Данная твердая ультрамелкозернистая нанофазная мультикарбидная сталь может быть использована как самостоятельный материал, так и в качестве износостойких и теплостойких покрытий более экономно легированных сталей и сплавов.

*Практическая значимость полученных результатов.* Эффективность и практическая значимость создаваемых материалов при условии получения однородных распределений нано- и субмикроструктурных структур поликомпонентных фаз



различного типа обусловлена комплексом присущих им уникальных и весьма привлекательных свойств: высокой твердостью и стойкостью по отношению к разупрочнению при высоких температурах, положительным температурным коэффициентом упрочнения и высокими уровнями прочностных свойств при повышенных температурах, износостойкостью, коррозионной стойкостью. Поэтому такие материалы и технологии, их осуществляющие, при завершении проекта могут быть рекомендованы к использованию в интересах Свердловской области.

*Основные публикации по проекту*

1. *Ивченко М.В., Пушин В.Г., Wanderka N. Высокоэнтропийные эквипотенциальные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты // ЖТФ. - 2014. - Т. 84. - Вып. 2. - С. 57-69.*
2. *Kourov N.I., Pushin V.G., Korolyov A.V., Knyazev Yu.V., Ivchenko M.V., Ustugov Yu.M. Peculiar Features of Physical Properties of the Rapid Quenched AlCrFeCoNiCu High Entropy Alloys // J. of All. and Comp. 2014. (в печати)*
3. *Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Николаева Н.В., Уксусников А.Н., Устюгов Ю.М., Белослудцева Е.С., Пушин А.В., Свирид А.Э. Особенности фазового состава и структуры высокоэнтропийной многокомпонентной стали FeWMoCrVSiMnC // ПЖТФ. 2015. (в печати).*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-02-96031

**НАУЧНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА ПОРИСТАЯ МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ МАТРИЦА - КОСТНАЯ ТКАНЬ НА ОСНОВЕ КИНЕТИКИ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ОСТЕОИНТЕГРАЦИИ**

Рубштейн А.П., Близнец Д.Г., Владимиров А.Б., Макарова Э.Б.,  
Медведева Д.С., Трифонова Е.Б., Яковенкова Л.И.

*Институт физики металлов Уральского отделения РАН,  
г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18  
E-mail: rubshtein@imp.uran.ru*

*Цель проекта.* На основе модельных расчетов механических свойств композита металлическая матрица – костная ткань определить, какой массив экспериментальных данных наиболее информативен для прогнозирования поведения пористого имплантата в живом организме.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Для решения поставленной в проекте задачи инженерии костной ткани используется комплексный подход, который включает получение пористых имплантатов, изучение их механических свойств до и после образования композита в условиях живого организма, исследование состава и структуры биологической компоненты с использованием широкого спектра физических и медико-биологических методов, и их влияние на биомеханические свойства гетерогенной структуры металлическая матрица – костная ткань. Комплексный подход позволяет выработать рекомендации для применения пористого титана в восстановительной хирургии костной ткани.

Упругие характеристики композита определяются по диаграммам сжатия.

Экспериментальные данные биологической компоненты, использованные и планируемые для численных расчетов модуля Юнга композита пористая матрица - новообразованная костная ткань, включают в себя:

- прочность новообразованной костной ткани; метод определения: разрыв костного блока с имплантатом по границе имплантат-кость (патент № 2471248);
- соотношение площади зрелой костной ткани и общей площади образованной в порах костной ткани; метод определения: морфометрия среза по сечению имплантата;
- функциональную активность остеогенных клеток; метод определения: гистохимия и биохимия гомогенатов костной ткани;
- показатели крови, характеризующие костеобразование; метод определения: биохимия.

Для экспериментов используются имплантаты цилиндрической и клиновидной формы из пористого титана, полученного методом компактирования с последующим вакуумным спеканием, с углеродной алмазоподобной пленкой толщиной 30-50 нм (патент № 90678). Модельные животные - кролики и овцы стадного разведения.

Для численных расчетов модуля Юнга композита используется полидисперсная модель, в основе которой лежит линейная теория упругости сплошных сред и метод конечных элементов. Композит пористый титан – костная ткань является гетерогенной средой, в которой различные фазы (титан и костная ткань) однородны, изотропны с четкой границей раздела. Гетерогенная структура рассматривается как непрерывная среда со сферическими включениями различного размера (модель составных частиц). Для каждой составной частицы независимо от ее абсолютного размера  $a/b = \text{const}$ , где  $a$  - радиус включения,  $b$  - радиус внешней сферы, ограничивающей область материала, окружающего включение.

Объемный модуль упругости композита вычисляется из обобщения результатов расчета свойств единичной составной частицы радиуса  $r$ , которая по внешней границе испытывает гидростатическое давление  $p$  (при  $r = b$   $\sigma_{rr} = p$ ). На эквивалентную гомогенную сферическую частицу действует то же напряжение ( $\sigma$ ). Перемещения ( $u$ ) на внешних границах составной и эквивалентной гомогенной сферических частиц приравниваются друг другу, обеспечивая тем самым одно и то же среднее объемное деформированное состояние внутри каждой из них. Для описания напряженно-деформированного состояния применяются модуль объемной деформации  $k$  и модуль сдвига  $\mu$ , которые между собой однозначно функционально связаны.

Решение уравнения равновесия, при условиях непрерывности  $r = b$   $u_{rI} = u_{rM}$   $\sigma_{rI} = \sigma_{rM}$  (индекс  $I$  относится к включению, индекс  $M$  – матрице) вместе с граничными условиями  $r = b$   $\sigma_{rr} = p$ , позволяет найти эффективный объемный модуль  $k^*$  и эффективный модуль сдвига  $\mu^*$  композита. В композите матрицей является пористый титан с эффективными модулями (объемным и сдвига), включением – новообразованная костная ткань. Матрица композита стационарна, кинетика изменения упругих свойств костной ткани представлена через экспериментальные зависимости ее относительного предела прочности и относительной доли в ней зрелой костной ткани от времени формирования композита.

*Важнейшие результаты, полученные в 2014 году.* Проведены эксперименты по формированию композита пористый титан – костная ткань в условиях живого организма с использованием имплантатов клиновидной формы с пористостью 30, 40 и 50%. Для повышения биосовместимости имплантатов на их поверхность наносилась углеродная алмазоподобная пленка толщиной 30-50 нм. Получены зависимости модуля Юнга композитов от времени его формирования для пористости металлической матрицы 0,3 и 0,4 (рис. 1). Установлено, что до восьми недель формирования композита, образованная в порах костная ткань не влияет на модуль Юнга композита пористый титан – новообразованная костная ткань.

Через 24 недели образуется композит, упругие свойства которого отличаются от свойств исходного пористого титана. Модуль Юнга возрастает на 38-111%, 62-147% (пористость 30%) и 21-34%, 62-136% (пористость 40%) через 24 и 52 недели соответственно. Это согласуется с данными рентгеноспектрального анализа состава (соотношения Ca/P) костной ткани, образованной в объеме имплантата. Ее состав в периферических порах приближается к составу твердой (компактной) костной ткани.

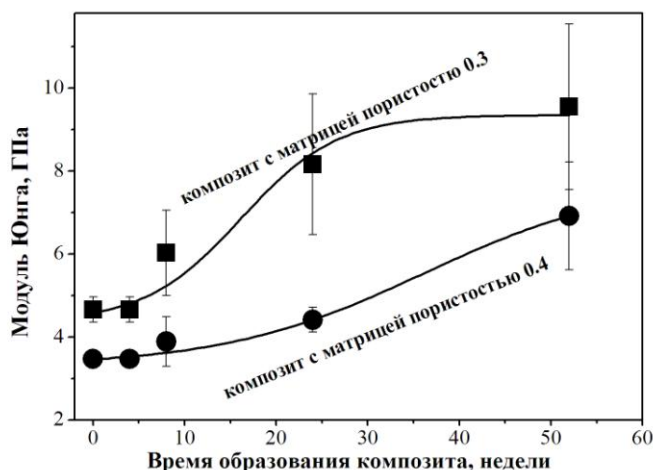


Рис.1. Зависимости модуля Юнга композита пористый титан – костная ткань от времени его формирования. ■ – имплантат с пористостью 0,3; ● – имплантат с пористостью 0,4.

Проведены численные расчеты модуля Юнга композита пористый титан – новообразованная костная ткань с использованием полидисперсной модели. Для эффективного модуля Юнга пористого титана введен поправочный коэффициент с учетом экспериментальных данных. Для характеристики новообразованной костной ткани использованы значения относительного предела прочности и относительного содержания в ней зрелой костной ткани, которые опосредованно характеризуют ее упругие свойства. Расчеты проведены для пористости 0,4. Наибольшее расхождение расчетных и экспериментальных данных (в 4 раза) наблюдается на ранних сроках имплантации (до 24 недель). Высокие значения относительного предела прочности и доли зрелой компоненты в новообразованной костной ткани через 4 недели после операции (0,59 и 0,57), заложенные в численный расчет, не отражают реальный процесс образования механически устойчивой костной ткани. Это обусловлено методическими особенностями определения данных характеристик. Экспериментальные значения относительного предела прочности новообразованной костной ткани могут быть использованы для прогнозирования свойств композита на сроках, превышающих 8 недель. Коэффициент корреляции расчетного и экспериментально измеренного модуля Юнга композита в интервале времени от 8 до 52 недель составляет 0,94. Значения относительного предела прочности, определенные экспериментально, характеризуют костную ткань в интерфейсе имплантат – материнское ложе. В этой зоне механическая нагрузка индуцирует ремоделирование кости, что приводит к формированию в периферических порах биологической компоненты со свойствами качественного иного уровня. Данный процесс непрерывен во времени и обусловлен интенсивностью механической нагрузки. Т.е. изменение упругости композита пористый титан – костная ткань происходит при условии заполнения пор металлической матрицы костной тканью, близкой к компактной.

Проведены гистологические и морфометрические исследования фрагментов костной ткани, прилегающей к поверхности имплантата. Установлено, что поверхность имплантата, модифицированная углеродными алмазоподобными пленками, при контакте с клетками-предшественницами остеогенных клеток вызывает их активацию с увеличением количества клеток, активно экспрессирующих фермент, отвечающий за костеобразование. Активация дифференцировки отмечается в период наиболее активного костеобразования для заполнения искусственного дефекта костной ткани.

*Практическая значимость полученных результатов.* Научные основы прогнозирования могут быть использованы в практике после создания программного кода для оценки интеграции имплантатов на основе показателей их остеоинтеграции. Выявленные в данной работе значимые показатели будут рекомендованы в качестве маркеров при доклинических испытаниях новых материалов для замещения костной ткани, а в перспективе и клинических. Компьютеризация прогнозирования сократит материальные и трудовые затраты, а также сроки доклинических испытаний новых материалов для костной пластики.

*Основные публикации по проекту*

1. A.P. Rubshtein, I.Sh.Trakhtenberg, E.B.Makarova, E.B.Triphonova, D.G.Bliznets, L.I.Yakovenkova, A.B.Vladimirov. *Porous material based on spongy titanium granules: structure, mechanical properties, and osseointegration // Material Science and Engineering C. 2014. V. 35. P. 363-369.*
2. Э. Б. Макарова, Ю. М. Захаров, Н. Б. Блинкова, Н. С. Киселева, А. П. Рубштейн, И.П. Кудрявцева, М.А. Корч. *Титан биоинертен? // Вестник травматологии и ортопедии Урала. 2014. № 1-2. С.14-21.*
3. А.П.Рубштейн, А.Б.Владимиров, Е.Б.Макарова, С.А.Плотников. *Остеоинтеграция и упругие свойства композита пористый титан – алмазоподобный углерод костная ткань // Известия ВУЗов Физика. 2014.*
4. Д.С.Медведева. *Прогнозирование механических свойств костно-титанового композита в процессе остеоинтеграции. XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г.Москва, 16-19 сентября 2014 г. // Сборник материалов – М:ИМЕТ РАН. 2014. С.152-153.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-02-96039

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

Тихомирова Г.В., Трефилова А.Н., Волкова Я.Ю., Мельникова Н.В., Тебеньков А.В.,

Курочка К.В., Петросян Т.К., Жарков А.В., Пинигина К.С., Соколовский Д.Н.

*ФГАОУ ВПО "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина"*

*620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.*

*E-mail: Galina.Tikhomirova@urfu.ru*

*Цель проекта.* Исследование фазовых превращений и их динамики в перспективных материалах на основе углерода, возникающие под действием высоких давлений.

В течении 2014 года были исследованы транспортные свойства углеродных материалов: двустенных углеродных нанотрубок, тетрагональной фазы  $C_{60}$ , исходной фазы  $C_{70}$ , графита, смесей графит-керамика. Проанализирована атомная структура стеклообразных материалов  $AgGe_{1-x}As_{1-x}(S+CNT)_3$ , содержащих одностенные углеродные нанотрубки CNT и выявлено влияние внешних воздействий на электрические свойства материалов.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Для обнаружения и диагностики фазовых переходов, инициированных высоким давлением, и изучения их динамики использовали исследование явлений переноса (электропроводность, импеданс, магнетосопротивление, термоэдс).

Для получения давлений до 50 ГПа использована камера высокого давления (КВД) с наковальнями, изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов "карбонадо". Эти алмазы хорошо проводят электрический ток и могут быть использованы в качестве электрических контактов к образцу. Используемая методика позволяет изучать фазовые переходы в материалах, трансформированных под действием высоких давлений и/или высоких температур, как при различных режимах их предварительной обработки, так и исходные материалы без всякой предварительной обработки, в процессе трансформации фаз. Очевидным достоинством данной методики является возможность изучения одного и того же образца при последовательном увеличении и снижении давления при различных условиях и длительности их предварительной обработки давлением и температурой. Экспериментальные исследования электрических свойств соединений проводились с использованием методов импедансной спектроскопии, исследований на постоянном токе и термоэдс. Исследованные поликристаллические образцы, полученные сжатием в КВД, имели диаметр около 0,2 мм, толщину – от 10 до 30 микрон. Измерения проводились в линейной части вольтамперной характеристики.

Для исследования электрических и термоэлектрических свойств материалов использованы оригинальные экспериментальные установки. Для исследований на переменном токе использовались установки на базе моста переменного тока TESLA BM 484, а также измерителей-анализаторов импеданса RLC-2000 и Solartron-1174. Исследование сопротивления материалов в магнитном поле проводилось на постоянном и переменном токе.

Наличие ионной проводимости в соединениях определялось с помощью метода Вагнера в ячейках с блокирующими, обратимыми электродами и в ячейках с ионными фильтрами по ионам серебра и меди.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* 1. Исследованы электрические и структурные свойства жгутов двустенных углеродных нанотрубок (ДУНТ). Обнаружена сложная зависимость сопротивления по давлению, которая может быть обусловлена процессами разрушения углеродной структуры ДУНТ. Давление порядка 30 ГПа не является критическим для исследованных ДУНТ, полного разрушения нанотрубок не происходит.

За счет наличия внешней трубки, двустенные УНТ дольше сохраняют эллиптическую форму поперечного сечения, однако, из-за большого диаметра внешней трубки, и, соответственно, большего количества дефектов, двустенная структура разрушается при гораздо меньших давлениях, чем одностенная. Согласно литературным данным, вероятность полимеризации у двустенных нанотрубок больше, чем у одностенных. Однако при данных условиях (давления до 30 ГПа и комнатная температура) полимеризации ДУНТ не обнаружено.

2. Изучена возможность получения М-углерода из графита разных марок при различных давлениях и температурах в алмазной камере. Получена смесь графит- новое состояние (предположительно М-углерод). Полученные образцы исследованы при давлениях до 30 ГПа электрическими и термоэлектрическими методами. Поверхность образцов исследовалась также с помощью ПЭМ.

3. Проведены исследования барических зависимостей ТЭДС для образцов графита ГМЗ ОСЧ, смеси С:ZrO<sub>2</sub> (40:60%, об.), смеси С:ZrO<sub>2</sub> (50:50%, об.) и смеси С:ZrO<sub>2</sub> (11:89%, об.). Определена последовательность фазовых переходов и рассчитаны времена релаксации ТЭДС.

4. Проанализирована атомная структура стеклообразных материалов AgGe<sub>1+x</sub>As<sub>1-x</sub>(S+CNT)<sub>3</sub>, содержащих одностенные углеродные нанотрубки CNT, исследована ионная проводимость, выявлено влияние внешних воздействий на электрические свойства материалов.

5. Проведены исследования электрофизических и релаксационных эффектов, возникающих при формировании новых состояний в полимеризованных фазах фуллерита C<sub>60</sub> (тетрагональной и ромбоэдрической фазах) при давлениях до 30 ГПа. Проведены исследования проводимости C<sub>70</sub> при давлениях до 30 ГПа. Выяснена последовательность фазовых превращений, оценены времена релаксации сопротивления.

*Практическая значимость полученных результатов.* Исследования представляют фундаментальный интерес, а также могут быть полезными в прикладных целях, например, для разработки датчиков сверхвысоких давлений и для оптимизации технологии создания новых материалов (в частности, различных фаз высокого давления фуллеритов; новых фаз, полученных из графита). Все выполненные исследования являются актуальными и имеют непосредственную физическую значимость.

В 2014 году результаты работы были представлены на 6 международных конференциях. Результаты работ по проекту включены в лекционные курсы «Перспективные материалы» и «Углеродные наноматериалы» читаемые на физическом факультете Уральского федерального университета.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в рамках Приоритетного направления «научные основы создания перспективных технологий и новых материалов» научных исследований для Свердловской области.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Ya. Yu. Volkova, P. S. Zelenovskiy, D. N. Sokolovskiy, and A. N. Babushkin Structural Transformations in Single-Wall Carbon Nanotubes under High Pressure Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2014, Vol. 78, No. 4, pp. 285–287. © Allerton Press, Inc., 2014. Original Russian Text © Ya.Yu. Volkova, P.S. Zelenovskiy, D.N. Sokolovskiy, A.N. Babushkin, 2014, published in Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya, 2014, Vol. 78, No. 4, pp. 430–432.

2. Petrosyan T.K., Tikhomirova G.V., Volkova Ya.Yu. Electrical resistance of monomeric and rhombohedral C<sub>60</sub> at high pressure Physics of Extreme States of Matter (edited by academician Fortov V.E. et al), Moscow, 2014, pp. 36-38

3. Н. В. Мельникова, К. В. Курочка, О. Л. Хейфец, Д. О. Аликин, Н. И. Кадырова, Я.Ю. Волкова. Атомная структура и ионная проводимость стеклообразных материалов на основе сульфида серебра. Упорядочение в минералах и сплавах: сборник трудов 17-го Международного симпозиума (ОМА 17 «Ordering in minerals and alloys»), 10-15 сентября, 2014, Ростов-на-Дону-г.Туапсе. 2014.- Выпуск 17. Т 1, С. 203-206. Ростов н/Д: Изд-во Северо-Кавказского научного центра высшей школы. ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет». Актуальные проблемы современной науки.

4. Я.Ю.Волкова, Д.Н.Соколовский, П.С.Зеленовский, А.Н. Бабушкин Проводимость двустенных углеродных нанотрубок при давлениях до 30 ГПа. Упорядочение в минералах и сплавах: сборник трудов 17-го Международного симпозиума (ОМА 17 «Ordering in minerals and alloys»), 10-15 сентября, 2014, Ростов-на-Дону-г.Туапсе. 2014.- Выпуск 17. Т 1, С. 64-65. Ростов н/Д: Изд-во Северо-Кавказского научного центра высшей школы. ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет». Актуальные проблемы современной науки.

5. Г.В. Тихомирова, Я.Ю. Волкова, Т.К. Петросян Проводимость различных фаз фуллерита при давлениях до 30 ГПа. Тезисы докладов XX Уральской международной зимней школы по физике полупроводников, 17-22 февраля 2014, Екатеринбург-Новоуральск, стр 236-237

6. Тихомирова Г.В., Петросян Т. К., Волкова Я. Ю., Аминова Д. А., Жарков А. В. Электрофизические свойства углеродных материалов при высоких давлениях Тез. докл. IX Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 7-10 июля 2014 г. – стр. 31-32

7. Д.А. Аминова, А.В. Жарков, Г.В. Тихомирова ТЭС графита и смесей графита с оксидом циркония при давлениях от 6 до 44 ГПа. Тез. докл. IX Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 7-10 июля 2014 г. – стр.41-42

8. Tikhomirova G.V., Petrosyan T.K., Volkova Ya.Yu. Conductivity of various phases of fullerene at pressures up to 30 GPa, 52<sup>nd</sup> European High Pressure Research Group Meeting, September 07-12, 2014, Lyon, France, Book of abstracts p. 221

9. D.Sokolovsky, Ya. Volkova, P. Zelenovsky and A.N. Babushkin Collapse of double-walled carbon nanotubes under pressure up to 30 GPa 52<sup>nd</sup> European High Pressure Research Group Meeting, September 07-12, 2014, Lyon, France, Book of abstracts p.231

10. K V Kurochka, N V Melnikova, Ya Yu Volkova, D O Alikin and V E Zaikova. Study of electric properties of amorphous Ag-Ge-As-S chalcogenides with content of carbon nanotubes. Book of abstracts of 1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. St. Petersburg, Russia, March 25 – 27, 2014, P. 363-364. Published by St. Petersburg Academic University RAS, St. Petersburg, ISBN 978-5-906433-10-7

11. Мельникова Н.В., Курочка К.В., Хейфец О.Л., Кадырова Н.И., Волкова Я.Ю. Атомная структура и ионная проводимость стеклообразных материалов на основе сульфида серебра. Известия РАН. Серия физическая. Отправлено в печать.

12. K V Kurochka, N V Melnikova, Ya Yu Volkova and V E Zaikova. Study of temperature and pressure dependences of electric properties of amorphous Ag-Ge-As-S chalcogenides with content of carbon nanotubes. Institute of Physics (UK) IOP Journal of Physics: Conference Series. Отправлено в печать.

13. Я.Ю. Волкова, Д.Н.Соколовский, П.С.Зеленовский, А.Н. Бабушкин Проводимость двустенных углеродных нанотрубок при давлениях до 30 ГПа. Известия РАН. Серия физическая. Отправлено в печать.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-02-96036

## **ВЛИЯНИЕ d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Al-Gd-ПМ**

Упоров С.А., Быков В.А., Пряничников С.В., Рыльцев Р.Е., Упорова Н.С., Федорова О.М., Филиппов В.В., Ягодин Д.А.

*Институт металлургии Уральского отделения РАН,  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.  
E-mail: segga@bk.ru*

Сплавы на основе алюминия Al-ПМ-РЗМ (ПМ = d-переходный металл, РЗМ = редкоземельный металл) в последние десятилетия все больше привлекают исследователей, благодаря их уникальным физико-химическим свойствам, особенно в

некристаллическом состоянии (аморфное, квазикристаллическое). В тоже время в литературе практически нет сведений о таких важных технических характеристиках данных сплавов как тепло- и электропроводность в различных конденсированных фазах, особенно для жидкого состояния. Известно, что структура и транспортные свойства сплавов с сильным химическим взаимодействием компонентов нетривиальным образом зависят от концентрации и типа легирующих элементов.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* В ходе выполнения данного этапа проекта в интервале температур от точки плавления до 1400 К были выполнены исследования структуры расплавов и ряда физико-химических свойств стеклообразующих сплавов  $Al_{86}Gd_6PM_8$ . Для решения поставленных задач были привлечены следующие методы и оборудование: рентгеновская дифрактометрия (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, база данных PDF-2), четырехзондовый метод определения электропроводности (VSM CFS-9T Cryogenic Limited), уникальная установка для определения электропроводности методом вращающегося поля. Опираясь на результаты полученные в ходе исследования Первого и Второго этапов, были проведены оценки электронного и решеточного вкладов в процессы переноса тепла и заряда, используя классическое соотношение Видемана-Франца. Дополнительно проведен теоретический анализ полученных результатов и стеклообразующей способности изученных систем в рамках предложенных авторами подходов.

Впервые были получены экспериментальные данные по структуре для ряда сплавов  $Al_{86}Gd_6PM_8$  (где  $PM = Cu, Ni, Co, Ti, Zr$ ) в жидком состоянии рентгенографическим методом. Структурные исследования выполнены при температуре 1373 К, что на 100 – 200 К превышает точки плавления изученных образцов. Установлено, что форма главного дифракционного рефлекса имеет сильно асимметричную форму, т.е. не может быть описана однокомпонентной функцией Гаусса. Анализ дифракционных картин для изученных расплавов выявляет наличие наплыва (предпика), лежащего в области меньших углов, чем основной рефлекс, что свидетельствует о наличии значимых дополнительных центров рассеяния. Таковыми центрами, скорее всего, являются развитые кластерные образования в расплаве. Их существование ранее было предположено при анализе структурных данных аморфных сплавов подобных систем, а также опираясь на косвенные структурно-чувствительные свойства. Детальная калибровка дифрактометра показала, что обнаруженные особенности являются внутренним свойством изученных систем, а не проявлением приборных артефактов.

Получены экспериментальные данные по электропроводности сплавов  $Al_{86}Gd_6PM_8$ , а также Al-Co-Se в кристаллическом и жидком состояниях используя стандартный четырех-зондовый метод и уникальную установку, работающую по методу вращающегося магнитного поля. Результаты по электропроводности выявили, что для всех характерны относительно высокие значения удельного электрического сопротивления, как в твердом, так и жидком состояниях. Анализ полученных данных также указывает на гетерогенную структуру расплавов в широких температурных интервалах, существенно выше точек ликвидус. Наличие развитой кластерной сети является серьезным источником дополнительного рассеяния, значительно укорачивающим длину свободного пробега электронов. Кроме того, наличие сильного химического взаимодействия приводит к понижению концентрации свободных носителей заряда в полосе проводимости. Совокупность указанных причин неизбежно отражается на механизме переноса заряда и тепла, что и проявляется в эксперименте.

Используя классическое соотношение Видемана-Франца и набор полученных экспериментальных данных, была проведена оценка электронного и решеточного вкладов в процессы переноса тепла и заряда. Рассчитанные числа Лоренца при высоких температурах показывают на достоверность полученных экспериментальных значений для всего комплекса исследованных величин. Относительно высокие значения, до 10 %, решеточного вклада, подтверждают вывод о низких концентрациях свободных электронов



в сплавах. Последний факт дополнительно подтверждает наличие сильного химического взаимодействия в изученных системах.

Опираясь на комплекс имеющихся экспериментальных данных, в том числе и полученных в ходе выполнения проекта, предпринята попытка теоретической интерпретации механизма стеклообразования в изученных системах в рамках двух теоретических подходов: сетеобразования и стабилизации политетраэдрического локального порядка.

Систематизация и анализ опытных данных, а также теоретических разработок в области стеклования систем на основе Al-РЗМ позволила выделить два наиболее перспективных механизма, позволяющих на качественном уровне объяснить наблюдаемые экспериментальные особенности, роль легирующих добавок, и собственно, само стеклование в этих системах. Для обоих описанных сценариев принципиальную важность имеет наличие химического взаимодействия между компонентами, которое, как установлено, играет существенную роль в поведении рассматриваемых систем. Для того, чтобы надежно определить какой из предложенных механизмов имеет место, необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования. Теоретические изыскания в рамках указанных направлений планируется продолжить на следующем этапе выполнения проекта.

*Практическая значимость полученных результатов.* Данные о структуре жидкого состояния металлических расплавов позволяют определить оптимальные условия синтеза изученных алюминиевых сплавов, оптимизировать энергетические и экономические затраты при их получении. Для Уральского региона и, в частности, для Свердловской области расширение фундаментальных знаний о структуре и свойствах расплавленных металлических систем представляет особый интерес, поскольку здесь сосредоточены крупнейшие металлургические предприятия страны. Отдельно необходимо отметить, что транспортные свойства (электро- и теплопроводность) являются технически важными для этих стеклообразующих сплавов, и их определение дает ценную информацию не только фундаментального, но и прикладного характера. Учитывая наличие в Свердловской области большого числа высокотехнологичных производств, в том числе электронных и оптических компонентов различных изделий, результаты работы могут оказаться полезными при разработке новых конструкционных материалов работающих в агрессивных средах, структур тонкопленочных транзисторов для микроэлектроники, рабочих элементов для аккумуляторных батарей нового поколения и других техпроцессов.

#### *Основные публикации по проекту*

1. N.S. Uporova, V.A. Bykov, S.A. Uporov, T.V. Kulikova, *Thermal diffusivity of Al<sub>2</sub>R compounds // Collected abstracts of XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XII - ИМС), Lviv, Ukraine, 2013, p. 104.*
2. V.E. Sidorov, S.A. Uporov, V.A. Bykov, P. Svec, D. Janichkovich. *Physical Properties and Crystallization Behavior of Al-Co-Ce(Dy) amorphous alloys // Collected abstracts of XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XII - ИМС), Lviv, Ukraine, 2013, P103.*
3. В.А. Быков, С.А. Упоров, Т.В. Куликова, *Температуропроводность стеклообразующих сплавов Al-ПМ-РЗМ // Сборник тезисов докладов 14 Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14), ноябрь 20-26, 2013, с. 131.*
4. S.A. Uporov, V.A. Bykov, D.A. Yagodin, *Thermophysical properties of the Al<sub>83</sub>Co<sub>10</sub>Ce<sub>7</sub> glass-forming alloy in crystalline and liquid states // Journal of Alloys and Compounds, 2014, V. 589, p. 420–424.*
5. S. Uporov, Y. Zubavichus, A. Yaroslavtsev, N. Trofimova, V. Bykov, R. Ryltsev, S. Pryanichnikov, V. Sidorov, K. Shunyaev, S. Mudry, S. Zhovneruk, A. Murzakaev, *Local*

*chemical order in Al<sub>92</sub>Ce<sub>8</sub>metallic glass: The role of 4f-electrons, Journal of Non-Crystalline Solids 402 (2014) 1–6.*

6. С. А. Упоров, Р. Е. Рыльцев, Н. С. Упорова, В. А. Быков, А. М. Мурзакаев, С. В. Пряничников, *Структурные и магнитные особенности сплава Al<sub>86</sub>Ni<sub>8</sub>Sm<sub>6</sub> в аморфном, кристаллическом и жидком состояниях, ФММ, № 2, 2015 (принята в печать).*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-02-96033

## **МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

Хейфец О.Л., Мельникова Н.В., Тихомирова Г.В., Тебеньков А.В., Филиппов А.Л., Шакиров Э.Ф., Пинигина К.С., Устинова И.С., Нугаева Л.Л.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19  
E-mail: Olgakheifets111@gmail.com*

*Цель проекта:* синтезировать и исследовать новые многокомпонентные халькогениды, обладающие набором физических свойств, позволяющих использовать их в полупроводниковой технике в условиях экстремальных воздействий (низкие температуры, высокие давления, магнитные поля). Установление существования в синтезированных материалах фазовых переходов при экстремальных воздействиях, определение влияния структуры материалов на их свойства.

*Метод и методология проведения работы.* Для разработки режима синтеза сложных многокомпонентных соединений был использован метод получения кристаллов из расплава.

Экспериментальные исследования свойств соединений проводились с использованием современных экспериментальных установок и аппаратуры, высоковакуумного оборудования, низкотемпературных прессов. Были проведены измерения на постоянном и на переменном токе (импедансная спектроскопия). Применение импедансной спектроскопии для исследования свойств материалов при высоких давлениях позволяет получить много новых данных о происходящих в материалах превращениях при высоких давлениях. Исследования методом импедансной спектроскопии проводились на измерителе-анализаторе импеданса RLC-2010 и установке для импедансных исследований электрофизических свойств в интервале частот 10 мкГц–32 МГц (Solartron 1260A).

Для обнаружения фазовых переходов при высоких давлениях использовали исследование явлений переноса (электропроводность, импеданс, магнетосопротивление). Высокие давления до 50 ГПа получали с использованием камеры высокого давления (КВД) с наковальнями из синтетических поликристаллических алмазов "карбонадо". Эти алмазы хорошо проводят электрический ток и могут быть использованы в качестве электрических контактов к образцу.

Анализ влияния высоких давлений (до 50 ГПа) и низких температур на электрические, термоэлектрические, магнитоэлектрические свойства новых синтезированных материалов, определение температурных и барических областей фазовых переходов в них, установление температурных и барических областей существования ионной проводимости, сегнетоэлектрических свойств, позволяют выявить

природу фазовых превращений и механизмы транспорта, разработать предложения по применению материалов.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период:* 1) Синтезированы материалы  $(\text{AgSbSe}_2)_{1-x}(\text{InSe})_x$  и  $(\text{AgSbSe}_2)_{1-x}(\text{InSe})_x$  ( $x=0.9, 0.95$ ). В настоящий момент проводится рентгенографическая аттестация синтезированных материалов. Проведены исследования соединения  $\text{AgFeSbS}_3$  и материалов в системах  $\text{Ag-Pb-As-Se}$ ,  $\text{Ag-Ge-Sb-S-Se}$  в широком диапазоне частот, температур, давлений и магнитных полей. Из исследований были определены области существенных изменений электрических свойств в материалах при различных внешних воздействиях.

2) Было установлено, что  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_x$  ( $x=0.2, 0.3$ ) относятся к классу полупроводников. Обнаружены области существенных изменений электрических свойств при высоких давлениях: 16 ГПа-22 ГПа для  $x=0.2$  и 12 ГПа-14 ГПа для  $x=0.3$ . Изменения при высоких давлениях могут быть следствием фазовых переходов, связанных со структурными изменениями кристаллической решетки и изменением электронной структуры.

3) В материале  $\text{AgGeSbS}_{0.9}\text{Se}_{2.1}$  наблюдается изменение поведения электрических свойств в области температур 210К-280К. Возможно, в этой области температур в образце происходит фазовый переход. Исследование образца  $\text{AgGeSbS}_{0.9}\text{Se}_{2.1}$  при высоких давлениях позволило установить область резкого изменения электрических свойств – 22 ГПа-24 ГПа. Проведенное сравнение с образцами  $\text{AgGeSbS}_{3x}\text{Se}_{3(1-x)}$  с другими соотношениями серы и селена показало, что увеличение доли серы приводит к смещению области существенных изменений электрических свойств в сторону более высоких давлений.

4) Исследование материала  $\text{AgFeSbS}_3$  показало, что в области температур 110-325 К материал обладает полупроводниковыми свойствами. При высоких давлениях наблюдается существенное изменение электрических свойств в области давлений 22 ГПа-26 ГПа. Проведенное сравнение со свойствами образцов  $\text{AgFeAsSe}_3$  и  $\text{AgFeSbSe}_3$  показало, что замена селена на серу и мышьяка на сурьму не приводит к существенному изменению области возникновения фазового перехода.

5) Проведен анализ полученных результатов с точки зрения влияния состава исходных материалов на их свойства, установлены закономерности возникновения существенных изменений электрических свойств при экстремальных воздействиях.

6) К работе в проекте были привлечены студенты и аспиранты.

7) Результаты экспериментальных исследований были направлены для публикации в журналы, доложены на конференциях, опубликованы в сборниках трудов и тезисах докладов.

*Практическая значимость полученных результатов.* Результаты научно-исследовательской работы могут быть использованы для оптимизации технологии создания новых материалов с заранее заданными свойствами, могут быть использованы при проведении дальнейших исследований сложных полупроводниковых материалов, а также в учебном процессе.

Исследованные материалы могут быть рекомендованы для применения в качестве полупроводниковых материалов, в качестве датчиков давления, в том числе в магнитном поле, в качестве резисторов с сопротивлением, зависящим от времени.

С целью подготовки научно-педагогических кадров к работе над проектом были привлечены 2 аспиранта ИЕН.

Полученные результаты полностью внедрены в учебный процесс и экспериментальную базу будущих научных исследований. В том числе, полученные результаты составляют основу научной деятельности молодых специалистов кафедры физики низких температур Уральского федерального университета.

*Экономическая эффективность или значимость работы.* Исследования, проведенные в данной работе, имеют фундаментальный характер и на данном этапе не

могут быть напрямую использованы в производстве.

*Основные публикации по проекту*

1. Н.В. Мельникова, Хейфец О.Л., А.Н. Бабушкин, Филиппов А.Л., Курочка К.В. Патент РФ по заявке № 2013134615. Резистивный материал. Приоритет от 23.07.2013. Положительный результат формальной экспертизы 26.09.2013. Решение о выдаче патента 18.07.2014. 10 стр.
2. Ф.С. Габиров, Е.М. Зобов, Л.А. Сайпулаева, Э.С. Ибаев, Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец. Фотоэлектрические свойства  $CuInAsSe_3$ . Упорядочение в минералах и сплавах: сборник трудов 17-го Международного симпозиума (ОМА 17 «Ordering in minerals and alloys»), 10-15 сентября, 2014, Ростов-на-Дону-г.Туансе. 2014.- Выпуск 17. Т 1, С. 128-130. Ростов н/Д: Изд-во Северо-Кавказского научного центра высшей школы. ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет». Актуальные проблемы современной науки.
3. Н. В. Мельникова, К. В. Курочка, О. Л. Хейфец, Д. О. Аликин, Н. И. Кадырова, Я.Ю. Волкова. Атомная структура и ионная проводимость стеклообразных материалов на основе сульфида серебра. Упорядочение в минералах и сплавах: сборник трудов 17-го Международного симпозиума (ОМА 17 «Ordering in minerals and alloys»), 10-15 сентября, 2014, Ростов-на-Дону-г.Туансе. 2014.- Выпуск 17. Т 1, С. 203-206. Ростов
4. О.Л.Хейфец, Н.В.Мельникова, А.Н.Бабушкин, Л.Л.Нугаева, К.С.Пинигина. Влияние низких температур и высоких давлений на электрические свойства  $(PbSe)_x(AgAsSe_2)_{1-x}$  ( $x=0.2, 0.3$ ). Упорядочение в минералах и сплавах: сборник трудов 17-го Международного симпозиума (ОМА 17 «Ordering in minerals and alloys»), 10-15 сентября, 2014.
5. О.Л.Хейфец, Н.В.Мельникова, А.Н.Бабушкин, Л.Л.Нугаева, А.В.Тебен'ков. Электрические свойства  $AgGeSbS_{0.9}Se_{2.1}$  при низких температурах и высоких давлениях. Упорядочение в минералах и сплавах: сборник трудов 17-го Международного симпозиума (ОМА 17 «Ordering in minerals and alloys»), 10-15 сентября, 2014, Ростов-на-Дону-г.Туансе. 2014.- Выпуск 17. Т 1, с.298-299
6. Н.В.Мельникова, О.Л.Хейфец, Е.А.Долгих, К.В.Курочка, Н.И.Кадырова. Влияние состава на атомную структуру и электрические свойства стеклообразных материалов  $AgGe_{1+x}As_{1-x}S_3$ . Сборник трудов IX Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН. Санкт-Петербург, 7-10 июля 2014. Спб.: Издательство Политехнического университета. С.197-198
7. O.L.Kheifets, N.V.Melnikova, A.N.Babushkin, L.L.Nugaeva, G.V.Tikhomirova, A.V.Teben'kov. Influence the high pressure on electric properties  $AgGeSbS_{0.9}Se_{2.1}$ . European High Pressure Research Group International Meeting (EHPRG52) Lion 7-12 September 2014, University of Lion, France. Abstract Book. P.237.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-02-96041

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА, СТИМУЛИРОВАННОГО СТРУКТУРАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, НАНЕСЕННЫХ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПОДЛОЖКУ С РЕГУЛЯРНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРОЙ**

Шур В.Я., Ахматханов А.Р., Быков Д.А., Есин А.А., Кузнецов Д.К., Лобов А.И., Мингалиев Е.А., Небогатиков М.С., Пряхина В.И., Тюрнина А.Е.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
E-mail: vladimir.shur@urfu.ru*

*Цель проекта:* изучение эффекта гигантского комбинационного рассеяния света, стимулированного самоорганизованными структурами металлических наночастиц.

Исследования проводились по следующим направлениям:

1. Дальнейшее совершенствование методов создания коллоидных растворов наночастиц золота и серебра с оптимальными параметрами с помощью лазерной абляции в жидкости и последующей фрагментации.
2. Компьютерное моделирование и экспериментальное получение капель фемтолитрового объема под действием пирозлектрических полей, создаваемых при резистивном нагреве монокристаллических пластин ниобата лития и танталата лития с контролируемой доменной структурой.
3. Создание стабильной доменной структуры в монокристаллах ниобата лития и танталата лития с оптимальными геометрическими параметрами для получения капель под действием пирозлектрических полей.
4. Компьютерное моделирование осаждения наночастиц и формирования наноструктур при высушивании капель коллоидного раствора. Выявление зависимости параметров наноструктур от скорости высушивания, концентрации раствора и размеров частиц.
5. Измерение эффективности гигантского комбинационного рассеяния света, стимулированного структурами наночастиц серебра и золота для различных модельных органических соединений.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Создание коллоидных растворов наночастиц серебра с различной концентрацией и размерами наночастиц проводилось методом лазерной абляции в жидкости. Размеры наночастиц определялись методами динамического рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. Капли получались под действием пирозлектрических полей при импульсном нагреве пластин ниобата лития. Регистрация процесса формирования капель проводилась при помощи оптического микроскопа с системой высокоскоростной видеосъемки. Методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния экспериментально определена концентрация «горячих точек» усиления спектров и ее зависимость от размеров и концентрации наночастиц.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период:*

1. Усовершенствованная методика создания коллоидных растворов серебра и золота методом лазерной абляции в жидкости с повышенной однородностью размеров наночастиц за счет предварительного удаления нанокристаллического слоя с поверхности мишени и дополнительного использования процесса фрагментации.

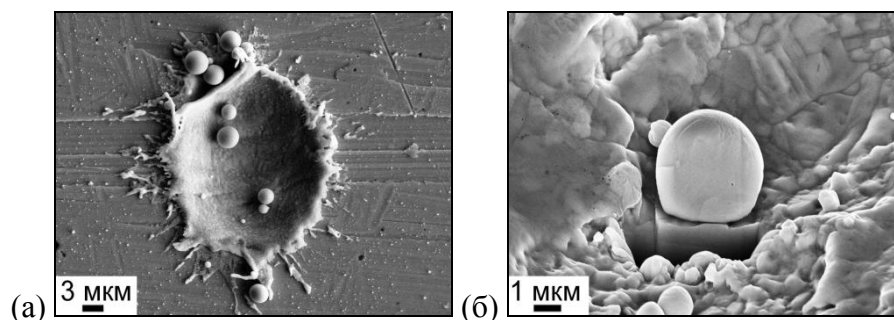


Рис. 1. СЭМ изображения: (а) поверхности мишени Ag после одного лазерного импульса в воде и (б) поперечный срез сферической частицы Ag фокусированным ионным пучком.

2. Компьютерная модель процесса генерации капель под действием пьезоэлектрических полей, создаваемых при однородном резистивном нагреве монокристаллической сегнетоэлектрической пластины с контролируемой доменной структурой в форме цилиндрического сквозного домена.

3. Экспериментальное получение рядов капель фемтолитрового объема коллоидного раствора серебра и золота на подложке под действием поля, возникающего при резистивном нагреве монокристаллических пластин танталата лития с цилиндрическим сквозным доменом, обеспечивающая повышенную воспроизводимость мест осаждения капель.

4. Монокристаллические пластины танталата лития со стабильной доменной структурой с оптимальными геометрическими параметрами (оптимальным радиусом сквозного цилиндрического домена) для генерации капель под действием пьезоэлектрических полей.

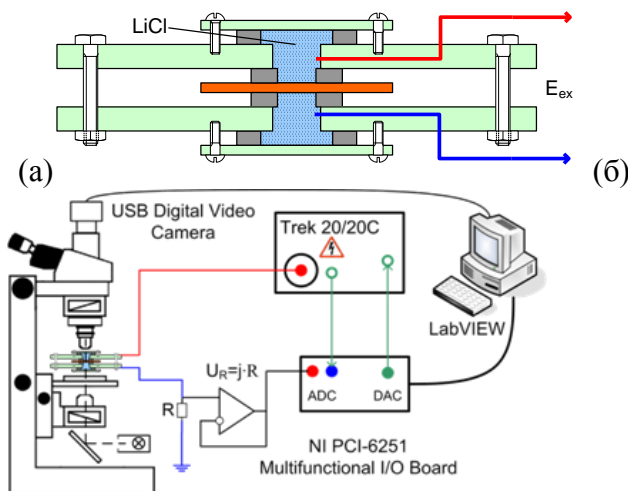


Рис. 2. а) Ячейка с образцом для переключения с жидкими электродами; б) схема экспериментальной установки.

5. Компьютерная модель процесса осаждения наночастиц и формирования кольцевых структур при высушивании капель коллоидного раствора, сопровождаемого скачкообразным движением контактной линии.

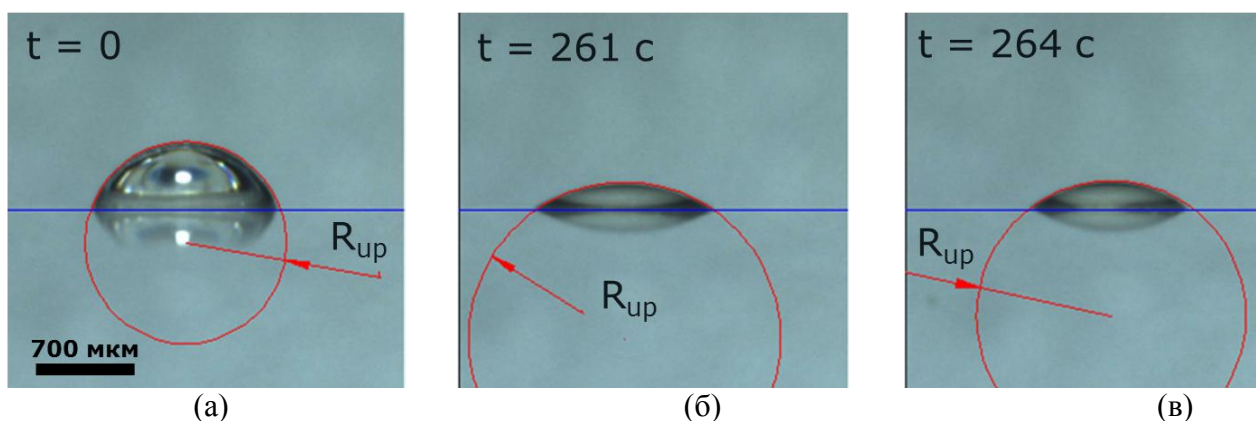


Рис. 3. Изменение профиля капли в процессе высыхания: (а) в начальный момент времени, (б) в момент перед движением контактной линии, (в) после смещения контактной линии.

6. Получение эффекта гигантского комбинационного рассеяния света, стимулированного структурами наночастиц серебра и золота для различных органических соединений: Родамина 6G, тимина и рибонуклеиновой кислоты. Полученные результаты обладают мировой новизной.

*Практическая значимость полученных результатов.* Результаты проекта могут быть использованы в следующих приоритетных направлениях развития науки и техники: 1.7. Микросистемная техника и микросенсорика; 3.1. Материалы для микро- и наноэлектроники, а также в следующих приоритетных направлениях научных исследований для Свердловской области:

- новые материалы и технологии;
- проблемы здоровья, системы жизнеобеспечения и защиты человека.

Полученные результаты представляют большой интерес для создания квазирегулярных кольцевых структур наночастиц с контролируемыми характеристиками при высушивании фемтолитровых капель коллоидных растворов, что позволяет увеличивать концентрацию «горячих точек» и эффективность гигантского комбинационного рассеяния света.

На основе полученных результатов будут разработаны методики изготовления активных подложек с улучшенными характеристиками, которые позволят более эффективно использовать спектроскопию комбинационного рассеяния для биомедицинских применений.

#### *Основные публикации по проекту*

1. V.Ya. Shur and P.S. Zelenovskiy, *Micro- and Nanodomain Imaging in Uniaxial Ferroelectrics: Joint Application of Optical, Confocal Raman and Piezoelectric Force Microscopy*, *J. Appl. Phys.*, 2014, V.116, No.6, pp.066802-1-20.
2. A.V. Ievlev, A.N. Morozovska, V.Ya. Shur, and S.V. Kalinin, *Humidity Effects on Tip-induced Polarization Switching in Lithium Niobate*, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, V.104, No.9, pp.092908-1-4.
3. А.Е. Тюрнина, В.Я. Шур, Р.В. Козин, Д.К. Кузнецов, В.И. Пряхина, Г.В. Бурбан, *Синтез и исследование стабильных коллоидных растворов наночастиц меди*, *ФТТ*, 2014. т.56, №7, с.1379-1385.
4. А.Е. Тюрнина, V.Ya. Shur, R.V. Kozin, D.K. Kuznetsov, V.I. Pryakhina, and G.V. Burban, *Synthesis and Investigation of Stable Copper Nanoparticle Colloids*, *Physics of the Solid State*, 2014, V.56, No.7, pp 1431-1437.
5. E. Strelcov, A.V. Ievlev, S. Jesse, I.I. Kravchenko, V.Y. Shur, and S.V. Kalinin, *Direct Probing of Charge Injection and Polarization-Controlled Ionic Mobility on Ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> Surfaces*, *Advanced Materials*, 2014, V.26, No.6, pp.958-963.

6. V.Ya. Shur, V.A. Shikhova, P.S. Zelenovskiy, D.V. Pelegov, L.I. Ivleva, and J. Dec, *Formation of Self-Assembled Nanodomain Structures in Single Crystals of Uniaxial Ferroelectrics Lithium Niobate, Lithium Tantalate and Strontium-Barium Niobate*, *Journal of Advanced Dielectrics*, 2014, V.4, No.1, pp.1450006-1-8.
7. A.V. Ievlev, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Strelcov, E.A. Eliseev, Y.V. Pershin, A. Kumar, V.Ya. Shur, and S.V. Kalinin, *Intermittency, Quasiperiodicity, and Chaos during Scanning Probe Microscopy Tip-induced Ferroelectric Domain Switching*, *Nature Physics*, 2014, V.10, pp.59-66.



**Раздел**  
**«ХИМИЯ**  
**И**  
**НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ»**

Проект РФФИ 13-03-96057-р\_урал-а

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРУ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ И ЭКРАНИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Базуев Г.В., Гырдасова О.И., Кузнецов А.Ю., Новиков С.И.,  
Николаенко И.В., Чупахина Т.И.

*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
E-mail: bazuev@ihim.uran.ru*

*Целью проекта* является нахождение условий повышения эффективности Ni-Zn-ферритов, используемых в качестве материалов и покрытий для поглощения электромагнитного излучения. Цель данного этапа - разработать альтернативные методы синтеза шпинели  $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Ln_xFe_{3-x}O_4$  (Ln-редкоземельные элементы) с целью выяснения возможности получения максимально высокого их содержания. Планировалось получить конкретные данные о твердых растворах (ТР) никель-цинкового феррита, содержащих широкий спектр 4f-элементов, установить характерные зависимости химического состава, строения, механических и магнитных свойств, в том числе по сравнению с исходным ферритом и подготовить образцы для изучения диэлектрических и радиопоглощающих свойств.

Среди новых методов - методы термического разложения карбоксилатов (солей карбоновых кислот, в частности муравьиной) и оксалатов металлов. В качестве соли карбоновой кислоты в данном случае были использованы формиаты металлов. С учетом результатов первого года выполнения проекта можно сделать вывод, что наиболее перспективной для получения  $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_{2-y}Ln_yO_4$  является цитратная и глицеролатная прекурсорные методики. Главным отличием последней является использование в качестве восстановителя глицерина  $C_3H_5(OH)_3$ . Для повышения дисперсности продуктов была использована микроволновая термообработка. Проводилось сравнение с обычной твердофазной методикой синтеза ТР из оксидов металлов. Исследовать фазовый и морфологический состав полученных ферритов-шпинелей методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Впервые установлено, что данная методика синтеза обеспечивает замещение железа в феррите на редкоземельные элементы до 1,5-2 %.

■

■

-  
001-  
001

20 μm

5.0 μm

*Рис. 1. РЭМ изображения и EDX спектр продукта синтеза шпинели  $Ni_{0.75}Zn_{0.25}La_{0.05}Fe_{1.95}O_4$ . Содержание La соответствует 1.13 ат. %.*

Помимо рентгенографического анализа, для аттестации продуктов синтеза была использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-метод).

Используемая в работе аналитическая методика элементного анализа твёрдого вещества базируется на анализе энергии эмиссии её рентгеновского спектра. Анализ отдельных максимумов рентгеновского спектра по их расположению (длина волны одного максимума эмиссии определённого элемента) и их интенсивности (рис. 1 и 2) позволяет с достаточно высокой точностью определить элементный состав твердого тела.

Как следует из представленных EDX-спектров, рентгеновский микроанализ подтверждает вхождение редкоземельных элементов в состав твердых растворов  $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_{2-y}Ln_yO_4$ . В каждом случае анализу подвергалось 5-7 частиц вещества, определялась массовая доля каждого элемента. Затем эти сведения усреднялись и на их основе определяли атомный состав образца. Для повышения точности анализировали состав твердых растворов только по металлическим элементам (Ni, Zn, Fe и Ln). Отметим, что твердый раствор состава  $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_{1.95}Ln_{0.05}O_4$  содержит 1.67 ат. % редкоземельного элемента (расчет только на металлические элементы), а при  $y=0.025$  – 0.88 ат. %. Как следует из EDX-спектров, реальное количество La, Nd, Yb и Lu в твердых растворах соответствует этому интервалу, что подтверждает сделанные нами ранее выводы о количественном замещении Fe на лантаноиды в составе шпинели. Ион  $Sc^{3+}$  имеет значительно меньший размер, в результате замещает существенно большее количество ионов железа. При исследовании Sc-содержащих ТР было обнаружено неравномерное распределение металлических элементов в различных зернах. Причину этого явления предстоит выяснить в дальнейшем.

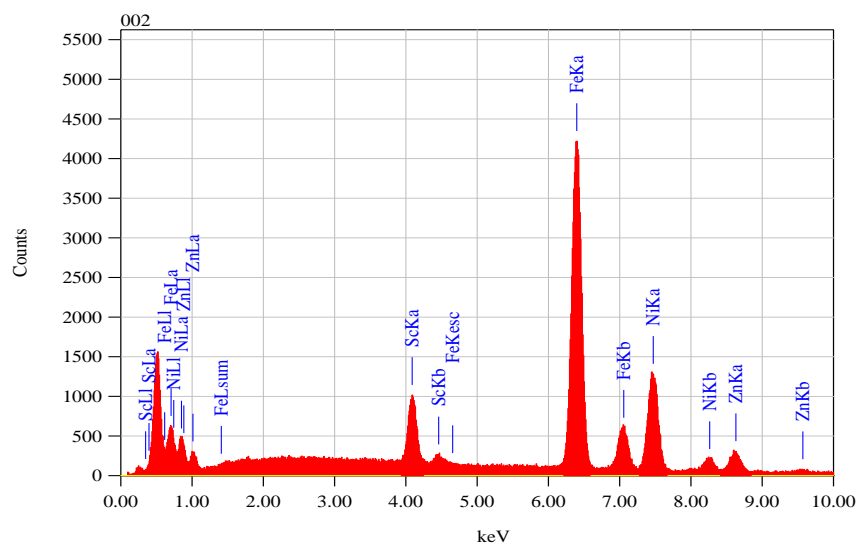


Рис. 2. EDX спектр продукта синтеза шпинели  $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Sc_{0.20}Fe_{1.8}O_4$ .  
Содержание Sc - 6.60 ат. % Sc.

Проведен анализ зависимости магнитных характеристик замещенных ферритов от природы и количества внедренного редкоземельного элемента. Из этих данных следует, что изученные образцы наследуют характеристики, типичные для магнитомягких материалов с низкими значениями коэрцитивной силы. Увеличение коэрцитивной силы с ростом концентрации РЗЭ связано с уменьшением размеров частиц и ростом межзеренных границ, затрудняющих движение доменов.

Подготовлены образцы для измерения диэлектрических характеристик.

*Практическая значимость полученных результатов.* Никель-цинковый ферриты и изделия на их основе могут быть использованы для поглощения электромагнитных волн в низкочастотном диапазоне спектра. Положительные результаты данных исследований могут оказать эффективное воздействие как на магнитные и электрические

характеристики модифицированных ферритов, так и на функциональные свойства материалов и покрытий на их основе.

*Основные публикации по проекту*

1. Синтез, микроструктура и магнитные свойства никель-цинкового феррита  $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ , допированного редкоземельными элементами. Авторы: Г.В. Базуев, О.И. Гырдасова, Т.И. Чупахина, С.И.Новиков, XVII Международный, междисциплинарный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-17), Ростов-на Дону-Туапсе, 10-15 октября 2014 г. Труды Симпозиума. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2014, вып. 17, т.1, с. 21-24.
2. Исследование высокочастотных свойств покрытий на основе магнитных металлических и оксидных материалов. Авторы: А.Ю. Кузнецов, А.А.Мысик, А.Е.Ермаков, М.А.Уймин, А.С.Конев, С.Н.Новиков, В.В.Майков, В.А.Баринев, Г.В.Базуев, Д.И.Туркин. Сб. "Новые технологии"- Материалы X Всероссийской конференции, Т.1, М., РАН, 2013, с. 40-51.

Проект РФФИ-«Урал» №13-03-96118

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ НОВЫХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ МАЙЕНИТА ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ, ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ И КАТАЛИЗА**

Зуев А.Ю., Цветков Д.С., Цветкова Н.С., Иванов И.Л.,  
Середа В.В., Степарук А.С.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
E-mail: andrey.zuev@urfu.ru

*Цель проекта.* На 2014 год сформулированы следующие цели:

- 1) Исследование возможности синтеза твёрдых растворов состава  $Ca_{12}Al_{14-x}Ni_xO_{33}$ ;
- 2) Изучение химического взаимодействия майенита с металлической платиной;
- 3) Исследование гидратации майенита;
- 4) Анализ дефектной структуры майенита  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  и на этой основе описание его физико-химических свойств

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.*

- 1) В работе использован стандартный керамический метод синтеза.
- 2) Метод полнопрофильного анализа структуры (софт "Fullprof 2012").
- 3) Термогравиметрический анализ в атмосфере с контролируемым составом, термовесы DynTherm LP-ST (Rubotherm GmbH, Бохум, Германия).

Образец массой 0.5-1 г помещали в держатель термовесов, задавали необходимое парциальное давление кислорода или воды путём пропускания газовой смеси заданного состава, а затем фиксировали изменение массы образца при постоянном давлении кислорода или воды в зависимости от температуры, как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. Для задания необходимого  $p_{H_2O}$  использовали гигростаты, т.е. насыщенные растворы солей, таких как KBr, LiCl,  $p_{H_2O}$  над которыми известно и очень устойчиво.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.*

1. Исследована возможность получения твёрдых растворов на основе майенита с замещением алюминия на никель. Установлено, что значительного растворения никеля в подрешётке алюминия в майените не происходит, в качестве наиболее вероятных причин этого можно указать существенную разницу кристаллических радиусов, электроотрицательностей. Кроме того, химическая природа никеля и алюминия существенно отличаются. На основании анализа данных по кристаллическим радиусам и электроотрицательностям показано также, что выбор допанта для майенита представляет существенные трудности. В дальнейшей работе представляет интерес изучить возможность синтеза твёрдых растворов на основе майенита, содержащих титан в позициях алюминия, поскольку кристаллические радиусы ионов  $Ti^{4+}$  и  $Al^{3+}$  близки, как и электроотрицательности Al и Ti.

2. Контактный отжиг майенита с порошкообразной платиной показал наличие химического взаимодействия между ними (рис. 1), что накладывает ограничения на проведение термогравиметрических измерений и исследование электропроводности. В обоих случаях необходимо исключать контакт майенита с платиной. Состав продуктов взаимодействия  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  с Pt установить не удалось, поскольку в картотеке PDF-2 ICDD отсутствует соответствующая информация. Таким образом, этот вопрос требует дальнейшего изучения и представляет отдельный научный и прикладной интерес.

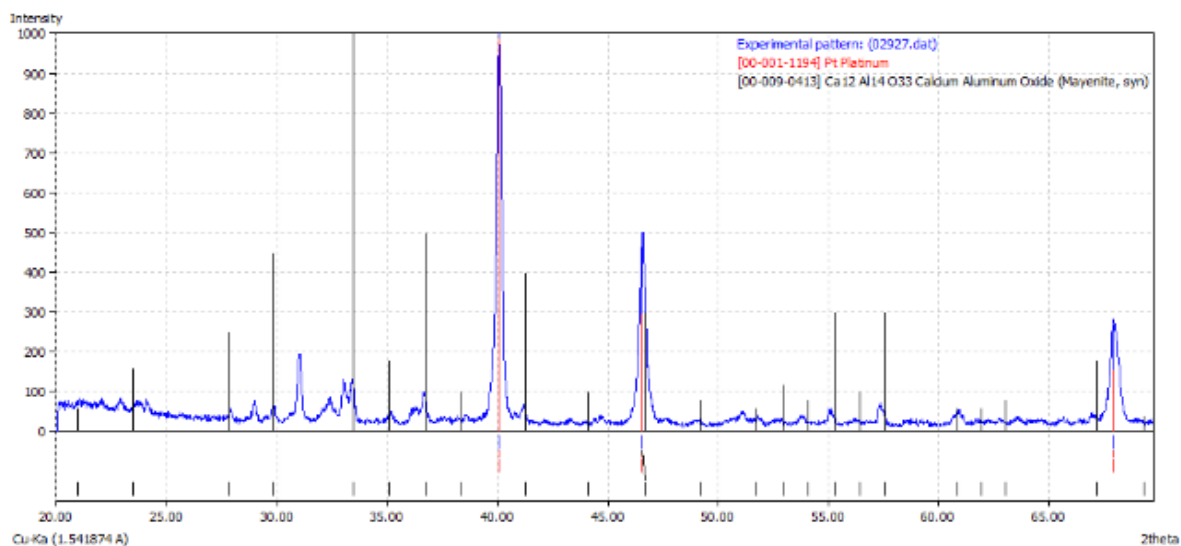


Рис. 1. Дифрактограмма реакционной смеси  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}+Pt$  после отжига при 1300 °С. Идентифицированы следующие фазы:  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  и Pt

3. Исследована гидратация майенита в атмосферах различной влажности и при различных температурах.

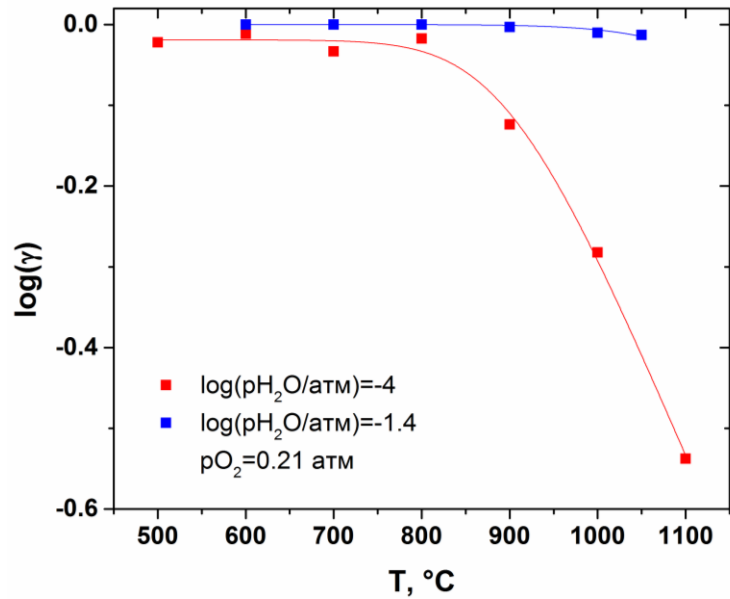


Рис. 2. Концентрация воды в майените  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-\delta}$  в зависимости от температуры. Точки – эксперимент, линии – расчёт по модели

На рис. 2 представлена концентрация воды в майените в зависимости от температуры при различных парциальных давлениях паров воды в атмосфере. Из приведённого рисунка видно, что во влажной атмосфере дегидратация майенита не практически не происходит даже при температуре 1100 °С, что находит своё отражение в очень большой отрицательной энтальпии гидратации -238 кДж/моль.

4. Предложена и успешно верифицирована модель дефектной структуры майенита, основанная на кристалле сравнения, выбранном традиционным способом. Эта модель успешно применена для анализа поведения общей электропроводности майенита в сухой атмосфере (рис. 3), описания его гидратации в атмосферах различной влажности и при различных температурах.

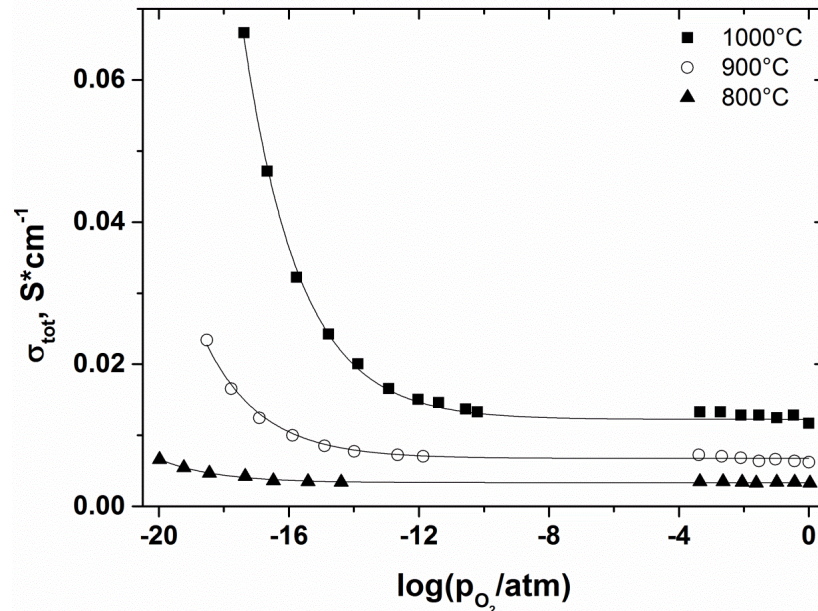


Рис. 3. Общая электропроводность майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  в зависимости от  $T$  и  $p\text{O}_2$  в сухой атмосфере. Точки – результаты работ [1,2], линии расчёт по предложенной модели дефектной структуры

Как видно из рис. 2 и 3, величины, рассчитанные по предложенной модели, хорошо согласуются с экспериментально найденными. В результате верификации модели определены температурные зависимости констант равновесия квазихимических реакций её составляющих. На этой основе проведена оценка кислородной нестехиометрии в майените. Определены стандартные энтальпия и энтропия гидратации  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , которые составили -238 кДж/моль и -121 Дж/моль\*К.

1. D.-K. Lee, L. Kogel, S.G. Ebbinghaus, I. Valov, H.-D. Wiemhoefer, M. Lerch, J. Janek, Defect chemistry of the cage compound,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-d}$ -understanding the route from a solid electrolyte to a semiconductor and electride. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3105–3114
2. J. Janek and D.-K. Lee, Defect Chemistry of the Mixed Conducting Cage Compound  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , *Journal of the Korean Ceramic Society.* 47 (2010) 99-105

*Практическая значимость полученных результатов.* Результаты исследования предоставляют ценную информацию по методам синтеза керамических образцов и получению монокристаллов майенита в области практического материаловедения (в том числе нано-материалов), химии и физики твердого тела, могут служить справочной информацией.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Степарук А.С., Цветков Д.С. Получение майенита различными методами. // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург, 23–26 апреля 2013 г. Издательство Уральского университета, 2013. С.215-216.*
2. D.S. Tsvetkov, A.S. Steparuk, A.Yu. Zuev *Oxygen nonstoichiometry and defect structure of mayenite // Abstracts of the International Symposium on the Reactivity of Solids, Saint Petersburg, Russia, 9-13 June 2014, С. 264.*
3. D.S. Tsvetkov, A.S. Steparuk, A.Yu. Zuev *Oxygen nonstoichiometry and defect structure of mayenite // Abstracts of the 17<sup>th</sup> International Conference on solid State Protonic conductors, KIST, Seoul, Korea, September 14-19, 2014, С. 122.*
4. Степарук А.С., Телегин С.В., Цветков Д.С., Зувев А.Ю. Выращивание монокристалла майенита и исследование его свойств // *Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» Екатеринбург, 23–25 апреля 2014 г., С. 183-184.*
5. D.S. Tsvetkov, A.S. Steparuk, A.Yu. Zuev, *Defect structure and related properties of mayenite  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  // Solid State Ionics, 2014 – submitted for publication.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-03-96032

**ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ И ГОЛОГРАФИЯ КАК НОВЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОИСТЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ТИТАНА И ВИСМУТА, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ D-МЕТАЛЛАМИ**

Кузнецов М.В., Огородников И.И., Шкварин А.С., Титов А.Н.,  
Суетин Д.В., Бушкова О.В., Ворох А.С.

*Институт химии твердого тела Уральское отделение РАН,  
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская 91  
E-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru*

*Цель проекта* - развитие новых аналитических методов (рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) и фотоэлектронной голографии (ФГ)) для изучения и визуализации атомной структуры поверхности твердых тел. Также в проекте развиваются новые подходы спектрального анализа с использованием синхротронного излучения, а также оригинальные методы синтеза при создании на основе дихалькогенидов титана литиевых источников тока. В качестве объектов исследования выступали достаточно сложные системы - поверхности (111) слоистых кристаллов халькогенидов  $1T\text{-TiSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X:Se,Te), в случае халькогенидов висмута изучались как чистая поверхность, так и ее модификация железом, кобальтом, марганцем и индием. Интерес к этим системам обусловлен их уникальными физическими свойствами: диселенид титана характеризуется фазовым переходом в состояние с волнами зарядовой плотности (ВЗП), халькогениды висмута относятся к классу, так называемых, топологических изоляторов. Проект посвящен анализу структуры поверхностей перечисленных халькогенидов методами фотоэлектронной дифракции и голографии, включающими в себя как эксперимент, так и модельные расчеты. В качестве дополнительных методов использовались рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (синхротронный источник возбуждения и лабораторный спектрометр), сканирующая туннельная микроскопия и теоретические квантово-химические расчеты.

*В результате выполненных в рамках проекта исследований впервые:*

1. Разработаны новые методы – рентгеновская фотоэлектронная дифракция (РФД) и фотоэлектронная голография (ФГ) для анализа и 3D-визуализации атомной структуры поверхности твердых тел. В качестве объектов исследования выступают поверхности топологических изоляторов – халькогениды висмута (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Фотоэлектронные голограммы получаются за счет рассеяния электронов, вылетевших из атомов на поверхности при облучении рентгеновскими фотонами, на соседних атомах. Для каждого сорта атомов фотоэлектронная голограмма индивидуальна. Компьютерная обработка экспериментальных голограмм позволяет решить обратную задачу – реконструировать 3D-изображение атомного окружения вокруг атомов - источников фотоэлектронов. Анализ 3D-реконструкций для всех атомов, входящих в состав соединения, формирует общую картину структуры поверхности на глубину до 3 нм (рис.1).



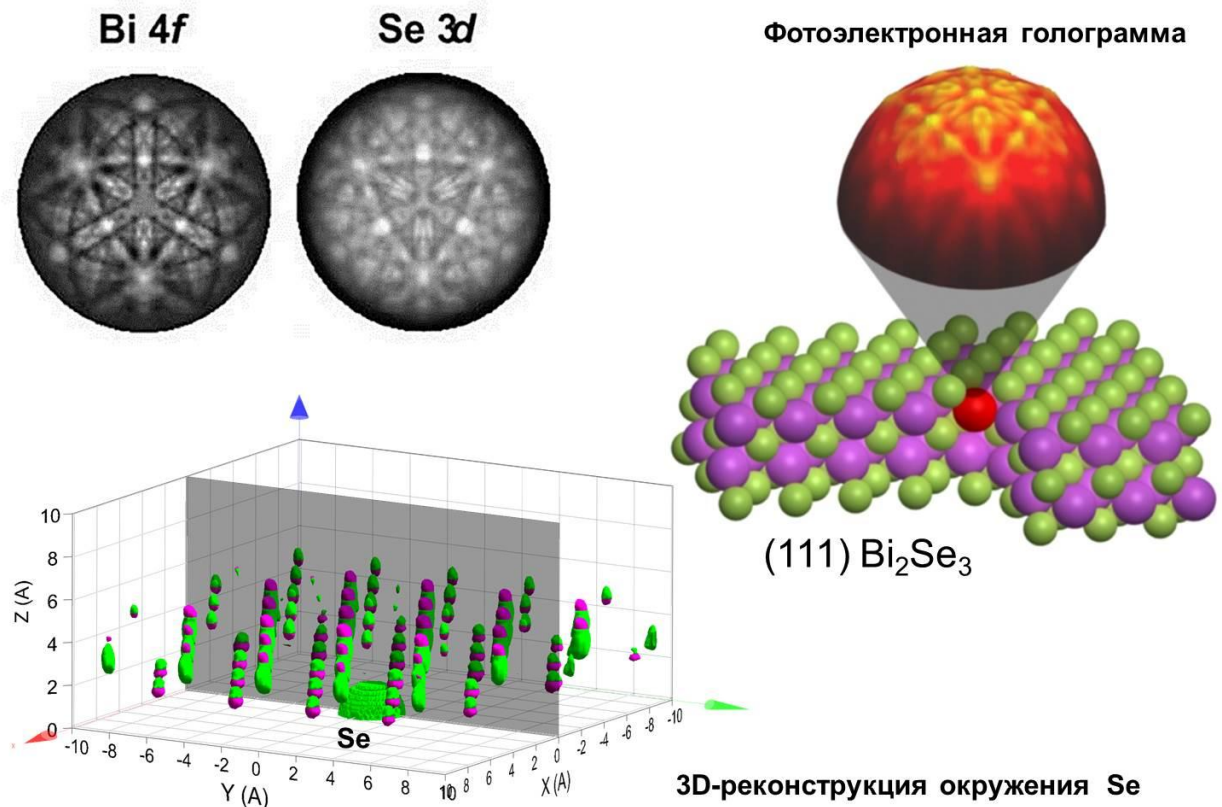


Рис.1. Фотоэлектронная голография поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ : сверху справа – иллюстрация получения фотоэлектронной голограммы при облучении поверхности рентгеновскими фотонами и эмиссии фотоэлектрона с атома Se; сверху слева – экспериментальные голограммы для двух атомов-компонентов соединения: Bi и Se; внизу – пример 3D-реконструкции ближайшего окружения атомов селена в поверхностных слоях, построена из экспериментальной голограммы Se 3d

2. Методами РФД и РФГ изучена структура поверхностных слоев кристалла  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{In}10\%)$ , проведены эксперименты и теоретические расчеты. Показано, что в поверхностных слоях атомы индия расположены на позициях висмута.

3. Выполнены эксперименты на синхротронном центре BESSY II (Берлин) по фотоэлектронной спектроскопии и дифракции поверхностей чистого скола (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и адсорбции на нем 1 ML Co. Результаты находятся на стадии обработки. Эти эксперименты являются продолжением исследований прошлого года – РФД и РФГ-анализа поверхностей (111) $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до и после адсорбции железа. Показано, что адсорбированные на (111) $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  атомы железа, помимо формирования поверхностных наноструктур (кластеров и островков), проникают под поверхность кристалла, где занимают позиции атомов висмута. Последние вытесняются на поверхность. Для данной адсорбционной системы впервые задействованы методы фотоэлектронной дифракции и голографии. Полученные результаты обсуждаются и готовятся к публикации.

4. Выполнены эксперименты по РФД и РФГ исследованию эпитаксиальных пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Mn}:4,8\text{at.}\%)$ . В отличие от монокристаллов селенида висмута здесь в РФД-картинах наблюдается симметрия шестого порядка вместо симметрии третьего порядка. Это свидетельствует о блочной структуре эпитаксиальных пленок, где равноценные блоки развернуты друг относительно друга на  $60^\circ$ . Ведутся теоретические исследования, объясняющую позиции марганца в структуре эпитаксиальных пленок. Предполагается, что атомы Mn располагаются в ван-дер-Ваальсовой щели структуры халькогенида.

5. В рамках проекта впервые проведено исследование рентгеновских фотоэмиссионных и адсорбционных спектров  $\text{TiS}_3$ . Были выращены монокристаллы  $\text{TiS}_3$  и с использованием синхротронного излучения (Elettra, линия C1PO) записаны спектры основных уровней и спектры валентной полосы. Для описания экспериментальных спектров проведены первопринципные расчеты (FP-LAPW). Проведена интерпретация электронных спектров. Эти исследования являются частью программы по интеркаляции данного материала литием для изучения перспектив его использования в литиевых батареях.

6. В рамках проекта изучены прикладные аспекты использования слоистых дихалькогенидов титана для повышения зарядо-разрядных характеристик электрохимических систем, увеличение их циклического ресурса и долговечности при сохранении высокой плотности энергии. В отчетном году исследовано влияние замещения по подрешетке титана на электрохимическую интеркаляцию лития в  $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$ . Установлено, что интервал обратимой интеркаляции в данном материале составляет  $0 \leq x \leq 2$  при незначительной потере обратимости емкости. Иными словами, максимальная концентрация интеркалированного лития составляет две мольные единицы на мольную единицу исследуемого материала и отвечает составу  $\text{Li}_2\text{V}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$ . На основании полученных данных оценена теоретическая удельная емкость  $\text{V}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  как 259 мАч·г, что в полтора раза выше, чем характеристика традиционного катодного материала  $\text{LiCoO}_2$ .

*Основные публикации по проекту*

1. Y. M. Yarmoshenko, A. S. Shkvarin, M. V. Yablonskikh, A. I. Merentsov, A. N. Titov. *Localization of charge carriers in layered crystals  $\text{M}_x\text{TiSe}_2$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$ ) studied by the resonant photoemission.* // *J. Appl. Phys.* 114, 133704 (2013).
2. М.В. Кузнецов, И.И. Огородников, А.С. Ворох. *Фотоэлектронная дифракция и голография как методы исследования локальной атомной структуры поверхности твердых тел. Обзор.* // *Успехи химии*, Т. 83, С.13-37 (2014).
3. M.V.Yablonskikh, A.S.Shkvarin, Yu.M.Yarmoshenko, A.I.Merentsov, M.V.Kuznetsov, A.N.Titov. *Observing of Ti, Cr and Mn 2p-3d resonance in valence band of titanium dichalcogenides.* // *Journal of Physics: Conference Series.* 425, 102004 (2013).
4. M. V. Kuznetsov, L.V. Yashina, J. Sánchez-Barriga, I. I. Ogorodnikov, A.S. Vorokh, A.A. Volykhov, R.J. Koch, V.S. Neudachina, M. E. Tamm, A.P. Sirotnina, A. Yu. Varykhalov, G. Springholz, G. Bauer, J.D. Riley, O. Rader. *Atomic structure of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (111) surfaces probed by photoelectron diffraction and holography.* // *Phys. Rev. B (in press)* (2014).
5. А.С. Шкварин, Ю.А.Ярмошенко, М.В.Яблонских, А.И.Меренцов, А.Н.Титов. *Исследование электронной структуры  $\text{TiS}_3$  методами рентгеновской спектроскопии.* // *Журнал структурной химии.* Т.55, №6, С.1095-1099 (2014).
6. А.С. Ворох, И.И. Огородников, М.В. Кузнецов. *Комплекс методов СТМ, РФД и фотоэлектронной голографии для идентификации структуры поверхностных слоев  $1\text{T-TiSe}_2$ .* // *16-й международный симпозиум "Упорядочение в минералах и сплавах", 12-17 сентября 2013, г. Ростов-на-Дону – Туапсе, Россия, Том.II, С.15-18.*
7. И.И.Огородников, А.С.Ворох, М.В. Кузнецов. *Фотоэлектронная дифракция и голография как методы изучения локальной атомной структуры поверхности твердых тел.* // *16-й международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов.", 7-12 сентября 2013, г. Ростов-на-Дону – Туапсе, Россия, Том I, С. 222-223.*
8. М.С.Брежестовский, Е.А.Суслов, О.В.Бушкова, А.Н.Титов. *Влияние по подрешетке титана на электрохимическую интеркаляцию лития в диселенид титана.* // *Материалы XIII Международной конференции "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах", 16-19 сентября 2014 г., Алматы, Казахстан.*

Проект РФФИ-«Урал» №13-03-96035а

**КИНЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАЦЕМИЧЕСКИХ N-АЦИЛ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА И БЕНЗОКСАЗИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРООРГАНИЗМОВ**

Левит Г.Л.<sup>1</sup>, Чулаков Е.Н.<sup>1</sup>, Демаков В.А.<sup>2</sup>, Максимов А.Ю.<sup>2</sup>, Ремезовская Н.Б.<sup>2</sup>,  
Груздев Д.А.<sup>1</sup>, Садретдинова Л.Ш.<sup>1</sup>, Тумашов А.А.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского  
Уральского отделения РАН, Екатеринбург,  
620990, ул. Софьи Ковалевской, 22*

<sup>2</sup> *Институт экологии и генетики микроорганизмов  
Уральского отделения РАН, Пермь  
E-mail: ca512@ios.uran.ru*

*Цель проекта.* Проект направлен на решение фундаментальной проблемы установления закономерностей, определяющих эффективность микробиологического асимметрического синтеза, и разработке на их основе оригинальных методов получения стереоизомеров органических соединений.

Конкретная фундаментальная задача, на решение которой направлен предлагаемый проект, состоит в разработке методов получения энантиомерно чистых хиральных соединений, в частности гетероциклических аминов. Хиральные амины, в структуре которых аминогруппа находится вблизи асимметрического центра, являются ключевыми промежуточными продуктами в синтезе практически важных органических соединений: антибиотиков, хиральных катализаторов, реагентов для разделения оптических изомеров в результате их дериватизации и пр.

В рамках настоящего проекта предполагается исследовать процессы синтеза энантиомеров гетероциклических аминов, производных хинолина и бензоксазина, на основе кинетического разделения при микробиологическом гидролизе их N-ацильных производных. Суть работы состоит в получении из рацемических аминов N-ацильных производных и последующей микробиологической трансформации амидов, приводящей к избирательному гидролизу одного из энантиомеров. На основе анализа степени превращения и оптической чистоты образовавшегося амина и не вступившего в реакцию амида проводится отбор наиболее подходящих штаммов микроорганизмов. Для микробиологического гидролиза использованы полученные в результате селекции штаммы аэробных гетеротрофных микроорганизмов – актинобактерий, в частности рода *Rhodococcus* и протеобактерий, в частности рода *Pseudomonas*, способные трансформировать производные хинолина и бензоксазина.

В соответствии с основной задачей проекта к концу 2014 г. было предусмотрено:

1. Синтезировать исходные N-бензоил производные гетероциклических аминов: 2,3-дигидро-3-метил-2H-[1,4]бензоксазина и 2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина в виде рацемических смесей.

2. Разработать методы анализа химического состава реакционной смеси с помощью ВЭЖХ на силикагеле и энантиомерного состава разделяемых аминов с использованием хиральной ВЭЖХ; провести отнесение конфигурации соединений.

3. Провести выбор штаммов микроорганизмов, наиболее пригодных для микробиологического кинетического разделения рацемических гетероциклических аминов в результате трансформации их бензоильных производных.

4. Исследовать микробиологическое кинетическое разделение рацемических гетероциклических аминов исходя из их N-бензоил производных; изучить влияние условий процесса (растворитель, pH, температура, концентрация, продолжительность реакции) на степень превращения и стереохимический результат процесса.

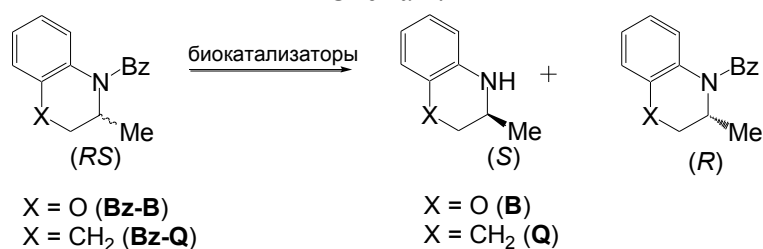
Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта. Для мониторинга результатов энантиоселективной микробиологической трансформации рацемических N-бензоил производных гетероциклических аминов использован метод ВЭЖХ на силикагеле и ВЭЖХ на хиральной неподвижной фазе. Для идентификации отобранных штаммов микроорганизмов использовали методы полифазной таксономии и анализа генов 16S РНК. Таксономическая принадлежность грамположительных и грамотрицательных штаммов была подтверждена с помощью полимеразной цепной реакции с видоспецифичными праймерами 16S РНК *Rhodococcus erythropolis*, *Rh. rhodochrous* и *Rh. ruber*.

Важнейшие результаты, полученные за отчетный период. В результате выполнения проекта в отчетный период разработан метод синтеза N-бензоил производных 3,4-дигидро-3-метил-2H-[1,4]бензоксазина и 2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина в виде рацемических смесей. Для отнесения пиков на хроматограммах получены (S)-энантиомеры N-бензоил-3,4-дигидро-3-метил-2H-[1,4]бензоксазина и N-бензоил-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина. Разработана ВЭЖХ методика определения N-бензоил-3,4-дигидро-3-метил-2H-[1,4]бензоксазина, N-бензоил-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина и их деацилированных производных в биологических пробах. Разработана методика определения энантиомерного состава образующихся в результате биотрансформации аминов и непрореагировавших амидов с использованием ВЭЖХ на хиральной неподвижной фазе.

В отчетный период проведен отбор и определены условия выращивания микроорганизмов, способных к трансформации амидов; найдены оптимальные условия проведения процесса (состав среды, pH, температура). В результате селекции получены штаммы микроорганизмов (*Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Microbacterium*), способных к трансформации N-бензоил-3,4-дигидро-3-метил-2H-[1,4]бензоксазина и N-бензоил-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина.

В отчетный период исследованы процессы биокаталитического гидролиза N-бензоил-3,4-дигидро-3-метил-2H-[1,4]бензоксазина (**Bz-B**) и N-бензоил-2-метил-1,2,3,4-тетрагидро-хинолина (**Bz-Q**) в присутствии штаммов микроорганизмов (схема 1). Среди изученных штаммов выявлены штаммы, способные гидролизовать N-бензоил производные бензоксазина и тетрагидрохинолина. Наиболее активными являются *Rh. erythropolis* ПЗ-8, *Microbacterium* sp. 20-11с и *Rh. erythropolis* 416.

Схема 1.



Полученный результат имеет принципиальное значение, поскольку ранее на библиотеке из 500 штаммов было показано, что бензоиламиды производных бензоксазина не подвергаются микробиологическому гидролизу [Miyadera A., Imura A. Enantioselective synthesis of a key intermediate of Levofloxacin using microbial resolution. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, V. 10, p. 119-123]. Таким образом, впервые получены штаммы, способные гидролизовать N-бензоил производные бензоксазина. Однако установлено, что указанный процесс протекает недостаточно стереоселективно, и в результате биотрансформации наряду с (S)-амином образуется (R)-амин (в случае *Rh. erythropolis* ПЗ-8 и *Microbacterium* sp. 20-11с). Причины этого явления требуют дополнительного исследования с целью определения условий повышения энантиоселективности изучаемого процесса.

Проведенные исследования показали, что результат микробиологической трансформации N-ацильных производных гетероциклических аминов существенным

образом зависит как от природы используемого штамма, так и от строения ацильной группы субстрата. Варьируя строение ацильной группы субстрата и природы штамма можно добиться высокой энантиоселективности процесса гидролиза.

*Практическая значимость полученных результатов.* По завершении выполняемого проекта полученные результаты могут быть использованы в рамках Приоритетных направлений развития науки техники (4.5. Химический и биологический синтез лекарственных средств и пищевых продуктов) с учетом Приоритетных направлений научных исследований для Свердловской области – научные основы создания перспективных технологий и новых материалов. Предлагаемое название работы: «Синтез полупродуктов получения высокоэффективных антибиотиков на основе процессов асимметрической биотрансформации». Планируемая продолжительность работы – 5 лет. В результате будет разработан оригинальный способ получения энантиомеров 7,8-дифтор-3,4-дигидро-3-метил-2H-[1,4]бензоксазина и других гетероциклических аминов, являющихся ключевыми интермедиатами в синтезе современных антибиотиков.

*Основные публикации по проекту*

1. Чулаков Е.Н., Мартюшова Г.П., Тумашов А.А., Садретдинова Л.Ш., Левит Г.Л., Краснов В.П. Определение содержания 3,4-дигидро-3-метил-2H-[1,4]бензоксазина, 2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина и их N-бензоил производных в смеси методом ВЭЖХ // Сборник тезисов IV Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», Пермь 20-24 октября 2014 г. – С.160.
2. Чулаков Е.Н., Тумашов А.А., Левит Г.Л., Краснов В.П. Определение содержания 3,4-дигидро-3-метил-4H-[1,4]бензоксазина, 2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина и их N-ацетил производных в смеси методом ВЭЖХ // Сборник тезисов IV Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», Пермь 20-24 октября 2014 г. – С.161.
3. Chulakov E.N., Levit G.L., Tumashov A.A., Lugovskaya N.P., Remezovskaya N.B., Maksimov A.Yu., Demakov V.A., Krasnov V.P. Enantioselective microbial synthesis of (S)-7,8-difluoro-2,3-dihydro-3-methyl-2H-[1,4]benzoxazine // *Mendeleev Commun.* – 2014. – in press (registr. no. 14/4473).

Проект РФФИ-«Урал» № 13-03-96093

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ С АКТИВНОЙ СУЛЬФИДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Марков В.Ф., Бобылев А.Е., Иканина Е.В., Маскаева Л.Н.,  
Туленин С.С., Чуфаров А.Ю.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.  
E-mail: v.f.markov@urfu.ru

*Цель проекта.* Синтез новых композиционных сорбентов на основе сильноокислого катионита КУ-2×8 и сульфидов меди(II), цинка, свинца, селективных к тяжелым цветным металлам. Изучение их состава, микроструктуры, сорбционных свойств. Выбор указанных композиций связан с высоким сродством сульфидной серы к тяжелым металлам, что позволяет при высокой сорбционной емкости резко повысить к ним избирательность ионообменной смолы.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Синтез композиционных сорбентов осуществлялся постадийным методом, в основе которого лежит коллоидно-химическое осаждение частиц сульфидов металлов тиокарбамидом в матрице катионообменной смолы. Метод позволяет гибко регулировать условия синтеза и обеспечивает возможность получения сульфидной фазы в высокофункциональном состоянии. До настоящего времени указанный способ создания подобных композиций не применялся.

Состав, микроструктура и характер распределения частиц дисперсной фазы сульфидов металлов в матрице катионита композиционных сорбентов изучались с использованием энергодисперсионного элементного анализа, рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии. С целью изучения сорбционных свойств синтезированных композиций в работе было проведено их потенциометрическое титрование. Для определения граничных условий образования твердой фазы сульфидов свинца, меди (II), цинка, а также примесных фаз гидроксидов и цианамидов металлов была использована оригинальная расчетная методика с использованием термодинамических констант.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* В зависимости от природы соли металла, щелочности раствора тиокарбамида и температуры при выполнении проекта определены оптимальные условия формирования твердой фазы сульфидов цинка, меди, свинца в матрице катионита КУ-2×8, с целью синтеза композиций КУ-2×8 – ZnS, КУ-2×8 – CuS, КУ-2×8 – PbS. Критерием выбора параметров процесса синтеза служили их сорбционные свойства по отношению к меди (II). Для композиционных сорбентов КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–CuS установлено, что динамическая обменная емкость сорбентов по меди (II) при использовании различных солей возрастает в ряду сульфаты → нитраты → хлориды. Было установлено, что оптимальной с точки зрения емкости по меди для сорбента КУ-2×8–CuS является температура щелочного раствора тиокарбамида 343 К, для сорбента КУ-2×8–PbS 363 К.

В работе определены фазовый и элементный состав синтезированных композиционных сорбентов КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–PbS, КУ-2×8–ZnS. Проанализировав результаты элементного химического анализа по углероду, кислороду, сере, натрию, цинку и свинцу (рис. 1), был сделан вывод о том, что в матрице катионита КУ-2×8 удалось иммобилизовать активную фазу сульфидов металлов. Установлено, что сульфидная фаза состоит из частиц неправильной формы с размерами от 1–2 до 10 мкм, сформированных из наноразмерных агрегатов. Максимальное локальное содержание сульфидной фазы в пересчете на металл в композиционном сорбенте КУ-2×8–ZnS достигает 25 ат%, в сорбенте КУ-2×8–PbS составляет около 21 ат%.

Анализ результатов потенциометрического титрования композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS и КУ-2×8–ZnS показал, что их ионообменная емкость по ионам натрия составляет 0.66 - 0.71 мг-экв/г, по ионам хлора 1.47–1.78 мг-экв/г, каждая из которых является суммой емкостей двух выявленных ионогенных групп. Исследуемые сорбенты являются бифункциональными амфолитами. Для композиционного сорбента КУ-2×8–PbS найденные значения показателей констант диссоциации  $pK_a$  для первой и второй ионогенной групп по катионам натрия составили 7.19 и 8.86, по анионам хлора 5.98 и 4.14 соответственно. Для композиционного сорбента КУ-2×8–ZnS эти значения по  $Na^+$  и  $Cl^-$  соответственно 6.85; 7.36 и 6.02; 4.20.

Типичные кинетические кривые сорбции меди, кадмия, цинка синтезированными композиционными сорбентами демонстрируют, что кинетика сорбции металлов имеет активный характер и не затруднена внутризеренной диффузией. Анализ полученных результатов по величинам полной динамической сорбционной емкости композиционных сорбентов КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS по меди (II) в сравнении с результатами сорбции индивидуальным катионитом КУ-2×8 позволил сделать вывод, что

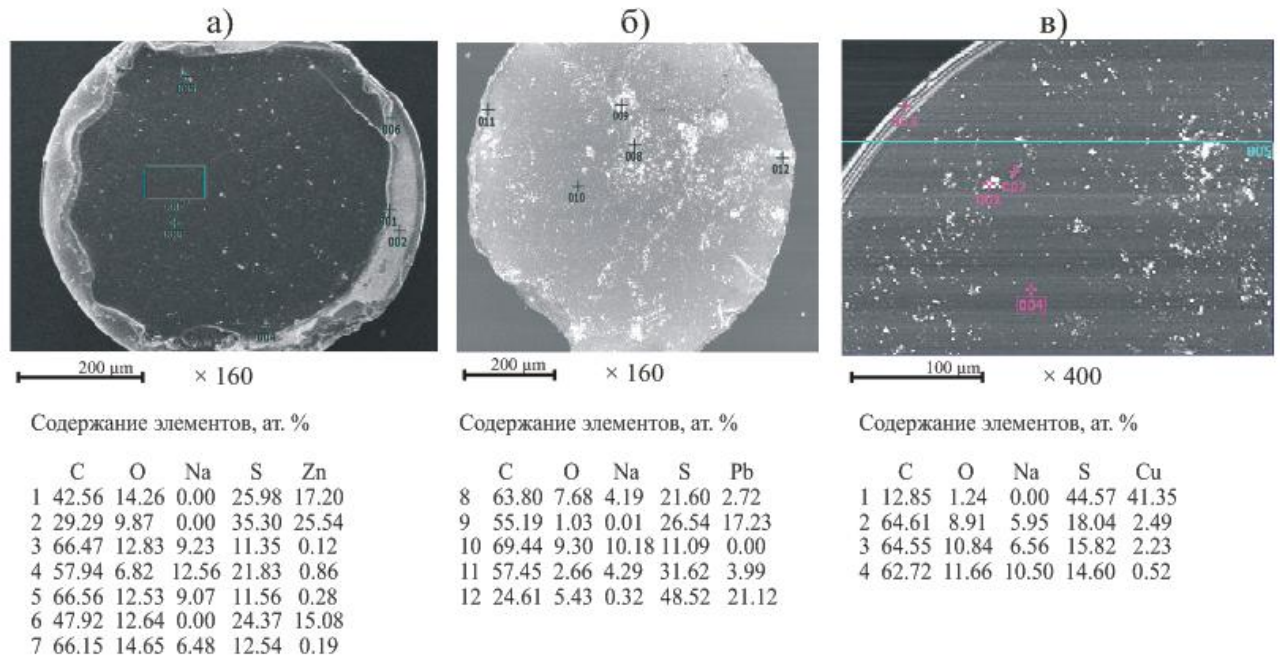


Рис. 1. Микроизображение гранулы композиционных сорбентов KY-2×8-ZnS (а), KY-2×8-PbS (б), KY-2×8-CuS (в) с результатами элементного анализа по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

синтезированные композиты в ряде случаев превосходят его емкость вдвое, приближаясь к 3 ммоль/г.

Наиболее высокие величины сорбционной емкости по меди имеет композиция KY-2×8-ZnS. Для композиционного сорбента KY-2×8-PbS сорбируемость меди, в частности, зависит от анионного фона раствора. Так емкость при сорбции из раствора нитрата вдвое превосходит аналогичную величину для раствора сульфата меди.

Изучение селективности исследуемых композиционных сорбентов по отношению к тяжелым цветным металлам было проведено на примере KY-2×8-PbS в сравнении и базовым катионитом KY-2×8 путем сорбции меди(II) из модельных растворов сложного солевого состава. В качестве добавки фонового электролита использовались растворы хлоридов натрия, калия и кальция в концентрациях до 10 раз превышающих содержание меди. Установлено, что композиционный сорбент KY-2×8-PbS в 1.3-4.5 раза превосходит по полной емкости и в 9 и более раз по динамической емкости базовый катионит KY-2×8. Обращает на себя внимание практически равные нулю емкости “до проскока” по меди(II) для последнего при значительных для практики значениях этого показателя у композиционного сорбента (см. таблицу 1)

Относительно высокие результаты по сорбируемости меди(II), цинка, кадмия, синтезированными композициями нашли удовлетворительное объяснение с позиций предложенного в работе механизма координационной сополимеризации. Процесс сорбции основывается на образовании координационных связей ионов металлов с сульфидной серой. В работе показано, что величины полной динамической обменной емкости композиционных сорбентов по меди (II), кадмию, цинку в целом коррелируют с показателями произведения растворимости соответствующих сульфидов металлов.

Таблица 1. Динамическая и полная динамическая сорбционная емкость по меди (II) композиционного сорбента КУ-2×8–PbS и сильнокислого катионита КУ-2×8 при сорбции из 0.005М раствора меди(II) в присутствии фоновых электролитов

рН раствора	Солевой фон		Катионит КУ-2×8		Композиция КУ-2×8–PbS	
	Электролит	Концентрация, ммоль/л	ДОЕ	ПДОЕ	ДОЕ	ПДОЕ
			ммоль/г		ммоль/г	
5.2	KCl	0.001	0.0	1.8	0.93	1.71
		0.005	0.0	1.55	1.02	2.21
		0.050	0.0	1.0	0.71	1.57
	CaCl <sub>2</sub>	0.001	0.0	1.75	1.02	2.24
		0.005	0.25	1.25	0.51	1.79
		0.025	0.2	0.5	0.61	1.45
		0.050	0.0	0.3	0.36	1.35
10.7	NaCl	0.005	0.75	1.45	1.73	2.84
		0.025	0.6	1.2	0.99	2.40
		0.050	0.35	1.15	0.98	2.41

*Практическая значимость полученных результатов.* Полученные при выполнении проекта результаты демонстрируют возможность формирования высокоемких и селективных по меди, другим тяжелым цветным металлам композиционных сорбентов “катионообменная смола – сульфид металла”, использование которых на практике позволит значительно повысить эффективность очистки промывных и сточных вод предприятий и улучшить экологическую обстановку в регионе. Исследуемые сорбенты являются перспективными объектами для коммерциализации.

*Основные публикации по проекту*

1. Бобылев А.Е., Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Композиционные сорбенты на основе катионита КУ-2-8 с наноструктурированной гидроксидной или сульфидной активной компонентой. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 3. С. 238–246.
2. Марков, В.Ф. Синтез композиционных сорбентов на основе катионита КУ-2×8 с сульфидной компонентой / В.Ф. Марков, А.Е. Бобылев, Л.Н. Маскаева // Материалы IX международной научно-практической конференции «Современные научные достижения – 2013». Прага: Образование и Наука, 2013. – Т. 65. – С. 88-91. ISBN 978-966-8736-05-6
3. Марков, В.Ф. Очистка сточных вод от ионов Cu(II), Cd, Zn композиционными сорбентами на основе универсального катионита КУ-2-8 с сульфидной составляющей/ В.Ф. Марков, А.Е. Бобылев, Л.Н. Маскаева // Материалы XII международного научно-практического симпозиума и выставки «Чистая вода России». Екатеринбург: 2013. – С. 387-389. ISBN 987-5-905545-04-7.
4. Бобылев А.Е. Функциональные свойства композиционного сорбента КУ-2×8–PbS. / Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Чуфаров А.Ю. // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. - 2014. - Т.77. - №5. С.44-48.
5. Бобылев А.Е. Состав, структура и функциональные свойства органоминеральных композиционных сорбентов КУ-2×8–ZnS и КУ-2×8–PbS. / Бобылев А.Е. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Чуфаров А.Ю. // Журнал прикладной химии. - 2014. - Т.87. - №5. - С.581-588.
6. Бобылев А.Е. Функциональные свойства композиционных сорбентов “катионит КУ-2×8–сульфид металла”. / Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Евтюхов С.А. // Бултеровские сообщения. - 2014. - Т.38. - №5. - С.89-95.



Проект РФФИ-«Урал» № 13-03-96114

**МЕТАКОМПОЗИТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ТИПА  
«ДИЭЛЕКТРИК/ПОЛУПРОВОДНИК»**Пестерева Н.Н., Нейман А.Я. Корона Д.В., Котенёва Е.А., Кузнецов Д.К.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.  
E-mail: Natalie.Pestereva@urfu.ru

*Цель проекта:*

- Физико-химический механизм генезиса ионной проводимости в композитах типа «полупроводник | диэлектрик»;
- Поиск новых систем образующих метакомпозитные твердые электролиты (МТЭ) указанного типа;
- Установление роли интерфейсных неавтономных фаз в реализации исследуемого явления и свойствах МТЭ.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта:* метод твердофазного синтеза, метод рентгенографической аттестации, метод измерения электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода и температуры, числа переноса по методу Тубандта.

На этапе 2014 года проекта были проведены эксперименты с эвтектическими композитами типа «диэлектрик - полупроводник» в следующих системах:

1.  $\text{CaWO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$
2.  $\text{SrMoO}_4 - \text{MoO}_3$

Охарактеризованы основные параметры проводимости. Для части систем «полупроводник | диэлектрик | полупроводник» были проведены опыты в самопроизвольном режиме и в электрическом поле.

Получены следующие основные результаты и закономерности.

**1. Система  $\text{SrMoO}_4 - \text{MoO}_3$** 

- установлена зависимость летучести для  $\text{MoO}_3$  от температуры, показано, что оксид молибдена сублимирует при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ . Аналогичные данные представлены и в литературе;

- установлено, что в спонтанном режиме на интерфейсе  $\text{MoO}_3 | \text{SrMoO}_4$  в ячейке  $\text{Pt} | \text{MoO}_3 | \text{SrMoO}_4 | \text{MoO}_3 | \text{Pt}$  наблюдается втягивание  $\text{MoO}_3$  в брикет  $\text{SrMoO}_4$  и твердофазное растекание  $\text{MoO}_3$  по внутренней поверхности керамики молибдата. Определена кинетическая зависимость изменения массы  $\text{SrMoO}_4$  от времени отжига. Отмечены существенные различия в кинетике и механизме родственных систем на основе  $\text{MeWO}_4 - \text{WO}_3$ .

- определены температурные зависимости проводимости компонентов исследуемой системы. Обнаружено, после повторных высокотемпературных опытов проводимость керамики  $\text{SrMoO}_4$  значительно уменьшается, что связано с частичной или полной сублимацией  $\text{MoO}_3$  с границ зерен  $\text{SrMoO}_4$ .

Комплексом методов показано, что проводимость  $\text{SrMoO}_4$  имеет доминирующую ионную проводимость. Электро- и массоперенос происходит исключительно в образцах молибдата стронция внутренняя поверхность которого обогащена  $\text{MoO}_3$  при температурах выше температуры эвтектики, где одним из носителей является ион молибденила  $\{\text{MoO}_2^{2+}\}$ , что подтверждено методом Тубандта. В других случаях, когда зерна  $\text{SrMoO}_4$  принудительно очищены от сегрегированного  $\text{MoO}_3$  проводимость является кислородной, что также подтверждено методом Тубандта.

Метакомпозитный эффект для вольфраматных систем проявляется в резком увеличении электропроводности при малых добавках оксида вольфрама. Полученные в данном исследовании результаты демонстрируют, что проводимость обогащенного (не более 0,5%)  $\text{MoO}_3$  молибдата стронция на 2 порядка превышает значение «чистого»  $\text{SrMoO}_4$ . Однако, при добавке  $\text{MoO}_3$  в количестве более 1 мол.% происходит снижение электропроводности относительно керамического  $\text{SrMoO}_4$ , что так же сопровождается сменой носителя заряда, это видно по смене энергии активации от 0,4 эВ до 0,8 эВ.

Данные по измерению проводимости от активности кислорода подтверждают ионный характер проводимости композитов  $\{\text{SrMoO}_4 \cdot x\text{MoO}_3\}$ . Проводимость не зависит от активности кислорода.

## 2. Система $\text{CaWO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$

Перечислим ключевые результаты и закономерности, обнаруженные в настоящем исследовании:

- проведено комплексное исследование электрических и транспортных свойств в системе  $\text{CaWO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ ;
- установлена уникальность концентрационной зависимости общей проводимости композитов  $\text{CaWO}_4 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$ : (i) это первая система, где скачок проводимости достигает 5 порядков величины; (ii) в интервале  $0 < x < 25$  является чисто ионной;
- методом ЭДС измерены числа переноса ионов в композитах на основе  $\{\text{CaWO}_4 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5\}$ , где  $x = 0,5 \dots 30$  моль%, показано, что композиты проявляют доминирующую ионную проводимость  $x \leq 25$  моль%;
- методом измерения электропроводности от активности кислорода в газовой фазе показан ионный характер проводимости композитов до  $x \leq 20$  моль%;
- порог перколяции электронной проводимости ( $t_e \geq 0,5$ ;  $t_{\text{ion}} \leq 0,5$ ) отвечает составом с  $x_{\text{порог}} > 0,3$ . Это значение соизмеримо с аналогичной величиной для композитов  $\{\text{CaWO}_4 \cdot x\text{WO}_3\}$ .

Применение комплекса электрохимических методов ВТРФА и СЭМ-ЭДА привело к заключению, что при твердофазном растекании  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{MoO}_3$ ) (самопроизвольном диспергировании) на границе  $\text{CaWO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{SrMoO}_4/\text{MoO}_3$  образуется наноплёнка неавтономной фазы  $\text{MeW}(\text{Mo})\text{-s}$ , обладающей низкой поверхностной энергией и высокой подвижностью. Неавтономные фазы (НАФ) отсутствуют на равновесных диаграммах состояния, являются малоизученными объектами, их свойства радикально отличаются от свойств объёмных фаз. Отличительными чертами НАФ является их устойчивость и отсутствие границы раздела с подложкой на которой они образовались в силу чего термодинамически они устойчивее объёмных фаз (не затрачивается энергия на образование границы раздела). Предполагается, что именно особенности поведения вещества в неавтономном состоянии определяют основные функциональные свойства нанокомпозитов, особенно величину и природу их проводимости.

### Основные публикации по проекту

1. А.Я. Нейман, А.В. Карапетян, Н.Н. Пестерева Проводимость композитных материалов на основе  $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{WO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Sc}, \text{In}$ ) // *Электрохимия*, 2014, том 50, № 1, с. 66–77.
2. Г.С. Партин, Н.Н. Пестерева, Д.В. Корона, А.Я. Нейман Композитный эффект в системах  $\{(100\%-x)\text{CaWO}_4 - x\text{V}_2\text{O}_5\}$  и  $\{(100\%-x)\text{LaVO}_4 - x\text{V}_2\text{O}_5\}$ , прошла процедуру рецензирования и принята к публикации в журнал «*Электрохимия*».
3. Корона Д.В., Партин Г.С., Нейман А.Я. Электропроводность флюоритоподобных вольфраматов  $\text{Pr}_{6-x}\text{WO}_{12-1,5x}$  ( $x = 0,5; 0,75; 1; 1,25$ ), направлена на публикацию в журнал «*Электрохимия*».
4. Партин Г.С., Корона Д.В., Нейман А.Я., Белова К.Г. Электропроводность и гидратация флюоритоподобных фаз  $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-1,5x}$  ( $x = 0,4; 0,6; 0,8; 1$ ), прошла процедуру рецензирования и принята к публикации в журнал «*Электрохимия*».

5. A.Ya. Neiman, I.A. Vyatkin, N.N. Pestereva, D.A. Lopatin *Effect of structure peculiarities upon conductivity value and nature of scheelite-type tungstates  $Me^{2+}[WO_4]$  ( $Me=AEM$ ) and the same type but defect tungstates with structure vacancies  $Ln_{2/3}[V_{Ln}^S]_{1/3}WO_4$*  // 4th International Conference of Young Scientists: Chemistry Today – 2014: August 18-22, 2014.- Yerevan: YCA, 2014 – P. – 175.
6. Астапова Д.В., Котенёва Е.А., Пестерева Н.Н. *Транспортные процессы на границе  $MoO_3$  |  $SrMoO_4$*  // Тез. докл. XXIV Рос. молодёж. науч. конф., посвящ. 170-летию открытия химического элемента рутений, Екатеринбург, 23-25 апр. 2014 г. – Екатеринбург 2014. – С. 310.
7. Вяткин И.А., Пестерева Н.Н., Лопатин Д.А. *Транспортные свойства вольфраматов  $Ln_2(WO_4)_3$  ( $Ln = La, Sm$ ) со структурой «дефектного» шеелита* // Тез. докл. XXIV Рос. молодёж. науч. конф., посвящ. 170-летию открытия химического элемента рутений, Екатеринбург, 23-25 апр. 2014 г. – Екатеринбург 2014. – С. 311.
8. Заложук К.А., Пестерева Н.Н., Корона Д.В. *Электролитическая проводимость фаз на основе  $CaWO_4-V_2O_5$*  // Тез. докл. XXIV Рос. молодёж. науч. конф., посвящ. 170-летию открытия химического элемента рутений, Екатеринбург, 23-25 апр. 2014 г. – Екатеринбург 2014. – С. 312.
9. А.Я. Нейман, И.А. Вяткин, Н.Н. Пестерева, Д.А. Лопатин *Транспортные свойства вольфраматов  $Ln_2(WO_4)_3$  ( $Ln = La, Sm$ ) со структурой «дефектного» шеелита* // 12-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионники твёрдого тела», МО, г. Черногоровка, 3-5 июля 2014 г. – С.72.
10. А.Я. Нейман, К. Заложук, Д. Корона, Н. Пестерева, Г. Партин *Метакомпозитный эффект в композитах  $\{CaWO_4 \cdot xV_2O_5\}$  и  $\{LaVO_4 \cdot xV_2O_5\}$*  // 12-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионники твёрдого тела», МО, г. Черногоровка, 3-5 июля 2014 г. – С.74.
11. Г. Партин, Д. Корона, А. Нейман *Электропроводность и гидратация флюоритоподобных фаз  $La_{6-x}WO_{12-1.5x}$  ( $x = 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$ )* // 12-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионники твёрдого тела», МО, г. Черногоровка, 3-5 июля 2014 г. – С.76.
12. А.Я. Нейман, Е. Котенёва, Д. Астапова, Н.Пестерева *Характер проводимости и природа носителей заряда в шеелитах  $MeMoO_4$  ( $Me = Ca, Sr$ )* // 12-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионники твёрдого тела», МО, г. Черногоровка, 3-5 июля 2014 г. – С.179.
13. Е. Котенёва *Электро- и массоперенос в молибдате кальция* // Менделеев: тез. докл. VIII Всеросс. конф. мол. уч., асп. и студ., Санкт-Петербург, СПбГУ, 1-4 апреля 2014 г. – С. 25.
14. Котенёва Е.А., Астапова Д.В. *Явления переноса в системах на  $MMoO_4-MoO_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ )* // Ломоносов: тез. докл. XXI Межд. конф. студ., асп. и мол. уч., Москва: МГУ, 7-10 апреля 2014г.
15. Котенёва Е.А., Астапова Д.В. *Спонтанные и стимулированные электрическим полем процессы на интерфейсе  $MMoO_4 - MoO_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ )* // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: тез. докл. II Всеросс. мол. науч. конф. с межд. уч., Улан-Удэ, 15-17 мая 2014.
16. Астапова Д.В., Филиппов А.Д., Котенёва Е.А. *Транспортные свойства эвтектических интерфейсов  $MeMoO_4/MoO_3$  ( $Me = Ca, Ba$ )* // "Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи 2014": тез. докл. Всеросс. мол. науч. конф., Иркутск: ИГУ, 26 -29 мая 2014.

Проект РФФИ-«Урал» № 13-03-96085

## **СИНТЕЗ БИОАБСОРБИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ХИРУРГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Пестов А.В., Кодесс М.И., Корякова О.В., Кузнецов В.А.,  
Межаев А.В., Первова М.Г., Пузырев И.С.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского  
Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22  
E-mail: pestov@ios.uran.ru*

В современной хирургической практике чётко прослеживается тенденция отказа от классических шовных материалов, таких как кетгут, шёлк, лавсан, капрон, полипропилен, в пользу синтетических биоразлагаемых полимерных материалов, что связано с существенно меньшей тканевой реакцией (инфильтрация, абсцесс, нагноение ран, перитонит) на биоразлагаемые полимеры по сравнению с классическими материалами.

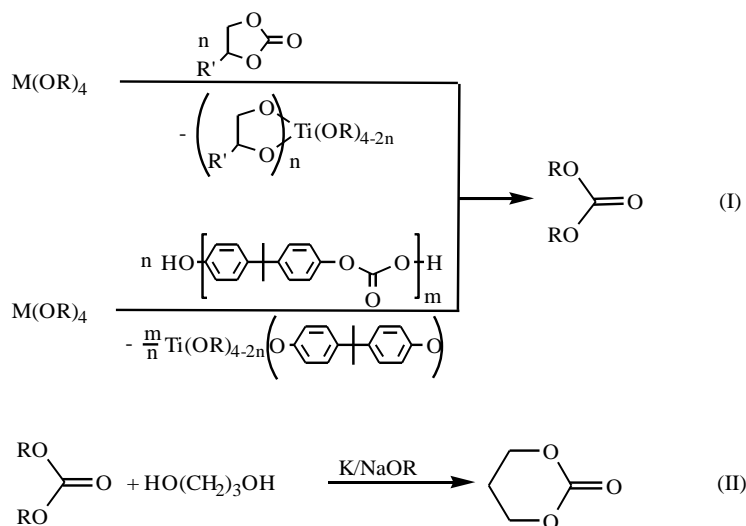
Первой целью второго этапа исследований являлась разработка комплексного подхода синтеза триметиленкарбоната как мономера биоразлагаемых полимеров.

Триметиленкарбонат наряду с гликолидом, лактидом,  $\epsilon$ -капролактоном и парадиксаноном является важным мономером для получения биоабсорбируемых полимеров медицинского назначения. Он используется для получения как гомо-, так и сополимеров, обладающих высокой гибкостью и сроком разложения в тканях организма до 5 месяцев. Как правило, способы получения триметиленкарбоната используют ряд реакций с участием фосгена, что является опасным в связи с высокой ядовитостью реагента. Задачей данного исследования является разработка единого подхода синтеза триметиленкарбоната, основанного на переэтерификации триметиленгликолем диалкилкарбонатов, полученных бесфосгенным методом, в присутствии алкоксидов натрия или калия в качестве катализатора.

Ранее нами был предложен новый бесфосгенный метод синтеза диалкилкарбонатов из алкиленкарбонатов и алкоксидов титана. В настоящей работе мы развиваем предложенный подход путём использования алкоксидов олова (IV) и циркония (IV), и отходов поликарбоната вместо алкиленкарбонатов (схема 1, реакция (I)).

Сравнение активности буюксидов циркония (IV), олова (IV) и титана (IV) в реакции переэтерификации пропиленкарбоната показало, что наибольший выход дибутилкарбоната достигается для буюксида титана (IV).

Использование поликарбоната в качестве сырья может являться перспективным, поскольку диалкилкарбонаты получаются с достаточно высокими выходами, при этом осуществляется переработка отходов синтетического полимера. Кислотный гидролиз кубового остатка после синтеза диалкилкарбоната приводит к извлечению спирта, хлорида или оксида титана (IV) и регенерации бисфенола А, что позволяет осуществить полный цикл переработки поликарбоната (схема 2).



M=Sn, Ti, Zr; R=Et, Pr, i-Pr, Bu; R'=H, CH<sub>3</sub>; n=0.5; 1; 2.

Схема 1. Общий подход синтеза триметиленкарбоната переэтерификацией триметиленгликолем диалкилкарбонатов, полученных бесфосгенным методом.

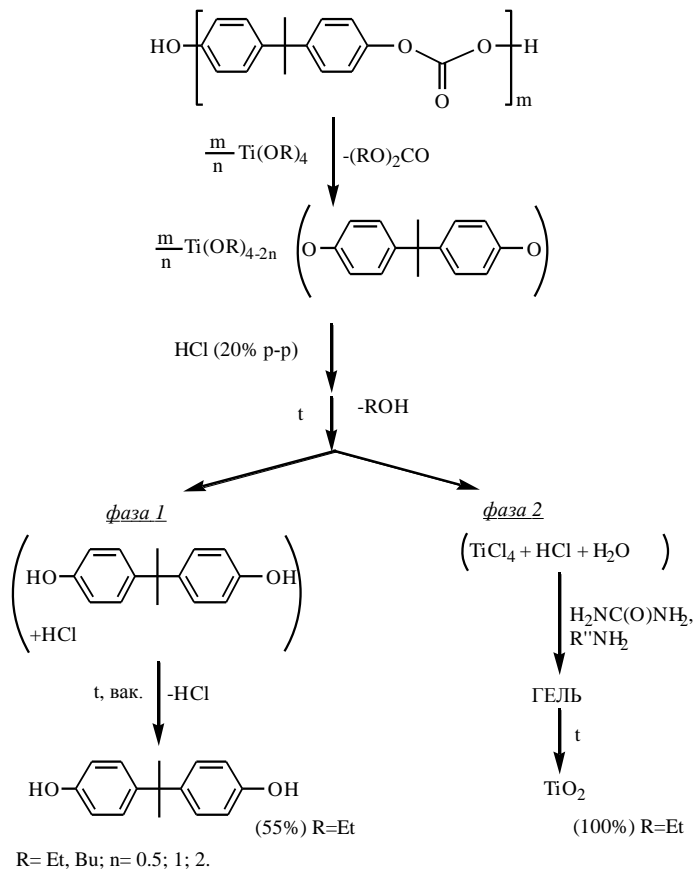


Схема 2. Синтез диалкилкарбонатов из алкилтитанатов и поликарбоната с регенерацией бисфенола А и получением TiO<sub>2</sub>.

Проведение дальнейшей переэтерификации диалкилкарбонатов триметиленгликолем (схема 1, реакция (II)) при использовании реагентов, содержащих неразветвлённые алифатические радикалы обеспечивает достаточно высокие выходы триметиленкарбоната. Выход увеличивается с ростом длины углеводородного радикала, что характерно при использовании диалкилкарбонатов в качестве алкилирующих агентов. Изо-пропилкарбонат в следствие пространственных затруднений обеспечивает наименьший выход целевого продукта.

Таким образом, разработан подход двухстадийного получения триметиленкарбоната из доступного сырья без использования фосгена в качестве прекурсора. На первой стадии получают диалкилкарбонат переэтерификацией алкоксидов металлов алкилен- или поликарбонатами. На второй стадии осуществляют переэтерификацию полученного диалкилкарбоната триметиленгликолем в присутствии алкоксидов натрия или калия. В качестве исходных реагентов на первой стадии могут быть успешно использованы бутил-, этил- и пропилтитанат при переэтерификации пропиленкарбонатом или бутилтитанат при использовании отходов поликарбоната.

Преимуществом предложенного подхода является получение ряда дополнительных полезных продуктов. Использование на первой стадии пропиленкарбоната приводит к получению диалкилокси- или бис-пропан-1,2-диолатотитаната, который может использоваться самостоятельно, например, для отверждения эпоксидных смол или в качестве прекурсора для синтеза наноразмерной двуокиси титана. Использование на первой стадии поликарбоната позволяет решить проблему переработки полимерных промышленных отходов и получить дополнительные полезные продукты в виде технического спирта, хлорида или оксида титана (IV) с частичной регенерацией бисфенола А.

Второй задачей текущего этапа работы было изучение полимеризации лактида в присутствии комплексов хлорида олова (II). В настоящей работе предложены новые инициаторы полимеризации лактида на основе комплексов олова (II) и проведено сравнение их активности с известными инициаторами на основе олова (II) и (IV), в том числе с 2-этилгексаноатом олова (II).

В результате, впервые изучена полимеризация лактида, инициированная комплексами хлорида олова (II) с 1,4-диоксаном и 1,2-диметоксиэтаном, при 155 и 200°C. Проведено сравнение активности инициаторов на основе олова (II) и (IV) в реакции полимеризации лактида. Наибольшую активность показали комплексы хлорида олова (II) с простыми эфирами. Предложенные инициаторы обеспечивают получение полилактида с более высокими значениями конверсии и молекулярной массы по сравнению с 2-этилгексаноатом олова (II) при прочих равных условиях. В виду высокой эффективности и возможности дешёвого синтеза из отечественного сырья, предложенные комплексы могут быть использованы для полимеризации лактида в промышленных объёмах.

Результаты научно-исследовательской работы, полученные в рамках настоящей работы в течение 2014 года, способствуют разработке и выпуску новых современных хирургических материалов с улучшенными как по физико-химическим свойствам, так и по эксплуатационным параметрам на предприятии ООО «Медин-Н» (г. Екатеринбург).

#### *Основные публикации по проекту*

1. Кузнецов В.А., Первова М.Г., Пестов А.В. Синтез алкиленкарбонатов в среде ионной жидкости // Журнал органической химии, Т. 49 (2013). № 12. С. 1874-1875.
2. Кузнецов В.А., Кодесс М.И., Пестов А.В. Полимеризация лактида в присутствии комплексов хлорида олова (II) // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. Т. 57 (2014). № 2. С. 44-47.
3. Кузнецов В.А., Первова М.Г., Пестов А.В. Разработка комплексного подхода к синтезу триметиленкарбоната как мономера биоразлагаемых полимеров // Журнал органической химии. 2014, Т. 50, № 5, С. 654-658.
4. Пат. 2513111 РФ. Способ очистки пара-диоксанола. / Пестов А. В., Кузнецов В.А., Ятлук Ю. Г.; заявл. 26.11.2012; опубл. 20.04.2014, бюлл. № 11.
5. Пат. 2520970 РФ. Способ получения поли-пара-диоксанола. / Пестов А.В., Кузнецов В. А., Ятлук Ю. Г.; заявл. 05.02.2013; опубл. 26.07.2014, бюлл. № 18.
6. Пат. 2497818 РФ. Способ получения триметиленкарбоната. / Пестов А.В., Кузнецов В. А., Ятлук Ю. Г.; заявл. 04.07.2012; опубл. 10.11.2013, бюлл. № 31.

РФФИ – «Урал» №13-03-96098

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ДИЗАЙНА ТВЕРДОКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТОНКОПЛЕНОЧНЫМ ЦЕРИЙ-СОДЕРЖАЩИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

Пикалова Е.Ю., Осинкин Д.А., Николаенко И.В., Кедин Н.А., Медведев Д.А., Молчанова Н.Г., Кольчугин А.А., Береснев С.М., Ларионов А.В.

*Институт высокотемпературной электрохимии  
Уральского Отделения РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22  
E-mail: e.pikalova@rambler.ru*

Объектом исследования в данном проекте являются среднетемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) с тонкопленочным церий-содержащим электролитом. Рассматриваются как кислородионные электролиты на основе  $\text{CeO}_2$ , так и со-ионные электролиты (с протонной и кислородионной проводимостью) на основе  $\text{BaCeO}_3$ . Для получения пленок электролитов на основе диоксида церия и церата бария на основе анализа литературных данных по проблеме, в рамках проекта были выбраны методы каландрования, шликерный метод и метод электрофореза, как наиболее дешевые и доступные. Формирование на несущем аноде осуществлялось методом каландрования и шликерным методом, на несущем катоде, материал которого обладает высокой электропроводностью на воздухе, кроме шликерного метода был опробован метод электрофореза.

В качестве материала для несущих анодов исследовались как традиционные керметы на основе  $\text{NiO}$  с различным керамическим наполнением, так и альтернативные анодные материалы: композиты состава  $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  -  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$  - исследованы как индивидуальные свойства данных материалов, так и их поведение в контакте с церий-содержащим электролитом. Для формирования двухслойной структуры пористый анод-тонкопленочный электролит методом каландрования первоначально изготавливались пленки различного функционального назначения, например, в случае кермета на основе никеля из анодного порошка состава 60 масс.%  $\text{NiO}$ +40 масс.% электролита (электролит того же состава, что и электролитная пленка или YSZ), 20-30 мас. % порообразователя – для несущего анодного слоя (коллекторного), 45 масс.%  $\text{NiO}$ +55масс.% электролита – для функционального анодного слоя, и пленка из электролита. Навески помещали в барабан мельницы, вливали ацетон по весу 1:1 к сухой массе и добавляли мелющие тела из диоксида циркония в количестве 1:5 к сухой массе. Перемешивали в планетарной мельнице в течение 1 часа. Затем добавляли органическую связку (18-22 мл на 18 грамм сухого материала в зависимости от состава) и дибутилфталат в количестве 0,01 % к сухой массе и перемешивали смесь еще 30 минут. Полученные шликеры разливали на тефлоновые подложки и сушили на воздухе до испарения растворителя. Полученную массу прокатывали первоначально на ручных вальцах до гомогенности и окончательно до толщины 1 мм (несколько штук) для коллекторного анодного слоя (КАС), и по 200 мкм для функционального анодного слоя (ФАС) и электролита на вальцовой машине Durston 130 (UK). Далее скатывали вместе электролитную и ФАС- пленки и накатывали на КАС пленки, добавляя их одну за другой до достижения слоя ФАС и электролита не более 40 мкм. Для формирования трубок использовали полученные пленки и форму для скрутки, изготовленную по специальному заказу. Как правило, для изготовления трубок толщина пленки должна быть не более 500 мкм, в противном случае может наблюдаться растрескивание материала при его деформации. Полученные плоские подложки или пробирки в высушивали на воздухе и

подвергали выжиганию связки, скорость нагревания 1 град/мин до 900 °С, выдержка 1 час, охлаждение со скоростью 1 град/мин. После визуального контроля, выбранные образцы подвергали обжигу на воздухе при 1400–1450 °С (скорость нагревания-охлаждения 2 град/мин, выдержка при температуре спекания 3 часа). Выжигание связки и обжиг трубчатых элементов проводили в вертикальном положении на специальных подставках, поэтому их длина зависит от размера камеры печи. В настоящее время можно получить трубки длиной до 125 мм. Толщину получаемых методом каландрования пленок электролита после обжига составляет 30-40 мкм (рис. 1).

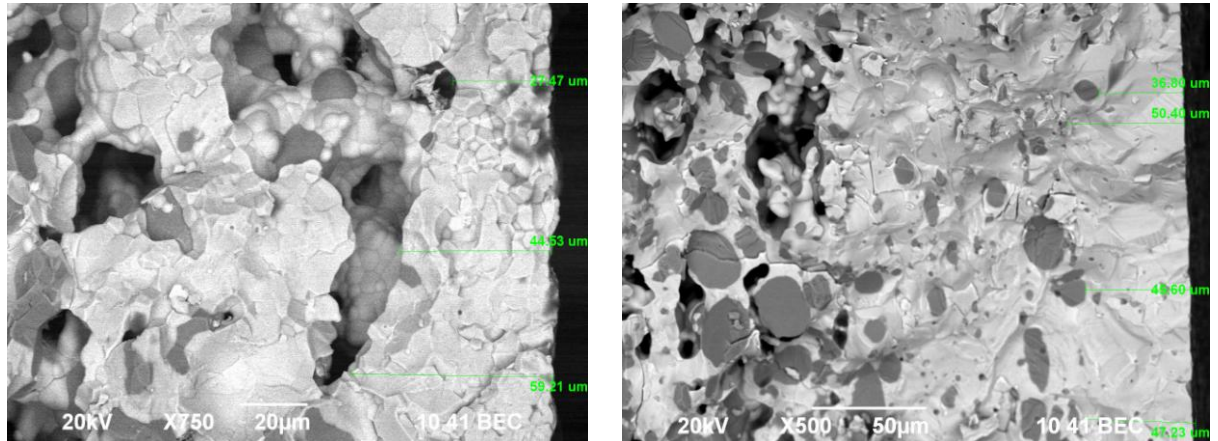


Рис.1 Электролита  $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_3$  на несущей анодной подложке состава 56%NiO-44% $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_3$  (а), электролит  $(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  на градиентной несущей анодной подложке— NiO (45-60%)- $(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  (55-40%)

Разработка методов получения пленок электролитов методом электрофореза (ЭФО) и шликерным методом проводилась совместно с лабораторией импульсных процессов, ИЭФ УрО РАН. Для получения электролитных пленок методом ЭФО методом испарения лазером твердофазной мишени был получен наноразмерный электролит  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  со средним размером частиц около 10 нм и изготовлены катодные подложки для его осаждения: плотные на основе  $La_2NiO_{4+\delta}$  и двухслойные, где в качестве несущего коллекторного слоя использовался  $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$  и в качестве функционального слоя -  $La_2NiO_{4+\delta}$ . Проведены опыты по осаждению пленки на катодную подложку, отработан режим ее спекания и получена бездефектная пленка с толщиной 80-100 мкм. Пленки из наноразмерного  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  получены также шликерным методом на подложках  $La_2NiO_{4+\delta}$  и градуированной анодной подложке с содержанием электролита 40 масс. % в коллекторном слое и 70 масс.% в функциональном слое. Шликерный метод является сравнительно дешевым методом и может также при соответствующей доработке и вложении средств быть внедренным на промышленном уровне, поэтому на следующем этапе проекта ему будет уделяться особое внимание.

Для исследования влияния состава электролита и толщины пленки изготовлены элементы: Pt |  $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$  (700 мкм)|Pt; 60 масс.% NiO-40 масс.%  $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$ +20 масс.% крахмал (800 мкм)|  $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$  (120 мкм)| Pt; 60 масс.% NiO-40 масс.%  $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$  + 20масс. % крахмал (800мкм) 45масс.% NiO + 55масс.%  $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$  (30 мкм)|  $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$  (30 мкм)| Pt ; 60 масс.% NiO-40 масс. %  $(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ +20 масс. % крахмал (800 мкм) 30 масс.% NiO + 70масс.%  $(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  (30 мкм) | $(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  (30 мкм)| Pt. Установлено, что с переходом от конструкции с несущим электролитом  $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$  к даже довольно толстой пленке (120 мкм) наблюдаемое увеличение мощности составляет более 250 %, что позволяет увеличить мощность элемента в 3,5-4 раза (рис. 2).



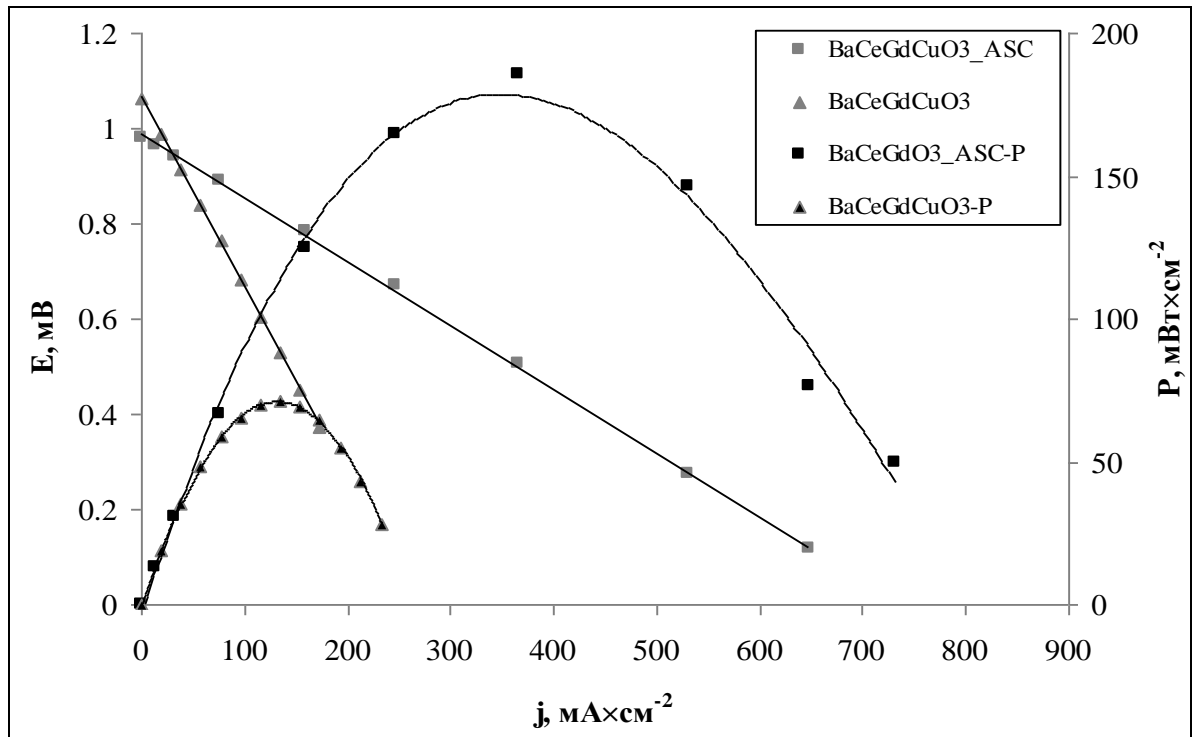


Рис. 2 Характеристики единичного элемента с пленкой электролита  $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_3$  (120 мкм) на несущем аноде, полученного методом совместного каландрования ( $BaCeGdCu-P$ ) по сравнению с элементом на несущем электролите ( $BaCeGdCu$  700 мкм)

Применение метода совместного каландрования позволяет также улучшить контактную поверхность пористый анод-электролит, что приводит к существенному снижению поляризации электрода, которая при увеличении плотности тока до 1070 мА составляет всего 235 мВ и в точке максимальной мощности при плотности тока 366 мА составляет 85 мВ. Данная технология может применяться для изготовления как планарных, так и трубчатых элементов ТОТЭ, поддается масштабированию.

В рамках проекта проведены исследования в целях разработки электрохимически активных катодов, обладающих низким слоевым сопротивлением, для применения в среднетемпературных ТОТЭ в контакте с твердыми электролитами на основе диоксида церия и церата бария. Исследовались электроды на основе известных перовскитных катодных материалов  $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$  и  $La_{0.75}Sr_{0.2}MnO_3$ , составы которых были разработаны и запатентованы нашей группой ранее. Кроме того, были проведены исследования двухслойных электродов на основе слоистого никелита лантана  $La_2NiO_{4+\delta}$  и слоистого никелита лантана замещенного кальцием  $La_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4+\delta}$ , которые представляют интерес не только в практическом, но и в плане фундаментальных знаний о структурах гомологического ряда Раддлсдена-Поппера. Подобные разработки являются новейшими и не были представлены ранее ни в нашей стране, ни за рубежом. Данные, полученные по свойствам катодов, могут применяться для планируемой замены платиновых электродов в ТОТЭ любых конструкций, в том числе на основе традиционно используемого электролита на основе диоксида циркония при условии применения защитного катодного подслоя из пленки состава  $Se_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  для снижения взаимодействия электролит-электрод и увеличения срока эксплуатации ТОТЭ. Кроме того, катоды на основе слоистого никелита лантана послужат достойной альтернативой катодам, содержащим кобальт, что будет способствовать уменьшению их стоимости.

Выполнение задач, поставленных в рамках данного проекта, создает научные основы разработки энергосберегающих технологий и компонентов распределенной энергетики, в том числе с использованием региональных источников (материалы для компонентов ТОТЭ, используемые в проекте, производятся на местных предприятиях:

ОАО Уральский завод химических реактивов, ГИРЕДМЕТ Опытный завод). При разработке технологии производства пористых несущих анодов было использовано оборудование ООО «Уральские технологии» и порошковые материалы производства местных фирм «Лаборатория Титова» и «Крэйн». Для выполнения проекта были привлечены научные кадры ИВТЭ, ИХТТ, ИМЕТ и ИЭФ УрО РАН, а также студенты УрФУ.

*Основные публикации по проекту*

1. D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras / *BaCeO<sub>3</sub>: materials, development, properties and application // Progress in Materials Science 60 (2014) 72-129*
2. E. Pikalova, A. Murashkina, D. Medvedev, P. Pikalov, S. Plaksin / *Microstructure and electrical properties of the composites based on SrTi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> and Ce<sub>0.8</sub>(Sm<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> // Solid State Ionics 262 (2014) 640-644.*
3. E. Pikalova, A. Murashkina, D. Medvedev, P. Pikalov, S. Plaksin / *The structural and electrical properties of Sr<sub>2</sub>Ni<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>MoO<sub>6</sub> and its compatibility with solid state electrolytes // Solid State Ionics 262 (2014) 365-369*
4. *Electrical and electrochemical properties of La<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> and La<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> cathode materials for intermediate temperature SOFCs, Pikalova E.Yu., Kolchugin A.A., Bogdanovich N.M., Bronin D.I., Advances in Science and technology, V. 93 (2014) pp 25-30*

Проект РФФИ – «Урал» №13-03-96061

## **СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЗАДАЧАМ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ ТОКСИЧНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ**

Поляков Е.В., Хлебников Н.А., Волков И.В., Чеботина М.Я.,  
Гусева В.П. Воронина А.В, Денисов Е.И.

*Институт химии твердого тела Уральского Отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.  
E-mail: polyakov@ihim.uran.ru*

В отчёте представлены результаты выполнения плана второго года выполнения Проекта. Выполнены экспериментальные исследования по поведению всех составляющих коллоидно-сорбционной системы «речная вода – Cs(I) – Берлинская Лазурь (FCFe) – Гуминовая кислота (ГК)» в процессах сорбции микроколичеств ионов цезия. Сформулирована физико-химическая модель конкурентной дезактивации и приведено аналитическое решение зависимости коэффициента очистки от массы сорбентов, объёма дезактивирующего раствора, его химического состава, скорости сорбции отдельных химических частиц микрокомпонента сорбентами. Получены первые данные по результатам экспериментального исследования сравнительного поведения живого и мёртвого речного планктона в растворах на фоне присутствия ГК.

*Цель проекта.* В период 2014 г. планировалось развить полученные результаты и созданный экспериментальный задел 2013г. по следующим направлениям.

Поиск и отбор неорганических сорбентов, обладающих повышенным сродством как к аква-ионам, так и к комплексам этих ионов с гуминовыми кислотами. Особое внимание будет уделено сорбентам, селективным к ионам цезия (цианоферраты(II) переходных металлов), поскольку увеличение сорбционной специфичности цианоферратов к гуматным комплексам катионов элементов, простые аква-ионы которых

не сорбируются цианоферратами может сделать эти ионообменники более технологичными для концентрирования радионуклидов – продуктов деления и активации в природной воде.

Экспериментальное исследование сорбционных равновесий с участием ГК и гуматных комплексов таких микроэлементов, как Cs(I), Sr(II), La(III), U(VI), Th(IV), определены зависимости коэффициента распределения от концентрации ГК, массы сорбента, установлен сортамент сорбируемых частиц отдельных катионов и их гуматных комплексов.

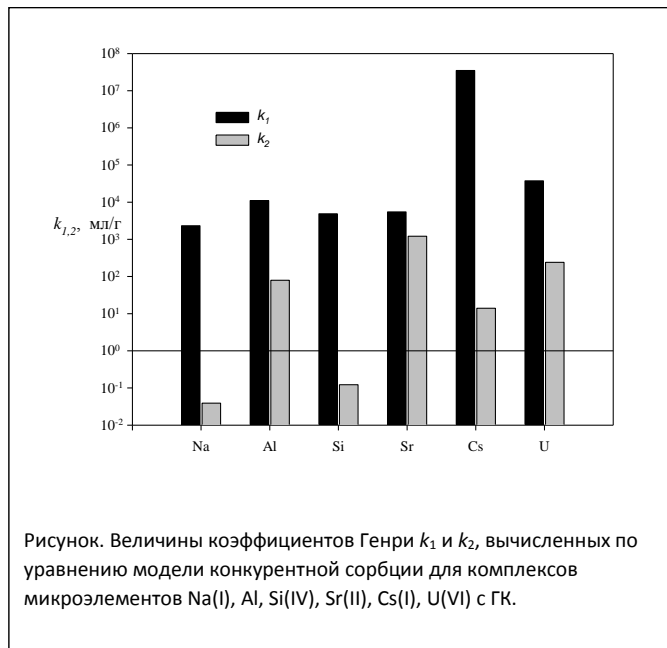
Теоретическое исследование термодинамики ионообменных равновесий микроэлемента – многозарядного катиона в водной суспензии сорбента в растворе комплексообразователя, приведённого в контакт с посторонним ионитом. На основе термодинамических представлений будет сформулирована модель равновесной статики и кинетики дезактивации загрязнённых поверхностей ионообменных материалов при применении суспензии ионита в растворе комплексообразователя.

Учитывая полученные в первый год проекта данных по высоким коэффициентам распределения техногенных радионуклидов и стабильных микроэлементов пресноводным планктоном планируется экспериментально исследовать статику сорбции естественных и искусственно введённых микроэлементов в озёрной воде образцами пресноводного фито- и зоопланктона с учётом фактора сорбционной активности живого и мёртвого планктона и присутствия гуминовых кислот в воде.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Коллектив решал

задачи на стыке таких научных дисциплин, как химия сорбционных процессов, комплексообразование, коллоидная химия, радиохимия, радиоэкология, радиобиология. Поэтому и набор методов и подходов к решению задач охватывал инструментарий всех указанных научных дисциплин: потенциометрия при определении кислотно-основных свойств ГК, методы определения комплексообразования и сорбции микроэлементов

высокомолекулярными и коллоидными растворами ГК, коллоидно-химическая экстракция, методы радиоактивных индикаторов, физико-химические методы анализа (ядерный магнитный резонанс на ядрах кислорода, азота, водорода, углерода, ИК-спектроскопия,



просвечивающая электронная микроскопия), метод радиоактивных индикаторов с стронцием-90; для формулировки нового принципа конкурентной десорбции использованы физико-химические принципы аквакислотной теории сорбции микроэлементов. При исследовании сорбционного поведения планктона Белоярского водохранилища использованы стандартные методы биохимии планктона.

*Важнейшие результаты, полученные за период 2014г.* В результате исследования сорбционных равновесий с участием ГК и гуматных комплексов таких микроэлементов, как Cs(I), Sr(II), La(III), U(VI), Th(IV) определены зависимости коэффициента распределения от концентрации ГК, массы сорбента, установлен сортамент сорбируемых частиц отдельных катионов и их гуматных комплексов, показано, что различие в сорбции

гуматных комплексов микроэлементов вызвано образованием ими химически инертных димерных и мономерных комплексов с ГК.

Теоретическое сформулирована и проанализирована модель статики десорбции микрокомпонента из ионообменно сорбированного состояния в материале за счёт его конкурентной сорбции посторонним сорбентом в водном растворе. Получено аналитическое выражение изотермы статики сорбции, в котором установлена функциональная связь коэффициента очистки с физико-химическими параметрами сорбента и состоянием десорбируемого микроэлемента в растворе и в сорбенте. Показана формальная эквивалентность достигаемых коэффициентов очистки материала при равновесной десорбции раствором комплексобразователя и водной суспензией конкурирующего сорбента. На примере экспериментальных данных по сорбции ионов цезия Берлинской Лазурию показана перспективность предложенной модели конкурентной сорбции для применения при дезактивации почв и строительных материалов, впервые установлены сорбционные свойства для ряда микроэлементов в этой системе (см. Рисунок).

В летний период 2014 г. на акватории Белоярского водохранилища выполнены экспериментальные работы по сорбции естественных и искусственно введённых микроэлементов в воду образцами пресноводного фито- и зоопланктона с акцентом на определение сорбционной активности живого и мёртвого планктона и влиянии на коэффициенты распределения ГК. В результате выполнения первых экспериментов с образцами планктона было впервые статистически достоверно установлено, что живой и мёртвый планктон обладает различными сорбционными свойствами (коэффициентами распределения) в отношении исследованных элементов. Исследования влияния ГК на сорбционное поведение планктона Белоярского водохранилища будут выполнены в полном объёме в период 2015 г.

Впервые установлены факты взаимного влияния цианоферратных ионообменников (на примере Берлинской Лазури) и гуминовых кислот на возрастание сорбционной специфичности селективных сорбентов по отношению к катионам большого числа микроэлементов, что открывает возможность применения ГК совместно с сорбентами для группового выделения микроэлементов и их радионуклидов из природной воды. Установлены причины наблюдаемого явления, вызванные одноимённостью поверхностных зарядов ГК, ГК-комплексов микроэлементов в воде и частиц Берлинской Лазури. Впервые статистически достоверно установлено, что живой и мёртвый планктон обладает различными сорбционными свойствами (коэффициентами распределения) в отношении исследованных элементов.

Практическая значимость полученных результатов. Хотя проект не окончен, полученные результаты позволяют сформулировать Техническое задание на разработку опытного образца индивидуального дезактивирующего средства, способного обеспечить защиту населения от средств внешнего радиоактивного и химического поражения; создание этого средства особо актуально в Уральском регионе и Свердловской области, из-за увеличивающейся концентрации АЭС на её территории вблизи крупного мегаполиса.

#### *Основные публикации по проекту*

1. И.В. Волков, Е.В. Поляков, Н.А. Хлебников, Н.М. Барышева. /Радиохимия, 2013, т. 55, N 5, с. 425–430.
2. Volkov I.V., Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Barysheva N.M. /*Sorption properties of silicate materials based on Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> in humic acid solutions/ Radiochemistry. 2013.V.55, issue 5. P. 425-430.*
3. *Species Diversity, Distribution and Seasonal Dynamics. /Edit.George Kehayias. Chebotina M.Ya., Guseva V.P., Polyakov E.V. «Zooplankton of the Cooling Reservoir of the Beloyarskaya Nuclear Station: Species Characteristics and Accumulative Ability».pp.127-149., 2014*

4. Поляков Е.В., Чеботина М. Я. Гусева В.П. Волков И.В. /Исследование видовых характеристик и накопительной способности зоопланктона водоёма-охладителя Белоярской АЭС /Уральский геофизический вестник. 2013, Т.22(2), С. 59-71. Институт геофизики, УрО РАН.
5. Evgeny Polyakov, Ilya Volkov Victor Remez. Humic acid as a sorbent modifier: humic acid induced synergetic sorption behavior of Prussian blue. /2014 Ceske Vysoke Uceni Technicke v Praze. 17th Radiochemical Conference – Booklet of Abstracts.480 pp. ISBN: 978-80-01-05504-5, p.37.
6. Remez Victor, Evgeny Polyakov Igor Voinov Vadim Tsyvyana. The system CA® (ANALYTICAL KIT “АНФЕЖ®”) for determination of low levels of radiocesium contamination in liquid media. /2014 Ceske Vysoke Uceni Technicke v Praze, 17th Radiochemical Conference – Booklet of Abstracts. pp. 488, ISBN: 978-80-01-05504-5, p.313.
7. Evgeny Polyakov, Margarita Chebotina Valentina Guseva Ilya Volkov Nikolai Khlebnikov. Sorption of chemical elements by plankton in the presence of humic acid./2014 Ceske Vysoke Uceni Technicke v Praze , 17th Radiochemical Conference – Booklet of Abstracts. pp. 488, ISBN: 978-80-01-05504-5, p.67.
8. Е.В. Поляков, И.В. Волков, Н.А. Хлебников «Конкурентная сорбция ионов цезия и других микроэлементов цианоферратом железа(II) в присутствии гуминовых кислот»
9. Е.В. Поляков, И.В. Волков, Н.А. Хлебников, Р.Р. Цуканов, А.А. Иошин «Конкурентная сорбция как метод дезактивации материалов». 3.Подана заявка на патент «Способ концентрирования микроэлементов и радионуклидов», изобретение относится к областям адсорбции из водных растворов (Класс МПК7 G21F9/12), удаления твёрдых радиоактивных отходов (Класс МПК7 G21F9/34), обработка твёрдых радиоактивных отходов (класс МПК7 G21F9/28).

Проект РФФИ – «Урал» № 13-03-96054\_урал\_a

## **РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ ГОМОГЕНИЗИРУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ЖИДКОЙ МЕДИ И РАСПЛАВОВ МЕДЬ-АЛЮМИНИЙ**

Попель П.С., Сидоров В.Е., Курочкин А.Р., Борисенко А.В.,  
Константинова Н.Ю., Ягодин Д.А.

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный педагогический университет»,  
620017, г. Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26.

E-mail: pspopel@mail.ru

*Цель проекта.* Разработка оптимизированного температурно-временного режима выплавки сплавов медь-алюминий, обеспечивающего высокие стабильность и уровень служебных характеристик литых и термообработанных изделий.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Как указывалось в предыдущем отчете, в нашей работе применялся абсолютный вариант метода измерения плотности по поглощению гамма-излучения исследуемым образцом [1]. В нем используется известный закон ослабления узкого пучка гамма-квантов веществом (формула Бугера-Ламберта-Бера):

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho l). \quad (1)$$

здесь  $I_0$  – интенсивность пучка, падающего на исследуемый образец,  $I$  – его интенсивность после прохождения образца толщиной  $l$ ,  $\mu$  – массовый коэффициент

ослабления, зависящий от состава образца и энергии гамма-квантов;  $B$  – так называемый фактор накопления. Массовые коэффициенты ослабления меди ( $\mu_{Cu} = 0,007263 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) и алюминия ( $\mu_{Al} = 0,007469 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) заимствованы из работы [2].

Сплавы медь-алюминий в твердом состоянии образуют весьма сложный набор структур, которые представлены на диаграмме состояния [3]. Если придерживаться представлений о наследственной природе микрогетерогенности расплавов, то после плавления в данной системе можно ожидать весьма сложного фазового состава с различным содержанием второго компонента в контактирующих фазах. Поскольку медь и алюминий существенно (более чем в 3 раза) различаются своими плотностями, такое различие может повлиять на оценку точности денситометрических экспериментов. Впервые на это обстоятельство обратил внимание А.Р.Курочкин в ходе работы над данным проектом [4]. Он получил уточненную формулу для оценки относительной погрешности  $\gamma$  измерения плотности абсолютным вариантом гамма-метода. Сделанное им уточнение в случае исследования сплавов с компонентами, существенно отличающимися по плотности (как в системе  $Cu-Al$ ), в богатых медью сплавах достигает 3 раз и становится весьма существенным.

В системе со столь контрастными по плотности компонентами вполне вероятным представляется и осаждение более плотных дисперсных частиц, обогащенных медью, в менее плотной дисперсионной среде, богатой алюминием, и, наоборот, всплытие обогащенных алюминием частиц в среде, богатой медью. В наших опытах пучок  $\gamma$ -квантов просвечивал исследуемые образцы вблизи дна тигля, где средняя концентрация меди могла существенно превышать расчетную концентрацию, задаваемую при шихтовке. Поэтому было принято решение строить температурные зависимости не плотности  $\rho$ , а выражения  $\rho\mu = \frac{1}{l} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$ . Оно характеризует степень поглощения  $\gamma$ -излучения расплавом, но не содержит входящего в расчетную формулу для  $\rho$  массового коэффициента поглощения  $\gamma$ -квантов  $\mu$ , который зависит от химического состава просвечиваемой зоны.

Исполнителями проведены измерения температурных зависимостей плотности чистых меди и алюминия и 17 сплавов  $Cu-Al$  различной концентрации. Такая подробность выделяет нашу работу среди аналогов (см., например, [5, 6]), однако она продиктована задачей исследования: установить связь метастабильной микрогетерогенности расплавов со структурой исходных кристаллических образцов. Вследствие сложности диаграммы состояния системы  $Cu-Al$  большинство изученных сплавов различаются фазовым составом при температурах, предшествующих началу плавления. Согласно нашим представлениям, после плавления тех из них, которые являются гетерогенными в твердом состоянии, т.е. состоящими из двух и более фаз, можно ожидать формирования метастабильных микрогетерогенных расплавов, в которых сосуществуют дисперсная и дисперсионная фазы и которые становятся гомогенными только после перегрева над ликвидусом до специфических для каждого состава температур гомогенизации.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* В ходе выполнения проекта получены температурные зависимости произведения плотности расплава  $\rho$  и массового коэффициента поглощения им  $\gamma$ -квантов  $\mu$  в ходе повышения температуры после расплавления образцов и при последующем охлаждении. Наиболее общей их чертой является расхождение ветвей нагрева и охлаждения (*гистерезис*), свидетельствующее о необратимых изменениях строения большинства изученных бинарных расплавов после их нагрева выше точки ветвления этих кривых. Наиболее выразительно проявляется

гистерезис производства  $\rho\mu$  просвечиваемой зоны для большинства образцов, обогащенных алюминием.

Наиболее неожиданным результатом наших опытов явилось обнаружение гистерезиса величины  $\rho\mu$  расплавов, полученных при плавлении гомогенных кристаллических образцов стехиометрических составов  $CuAl$  (50 % Al) и особенно  $CuAl_2$  (67,8 % Al).

В таблице 1 приведены общие характеристики ветвления кривых  $\rho\mu(T)$ , полученных при нагреве и последующем охлаждении исследованных жидких сплавов  $Cu-Al$  и температуры, выше которых эти величины в пределах точности измерений совпадают. Обращает внимание преобладание температур ветвления, близких к 1300 °С (в 8 из 17 исследованных сплавов), а также сложность концентрационной зависимости этих температур. Следуя представлениям о метастабильных гетерогенных состояниях жидких металлических растворов, изложенным выше, мы считаем температуры ветвления близкими к температурам гомогенизации этих систем.

Таблица 1. Особенности и температуры ветвления зависимостей  $\rho\mu(T)$  исследованных образцов, полученных при их нагреве после плавления и при последующем охлаждении.

Содержание алюминия, ат.%	Наличие ветвления	Особенности гистерезиса	Наибольшее расхождение кривых $\rho\mu(T)$ , %	Температура ветвления, °С
5	Сомнительно	-	-	-
10	Нет	-	-	-
18	Есть	-	0,6	1130
25	Есть	-	0,7	1280
30	Есть	-	0,9	1060
34	Есть	Замкнутый?	0,3	1350 (1310)
40	Есть	-	0,5	1300
45	Нет	-	-	-
50	Есть	Знакопеременный	0,9	1280
55	Есть	-	9,0	1300
60	Есть	-	1,5	1150
65	Есть	-	0,7	870
67,8	Есть	-	16	1320
75	Есть	-	15	1310
82,9	Есть	-	11	1330
90	Есть	-	1,1	900
95	Сомнительно	-	-	-

*Практическая значимость полученных результатов.* В дальнейшем мы будем рекомендовать перегрев изученных расплавов выше указанных в таблице точек с целью получения гомогенных расплавов, при кристаллизации которых предполагается получить наиболее совершенные кристаллические структуры и, соответственно, наиболее благоприятные свойства сплавов данной системы.

#### Основные публикации по проекту

1. Курочкин А.Р., Попель П.С., Борисенко А.В., Сидоров В.Е. Объемные свойства расплавов медь-алюминий по результатам измерения гамма-методом. XVI Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (15-17 октября 2014 г., г.Казань). Материалы конференции.

Том 1. Изд. ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань 2014 г. С. 180-183.

2. Alexandre R. Kurochkin, Pjotr S. Popel, Alexandre V. Borisenko and Denis A. Yagodin. Divergence of temperature dependences of gamma-ray beam attenuation in the penetrated zone of Cu-Al melts at heating and subsequent cooling.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-03-96086

## НОВЫЕ S, N-СОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СИЛАНОВ И ПОЛИСИЛОКСАНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пузырев И.С., Кодесс М.И., Корякова О.В., Кузнецов В.А., Мехаев А.В.,  
Молочников Л.С., Неудачина Л.К., Пестов А.В., Холмогорова А.С.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского  
Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи. Ковалевской, 22  
E-mail: puzurev@ios.uran.ru

**Цель проекта.** Разработка методов синтеза и исследование свойств новых сорбентов на основе мезопористых силикагелей с высокой удельной площадью поверхности путем функционализации группами, содержащими атомы азота и серы. Оценка влияния размера пор и удельной площади поверхности матрицы сорбента на сорбционные свойства.

**Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.** Описанный ранее процесс нуклеофильного присоединения-отщепления аминопропилполисилоксана АПС к дитиооксамиду (ДТО) обеспечивает невысокие степени поверхностного модифицирования, в том числе, в силу неэффективных условий проведения реакции. Нами проведено систематическое исследование о возможности прямого дитиооксамидирования АПС. Получение АПС и его модифицирование проводили по схеме:

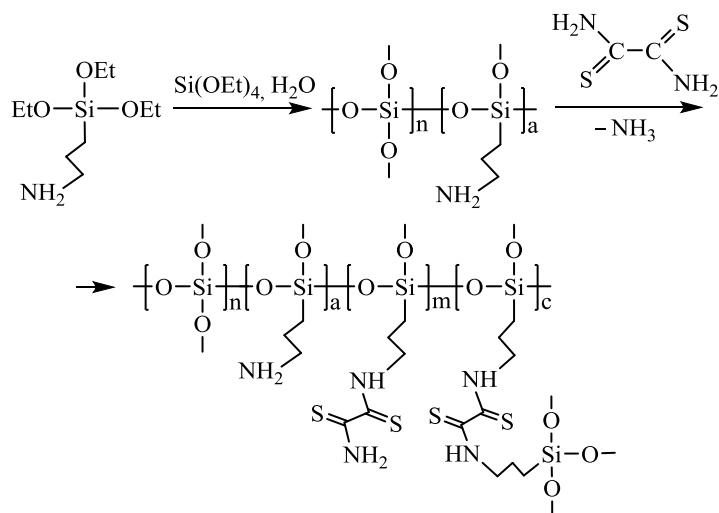


Схема 1

В настоящей работе в качестве полимерной матрицы использовали сополимер, полученный путем совместного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) и аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) по разработанной ранее методике, что привело к



получению силикагеля с концентрацией привитых аминопропильных групп более чем в 10 раз превышающей известные литературные данные.

Реакция дитиооксамидирования протекает в гетерогенных условиях, что требует обязательного перемешивания реакционной массы. Выделение продуктов осуществляли с использованием горячей экстракции хлороформом, поскольку в нем наблюдается относительно высокая растворимость ДТО. В качестве дополнительной операции при очистке сорбентов от ионов щелочных металлов использовали промывание соляной кислотой. Состав полученных продуктов характеризовали данными элементного анализа, из которых рассчитывали величину степени замещения (СЗ).

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Разработан метод получения аминопропилполисилоксана, содержащего поверхностные дитиооксамидные группы в концентрации до 0.78 ммоль/г при общей степени замещения до 0.25.

Показана возможность использования полученных соединений в качестве более емких сорбентов по отношению к ионам Pd(II) по сравнению с аналогичными сорбентами на основе полисилоксанов.

Изучена сорбируемость ионов Cu(II), Ni(II), Co(II), Ag(I) и Pd(II) в зависимости от величины кислотности среды и природы буферного раствора. Установлено, что дитиооксамидированный полисилоксан извлекает ионы Cu(II), Ni(II) и Co(II) преимущественно из аммиачного буферного раствора, а для извлечения ионов Pd(II) оптимальной является кислая среда; ионы Ag(I) количественно сорбируются из аммиачного и аммиачно-ацетатного буферных растворов во всем диапазоне pH.

Рассчитаны коэффициенты селективности для ионов Ag(I) и Pd(II). Показана возможность селективного извлечения данных ионов на ДАПС от сопутствующих Cu(II), Ni(II), Co(II).

*Практическая значимость полученных результатов.* В настоящее время в России и в Свердловской области существует проблема значительного загрязнения сточных вод, в том числе ионами металлов и необходимости разработки эффективных сорбентов для их выделения и концентрирования. Данная работа способствует решению данной проблемы. Пористые материалы на основе кремнезема давно зарекомендовали себя в качестве сорбционных материалов. Они привлекательны отсутствием набухания в водных и органических средах, высокой химической и гидролитической устойчивостью, механической прочностью.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Пузырев И.С. Влияние структуры темплатных агентов на характеристики нанопористых силикагелей. // Сборник статей международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные науки сегодня». 25-26 июля 2013. Москва. Изд.: spc Academic, North Charleston, SC, USA. 2013, T.1, С. 210-212.
2. Пузырев И.С., Собина Е.П., Медведевских С.В. Темплатный синтез и сорбция паров воды пористыми силикагелями с высокой удельной площадью поверхности. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т.36, № 10, С. 141-145.
3. И.С. Пузырев, А.С. Холмогорова, Л.К. Неудачина, А.В. Мехаев, А.В. Пестов. Получение сорбционных материалов на основе дитиооксамидированного аминопропилполисилоксана. ЖПХ. 2014. Т. 87. № 6. С. 715-720.
4. Чернявская Е.А., Холмогорова А.С., Пестов А.В., Неудачина Л.К., Пузырев И.С. Синтез новых S,N-функционализированных сорбентов на пористой силикагелевой матрице. Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» Екатеринбург, 22-25 апреля 2014 г. С. 116-117.
5. Веретина Т.В., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Пузырев И.С. Влияние кислотности среды на сорбционное извлечение ионов меди (II) дитиооксамидным

полисилоксаном со степенью замещения атома водорода аминогруппы 0,24. Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» Екатеринбург, 22-25 апреля 2014 г. С. 156-157.

6. Малкова Е.М., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Пузырев И.С. Сорбционное извлечение меди (II) дитиооксамидным полисилоксаном со степенью замещения атома водорода аминогруппы 0,13. Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» Екатеринбург, 22-25 апреля 2014 г. С. 179-180.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-03-96051

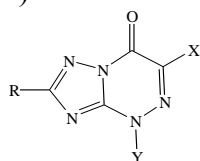
### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 6-НИТРОАЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИНОВ. К МЕХАНИЗМУ АНТИВИРУСНОГО ДЕЙСТВИЯ ПРЕПАРАТА «ТРИАЗАВИРИН»

Русинов В.Л., Иванова А.В., Козицина А.Н., Петров А.С.,  
Сапожникова И.М., Уломский Е.Н., Цмокалюк А.Н.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, г Екатеринбург, ул. Мира, 28  
E-mail: v.l.rusinov@urfu.ru

*Цель проекта.* Исследование окислительно-восстановительных и радикальных превращения 6-нитроазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов, а также исследование свойств интермедиатов (включая взаимодействие со специфическими сайтами белка геммаглютинина вируса гриппа), что позволит наиболее близко подойти к интерпретации противовирусного механизма действия препаратов этого ряда, в частности препарата «триазавирин».

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* В работе изучено соединение натриевая соль 2- метилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-7-она («Триазавирин®»)



R=S-Me, X = NO<sub>2</sub>, Y = Na

Для изучения возможных механизмов электропревращения натриевой соли 2-метилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-7-она использовали методы циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии, спектрофотометрии. Оценка диагностических критериев механизма для электрохимических процессов изучалась на модели электрохимических реакций осложненных химической реакцией (ЕС-процессы). Последовательность стадий возможного процесса подтверждалась с использованием метода импедансной спектроскопии, продукты электровосстановления определяли с применением качественных реакций.

Разработана специальная уникальная ячейка, которая удовлетворяла требованиям вольтамперометрического и ЭПР-спектрометрического измерений.

Для обнаружения интермедиата радикальной природы было использовано химическое моделирование с последующим взаимодействием продукта реакции со спиновой ловушкой.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Для достижения цели проекта 2 года исследований были решены следующие задачи:

- проведены дополнительные электрохимические исследования по определению возможного механизма превращений молекулы препарата «Триазавирин®».
- исследована реакционная способность молекулы препарата «Триазавирин®» в зависимости от pH раствора.
- разработана электрохимическая ячейка применимая для работы в большом магнитном и микроволновом поле.
- проведены исследования по выбору условий для электрохимического синтеза интермедиата молекулы препарата «Триазавирин®».
- предложена возможная схема образования интермедиата с использованием методов вольтамперометрии, импедансной спектроскопии и качественной реакции.
- исследовано образование интермедиата и с использованием ЭПР-спектроскопии и в комбинации с вольтамперометрическим методом.

В процессе выполнения Проекта в 2014 году были проведены дополнительные исследования субстанции «Триазавирин®» с привлечением электрохимических методов. Принимая во внимание диффузионные ограничения исследуемого процесса, значение константы скорости гетерогенного переноса заряда, отношение токов пиков, а также участие одного электрона в процессе восстановления, можно предположить, что процесс восстановления электрохимически обратим, но осложнен последующей химической реакцией. В связи с этим, были оценены диагностические критерии механизма для электрохимических процессов, осложненных химической реакцией (ЕС-процессы) в широком диапазоне концентраций исследуемого соединения. Согласно этим критериям, можно сделать вывод, что электровосстановление натриевой соли 2- метилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-7-она соответствует критерию механизма  $E_{обр}C_{дим.необр}$ , т.е. возможно протекание последующей реакции димеризации, включающей отрыв нитрогруппы.

Последовательность стадий возможного процесса восстановления нитрогруппы в молекуле исследуемого вещества также подтверждали с использованием метода импедансной спектроскопии. Принимая во внимание степень соответствия теоретической и экспериментально полученной диаграмм Найквиста, а также эквивалентную электрохимическую схему, можно предположить, что электровосстановление исследуемого соединения происходит с быстрым переносом электрона, за которым следует химическая реакция с последующим диффузионным отводом продуктов. Возможный продукт реакции ( $HNO_2$ ) определяли методом спектрофотометрии с использованием реактива Грисса. Известно, что при взаимодействии с реактивом Грисса образуются окрашенные в ярко-розовый цвет соли диазония с максимумом поглощения при  $\lambda=520$  нм. В диапазоне концентраций  $1.5 \cdot 10^{-2}$  -  $2 \cdot 10^{-1}$  М наблюдали развитие ярко розовой окраски, после чего определяли оптическую плотность при максимуме поглощения ( $\lambda_{max}=525$  нм). Величина оптической плотности полученного окрашенного раствора исследуемого соединения возрастает с увеличением времени электролиза. Следовательно, можно предположить, что в кислой среде при потенциале  $-0.25$  В, электровосстановление молекулы исследуемого соединения сопровождается отрывом нитрогруппы, связанной с сопряженной ароматической системой.

Для проведения исследований комбинированным методом была разработана специальная уникальная ячейка, которая удовлетворяла требованиям вольтамперометрического и ЭПР-спектрометрического измерений. Было показано появление парамагнитного центра соответствующего участку вольтамперограммы с максимальными токами электрохимического процесса генерирования интермедиата. Из-за слабой выраженности сигнала, к сожалению, нельзя провести детальный анализ ЭПР-спектрограммы сгенерированного парамагнитного центра. Можно только судить о малой

концентрации данного парамагнитного центра в капилляре, что может быть вызвано быстрым диффузионным отводом продукта и деградацией парамагнитных частиц.

На следующем этапе исследования было использовано химическое моделирование превращения натриевой соли 2- S-Me-6- NO<sub>2</sub>-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-7-она с последующим взаимодействием продукта реакции со спиновой ловушкой и образованием устойчивого радикального аддукта. В качестве спиновой ловушки использовали реактив ТМТ-Н. Показано появление сигнала в виде триплета, характерного для аддукта данной спиновой ловушки, образующегося после взаимодействия с радикалом. Таким образом, одним из метаболитов превращения натриевой соли 2- S-Me-6- NO<sub>2</sub>-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-7-она являются соединения с парамагнитными центрами.

*Практическая значимость полученных результатов.* В перспективе результаты исследований могут быть успешно коммерциализованы путем организации производства лекарственных препаратов обладающих противовирусным действием. Препараты являются перспективными объектами для коммерциализации на фармацевтическом рынке в качестве социально-значимых, эффективных и доступных лекарственных средств, способных обеспечить импорт-замещение зарубежных противогриппозных препаратов.

Результаты исследований будут внедрены в образовательный процесс и станут основой для проведения курсовых и дипломных работ для студентов химических специальностей (аналитическая химия, биохимия, иммунохимия, органическая химия, физическая химия, электрохимия.). В ходе выполнения проекта будет осуществлена непрерывная подготовка (бакалавриат, магистратура, аспирантура) высококвалифицированных молодых научных кадров в области органической химии, биохимии, электрохимии.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Vladimir L. Rusinov, Evgeny N. Ulomsky, Natalia R. Medvedeva, Irina M. Sapozhnikova, Olga N. Zabelina, Valery N. Charushina, Oleg N. Chupakhina, Daria M. Danilenko, Oleg I. Kiselev, Ella G. Deeva. *Chemical modeling of metabolic processes of the antiviral drug «Triazavirin» and its analogues: Redox transformations and nucleophilic substitutions as plausible metabolic reactions* Статья. Послана в печать.
2. А.В. Иванова, А.Н. Козицина, Т.С. Свалова, Е.Н. Уломский, А.Н. Цмокалюк, А.И. Матерн, В.Л. Русинов, О.Н. Чупахин. *Электрохимическое моделирование окислительно-восстановительных превращений препарата «Триазавирин®».* Тезисы докладов Уральского научного форума «Современные проблемы органической химии». 8-12 июня 2014 г., г. Екатеринбург: изд-во Уральского университета, с.202.
3. Н.А. Малахова, А.В. Иванова, А.Н. Козицина, А.И. Матерн. *Вольтамперометрия в фармацевтическом анализе. (обзор) Ж. Разработка и регистрация лекарственных средств. №2(7), май 2014, ISSN 2305-2066, стр.90-99. Статья*
4. A.V.Ivanova, A.N.Kozitsina, T.S.Svalova, E.N.Ulomskiy A.N.Tsmokalyuk, A.I. Matern, V.L. Rusinov. *Study of redox conversions in new antiviral drug triazavirin®: electrochemical methods.* Статья. Послана в печать.
5. N. Malakhova, G. Sharkov, A. Ivanova, A. Kozitsina, S. Saraeva, V. Rusinov. *Voltamperic determination of antiviral drug triazavirin®. Materials of international conference Drug Analysis 2014, June 22-25, 2014, Liege, Belgium, p. 176.*
6. Н.Р. Медведева, И.М. Сапожникова, Е.Н. Уломский, В.Л. Русинов. *Моделирование потенциального взаимодействия «Триазавирин» и его аналогов с цистеинсодержащими белками.* Тезисы докладов Уральского научного форума «Современные проблемы органической химии». 8-12 июня 2014 г., г. Екатеринбург: изд-во Уральского университета, с.172.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-03-96049

## ФОТОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕХНИКИ НА ОСНОВЕ ШЕСТИЧЛЕННЫХ АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

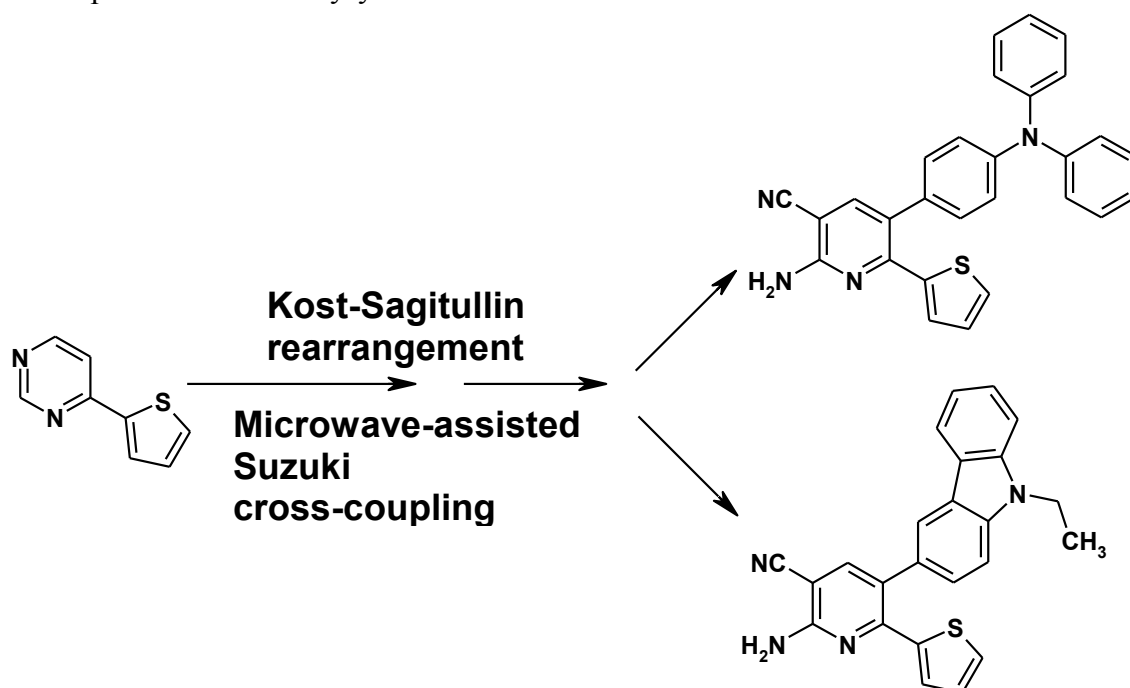
Русинов Г.Л., Вербицкий Е.В., Иргашев Р.А., Кармацкий А.А.,  
Чепракова Е.М., Щепочкин А.В.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского  
Уральского отделения РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.  
E-mail: Rusinov@ios.uran.ru*

*Цель проекта* – разработка эффективных методов синтеза фотоактивных соединений (обладающих фотохромизмом и/или фотолюминесцентными свойствами, то есть способных выступать в качестве молекулярных переключателей и/или сенсibilizаторов для солнечных батарей) ранее неизвестных полициклических систем на основе 1,3- и 1,4-диазинов и/или кислородсодержащих шестичленных гетероциклов, а также и изучение их физико-химических свойств (фотолюминесценции и электрохимической активности).

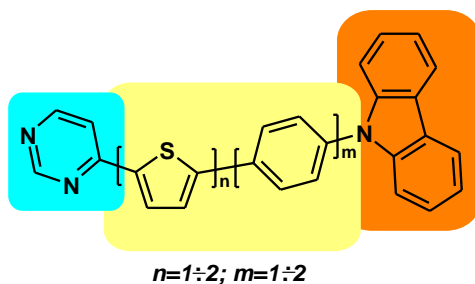
*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* При выполнении работы была применена методология нуклеофильного ароматического замещения водорода –  $S_N^H$  (АО) и  $S_N^H$  (АЕ), процессы нуклеофильного присоединения –  $A_N$ , в том числе тандемные реакции, а также катализируемые палладием реакции кросс-сочетания и прямой активации С-Н связей для различных гетероциклических субстратов.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* За второй период выполнения проекта был разработан удобный метод синтеза новых органических красителей на основе пиридиновых "якорных" групп с карбазольным и трифениламиновым заместителем из доступного 4-(2-тиенил)пиримидина с использованием перегруппировки Коста–Сагитуллина и промотируемого микроволновым излучением кросс-сочетания Сузуки.



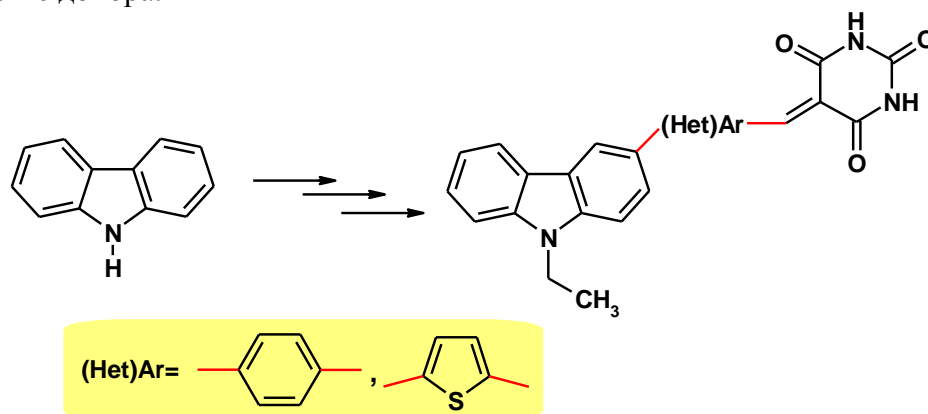
С использованием нуклеофильного ароматического замещения водорода ( $S_N^H$ ) и катализируемых палладием реакции прямого (гет)ариллирования проведен синтез новых

красителей для цветосенсибилизированных солнечных батарей, содержащих пиримидиновый цикл в качестве «якорной группы» и 9-фенил-9*H*-карбазольный фрагмент в качестве «антенны»-донора.

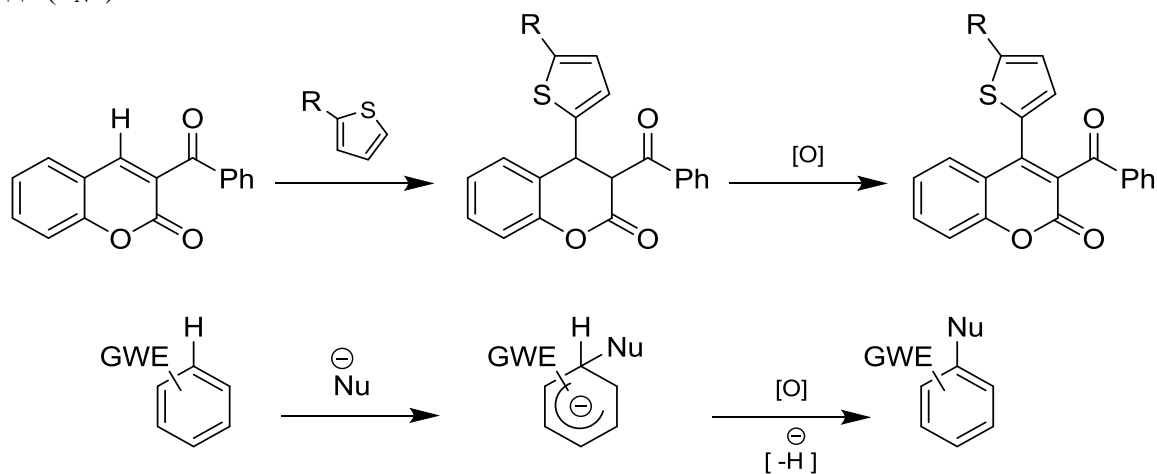


Для всех красителей (как на основе пиридина, так и на основе пиримидина) изучены люминесцентные и электрохимические свойства, а также показана возможность их прочной координации с поверхностью оксида титана (IV). На основе квантово-химических расчетов предсказана возможность использования данных соединений в качестве сенсибилизаторов в ячейках Гретцеля.

Осуществлен синтез двух новых красителей, несущих фрагмент 5-(метилиден)барбитуровой кислоты, в качестве новой акцепторной «якорной» группы, и карбазольного блока – в качестве донора.



Разработан новый метод синтеза производных 4-(тиен-2-ил) замещенных кумаринов посредством прямой C-H функционализации 4-незамещенных производных кумарина с применением методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода ( $S_N^H$ ).



Синтезированные 3-бензоил-4-(тиен-2-ил)кумаринов могут быть использованы как фотоиндуцируемые переключатели для устройств хранения информации поскольку являются полными структурными аналогами 2-(гет)арил-3-ароилхромонов – соединений способных претерпевать необратимую фотоиндуцируемую изомеризацию и

использованных в качестве активных компонентов в материалах для многослойных оптических дисков архивного типа с высокой информационной емкостью.

*Практическая значимость полученных результатов.* Результаты данного проекта могут быть использованы для получения молекулярных переключателей, которые могут представлять интерес в качестве регистрирующих сред для устройств оптической памяти, а также для получения новых сенсibilizаторов-красителей для органических солнечных батарей. То есть проводимые исследования относятся к приоритетным направлениям развития науки и техники – «3.1. Материалы для микро- и наноэлектроники» и «3.8. Дизайн химических продуктов и материалов с заданными свойствами», в том числе к приоритетным направлениям научных исследований для Свердловской области – «3. Научные основы создания перспективных технологий и новых материалов».

В настоящий момент проводится изучение свойств полученных соединений, с последующей сборкой действующих моделей ячеек Гретцеля.

*Основные публикации по проекту*

1. E.V. Verbitskiy, E.M. Cheprakova, E.F. Zhilina, M.I. Kodess, M.A. Ezhikova, M.G. Pervova, P.A. Slepukhin, J.O. Subbotina, A.V. Schepochkin, G.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin. Microwave-assisted palladium-catalyzed C-C coupling versus nucleophilic aromatic substitution of hydrogen ( $S_N^H$ ) in 5-bromopyrimidine by action of bithiophene and its analogues. // *Tetrahedron*, 2013, Vol. 69, Issue 25, P. 5164-5172.
2. E.V. Verbitskiy, E.M. Cheprakova, J.O. Subbotina, A.V. Schepochkin, P.A. Slepukhin, G.L. Rusinov, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin, N.I. Makarova, A.V. Metelitsa, V.I. Minkin. Synthesis, spectral and electrochemical properties of pyrimidine-containing dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. // *Dyes and Pigments*, 2014, Vol. 100, Issue 1, P. 201-214.
3. R.A. Irgashev, A.A. Karmatsky, P.A. Slepukhin, G.L. Rusinov, V.N. Charushin. A convenient approach to the design and synthesis of indolo[3,2-c]coumarins via the microwave-assisted Cadogan reaction. // *Tetrahedron Letters*, 2013, Vol. 54, Issue 42, P. 5734-5738.
4. А.Ю. Тесленко, П.А. Слепухин, Р.А. Иргашев, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин. Кислотно-катализируемая циклоконденсация хромон-3-карбальдегидов с индолом: удобный синтез хромон-содержащих индоло[3,2-*b*]карбазолов. // *Бутлеровские сообщения*, 2013, Т. 36, № 10, С. 65-68.
5. R.A. Irgashev, A.Yu. Teslenko, E.F. Zhilina, A.V. Schepochkin, O.S. El'tsov, G.L. Rusinov, V.N. Charushin. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of novel 6,12-di(thiophen-2-yl) substituted indolo[3,2-*b*]carbazoles. // *Tetrahedron*, 2014, Vol. 70, Issue 31, P. 4685-4696.
6. R.A. Irgashev, A.A. Karmatsky, G.L. Rusinov, V.N. Charushin. Synthesis of 4-(thien-2-yl)-substituted coumarins through Lewis acid catalyzed Michael addition of thiophenes to 3-benzoylcoumarins followed by oxidation. // *Tetrahedron Letters*, 2014, Vol. 55, Issue 26, P. 3603–3606.
7. R.A. Irgashev, G.A. Kim, G.L. Rusinov, V.N. Charushin. 5-(Methylidene)barbituric acid as a new anchor unit for dye-sensitized solar cells (DSSC). // *ARKIVOC*, 2014 (v) P. 123-131.
8. Е.В. Вербицкий, П.А. Слепухин, Ю.О. Субботина, М.С. Валова, А.В. Щепочкин, Е.М. Чепракова, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин. 2-Амино-5-(гет)арил-6-(2-тиенил)-3-цианотиридины в качестве органических красителей для сенсibilizированных красителями солнечных батарей: синтез, квантовохимические расчеты, спектральные и электрохимические свойства. // *Химия гетероциклических соединений*, 2014, №6, С. 883-896.

Проект РФФИ – «Урал» №13-03-96068

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА МЕХАНО-ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОБРАТНОЙ СВЯЗИ В ПРОЦЕССЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО НАБУХАНИЯ И СЖАТИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ**

Сафронов А.П., Адамова Л.В., Бляхман Ф.А., Динисламова О.А., Мансуров Р.Р., Осташова Е.А., Терзиян Т.В., Шабанов П.А., Шкляр Т.Ф.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.  
E-mail: Safronov@ier.uran.ru*

Основная экспериментальная задача проекта состоит в исследовании автоколебаний гелевых волокон в постоянном электрическом поле и установлении диапазона внешних параметров, обеспечивающих их возникновение. Достижение поставленной цели – выяснения механизма механо-электрической обратной связи обеспечивается на основании совместного анализа закономерностей автоколебаний геля с их термодинамическими, электрическими и механическими характеристиками.

На 2014 год были поставлены следующие задачи. Термодинамические исследования энергии Гиббса, энтальпии и энтропии гидратации гелей на основе акриламида, N-изопропилакриламида, сополимеров акриловой и метакриловой кислот. Определение бинарного параметра взаимодействия и его энтальпийной и энтропийной компонент. Потенциометрические исследования электрофизических свойств гелей акриламида и N-изопропилакриламида, выяснение влияния природы и плотности полимерной сетки на величину Доннановского потенциала. Электромеханические исследования взаимосвязи Доннановского потенциала гелей на основе солей полиметакриловой кислоты с их механическим деформированием. Исследование динамики изменения степени набухания катодной и анодной сторон пластины полиэлектrolитного геля в процессе самопроизвольных колебаний в электрическом поле.

Методом радикальной полимеризации в водном растворе мономера были синтезированы гидрогели полиакриламида, полиизопропилакриламида, сополимеров полиакриловой и полиметакриловой кислот, а также их солей. Были использованы разные способы получения сшитой сетки гидрогеля, обеспечивающие формирование как тетрафункциональной, так и трифункциональной пространственной сетки. Для всех гидрогелей были измерены степени набухания в воде.

Для гидрогелей полакриламида с разным характером сшивания было проведено термодинамическое исследование сорбции паров воды. Было показано, что способ высушивания гидрогелей существенным образом сказывается на их сорбционной способности и термодинамическом средстве к парам воды. В этом отношении явное предпочтение следует отдать использованию метода лиофильной сушки. Для гидрогелей ПАА были получены концентрационные зависимости энергии Гиббса взаимодействия с водой, и было показано, что значения энергии Гиббса отрицательны во всей области составов и характеризуются вогнутыми кривыми, что свидетельствует о термодинамической устойчивости гидрогелей. Было определено значение параметра Флори-Хаггинса, которое составило 0.36, что свидетельствует о хорошем качестве растворителя – воды по отношению к сетке ПАА.

Для гелей на основе N-изопропилакриламида были впервые измерены концентрационные зависимости энтальпии набухания вблизи температур фазового разделения и установлено, что энтальпийный параметр Флори-Хаггинса является отрицательным (-0.52). Это свидетельствует о формировании сильных водородных связей



в системе. В то же время наличие НКТР указывает на преобладание гидрофобной гидратации, в связи с чем данные водородные связи формируются не между молекулами воды и звеньями полимерной сетки, а между молекулами воды в клатратных структурах, окружающих неполярные участки.

Для гелей сополимеров ПАК и ПМАК впервые были измерены концентрационные зависимости энтальпии набухания во всем диапазоне степени набухания и показано, что отрицательные значения энтальпии набухания закономерно увеличиваются с мере увеличения доли метакриловой кислоты в сополимере. Рассчитаны значения энтальпийного параметра Флори-Хаггинса, показано, что они закономерно уменьшаются с ростом гидрофобности сетки при переходе от ПАК к ПМАК. Этот результат свидетельствует об усилении клатратного структурообразования молекул воды вокруг неполярных участков цепи. Тем самым, во всех исследованных гидрогелях была установлена определяющая роль гидрофобных взаимодействий.

Структурирование воды в сетке гидрогеля приводит к существенному изменению свойств водного раствора ионов, присутствующих в сетке. Это проявляется в возникновении Донановского потенциала не только для полиэлектролитных гелей, как это было показано в ходе выполнения работ на первом этапе проекта, но и в появлении Доннановского потенциала для незаряженных гидрогелей ПАА. Для этих гелей впервые было показано наличие электрического потенциала  $-40 - -80$  мВ в зависимости от степени набухания сетки. Причиной возникновения электрического потенциала является изменение активности катионов в среде сетки геля, вызванного повышением концентрации клатратных оболочек в структуре геля. Показано, что величина потенциала не зависит от функциональности сетки, а определяется степенью набухания гидрогеля. Наибольшее отрицательное значение потенциала достигается при степени набухания близкой к 20.

Существенно новым результатом, полученным на втором этапе проекта было установление механо-электрической связи между потенциалом геля и его механическим растяжением. В наибольшей степени это проявлялось для гелей ПМАК. Растяжение геля на 35 – 50% приводило к его деполяризации на 30 – 40 мВ, в результате которой

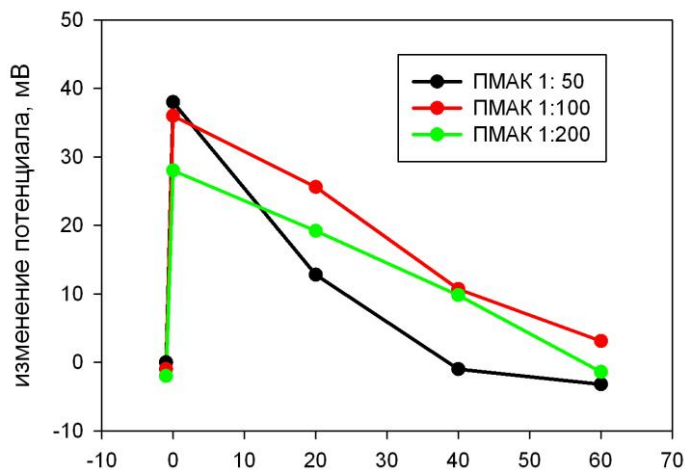


Рис. 1. Динамика изменения потенциала при растяжении геля ПМАК. В первый момент времени при приложении нагрузки потенциал резко смещается в сторону положительных значений, затем постепенно возвращается в исходное состояние

уменьшались отрицательные значения потенциала. После деполяризации без снятия нагрузки происходила релаксация потенциала к начальному значению (рис. 1). На качественном уровне данная последовательность аналогична известному процессу возбуждения и релаксации клеточных мембран. В отличие от гелей ПМАК, гидрогели на основе ее соли с магнием не проявляли деполяризации под действием механической деформации.

Важным экспериментальным результатом, проясняющим механизм возникновения периодических колебаний геля в постоянном электрическом поле, являются данные по динамике набухания сторон образца гидрогеля, обращенных к катоду и аноду, полученные на гидрогелях на основе натриевой

соли ПАК со степенью ионизации 20% и разными степенями сшивки. При помещении в постоянное электрическое поле напряженностью 10 В/см эти гели испытывали до 4-х последовательных отклонений к электродам, начиная с отклонения к катоду. Были измерены геометрические параметры образцов гелей в процессе колебаний, которые включали длины сторон, обращенные к электродам (рис. 2). Эти параметры связаны с локальной степенью набухания геля с катодной и анодной стороны. В ходе этих исследований было установлено, что на анодной и катодной сторонах геля происходят одни и те же процессы, но развивающиеся с разной скоростью (рис. 3).

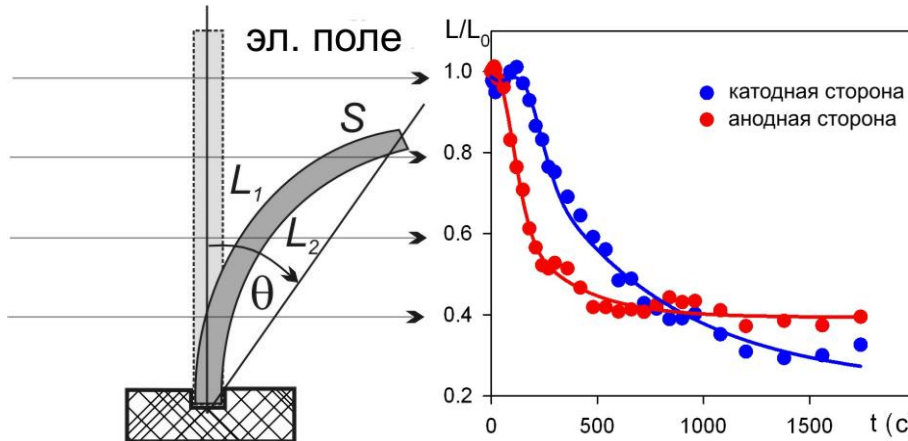


Рис.2. Геометрические параметры геля, измеряемые в процессе

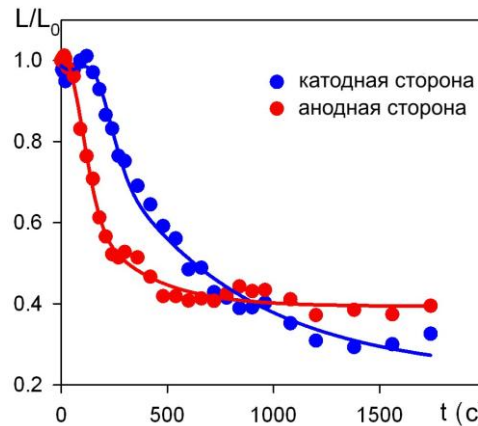


Рис. 3. Изменение длин катодной и анодной сторон геля в процессе

На обеих сторонах происходит некоторое набухание в течение нескольких первых секунд, затем достаточно продолжительная фаза сжатия и выход на равновесное значение. Однако, на стороне, обращенной к аноду, эти процессы происходят раньше. В результате возникает разбаланс набухания противоположных сторон геля, что и приводит к его периодическим колебаниям в поле.

Проект находится в русле приоритетного направления научных исследований для Свердловской области – «новые материалы и технологии» и направлен на создание новых материалов биомедицинского назначения, с потенциальным использованием в актуаторах, сенсорах, МЭМС и системах адресной доставки лекарственных средств. В перспективе синтезированные гелевые материалы могут быть использованы в качестве рабочего тела актуаторов, биосенсоров, МЭМС устройств в биомедицинских приложениях

#### Основные публикации по проекту

1. Filipovich M.A., Shklyar T.F., Safronov A.P., Sokolov S.Yu., Blyakhman F.A. Effect of the polyelectrolyte hydrogel actuator network density on its mechanical behavior in the DC electric field.// IFMBE Proceedings, The 15th International Conference on Biomedical Engineering, Ed. Goh, James. Springer, 2014, Vol. 43. pp. 347-250. DOI: 10.1007/978-3-319-02913-9\_63
2. И.С. Тюкова, А.П. Сафронов, А.П. Котельникова, Д.Ю. Агалакова. Роль электростатического и стерического механизмов стабилизации хитозаном зольей наночастиц оксида железа. Высокомолекулярные соединения. 2014. Т. 56, № 4, с. 419–426
3. Шабаров П.А., Сафронов А.П. Термодинамика набухания гидрогелей сополимеров акриламида с акриловой и метакриловой кислотами. Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXIV Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 170-летию открытия хим. элемента Рутений, Екатеринбург, 23–25 апр. 2014 г. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014.. С.41

4. Ключкина А.В., Адамова Л.В. Влияние способа шивания и условий приготовления на сорбцию паров воды гидрогелями на основе акриламида Там же. С.42
5. Остапова Е.А., Сафронов А.П. Энтальпия набухания и механические свойства гидрогелей сополимера акриловой и метакриловой кислот Там же. С.44
6. Толстовская Е.А., Шкляр Т.Ф., Сафронов А.П. Исследование поведения полиэлектролитных гелей в DC поле Там же. С.47

Проект РФФИ – «Урал» № 13-03-96055

## **АМОРФНЫЕ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ AL-ПМ-РЗМ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ**

Сидоров В.Е., Сон Л.Д., Ильиных Н.И., Шуняев К.Ю.,  
Попель П.С., Упоров С.А., Упорова Н.С., Михайлов В.А.

*Институт металлургии Уральского отделения РАН,  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.  
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный педагогический университет»,  
E-mail: vesidor@mail.ru*

В последнее время алюминиевые сплавы находят все более широкое применение в промышленности, благодаря сочетанию относительно низкой стоимости и высоких служебных характеристик. Наиболее перспективными модификаторами для этих сплавов считаются добавки 3d-переходных (ПМ) и редкоземельных металлов (РЗМ). При определенных концентрациях указанных элементов возможно получение алюминиевых сплавов в аморфном, нанокристаллическом и квазикристаллическом состояниях. В некристаллическом состоянии эти объекты проявляют более высокие механические характеристики, чем в кристаллической фазе, и приобретают уникальную коррозионную стойкость. Рассматриваемые объекты находят применение в качестве защитных покрытий, работающих в агрессивных средах и испытывающих высокие механические напряжения, а также рассматриваются как перспективные материалы для анодов в литиево-ионных перезаряжаемых батареях.

Данный проект направлен на комплексное экспериментальное и теоретическое изучение строения и физико-химических свойств сплавов систем Al - ПМ (Co, Ni) - РЗМ (Ce, Sm, Dy) в неупорядоченных конденсированных фазах (жидкой, аморфной и нанокристаллической) и создание модели, адекватно описывающей влияние 3d-переходных и редкоземельных металлов на структуру алюминия при высоких температурах.

При выполнении проекта в 2014 году нами получены образцы аморфных лент составов  $Al_{86}Ni_8Gd_6$ ,  $Al_{86}Ni_8Ho_6$  и  $Al_{86}Ni_8Sm_6$  и изучены их структура (методом рентгенографии), кинетика кристаллизации (ДСК), электросопротивление (стандартным четырех зондовым методом) и магнитная восприимчивость (методом Фарадея).

Кристаллизацию аморфных сплавов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии – ДСК на установке Perkin Elmer 7 со скоростями нагрева от 5 до 40 К/мин. Установлено, что для сплавов с гадолинием и самарием процесс кристаллизации идет в 4 стадии, а для сплава с гольмием – только в 3 стадии. Замена гадолиния на самарий приводит к уменьшению температуры первого пика и увеличению температуры третьего; положения второго и четвертого пиков при этом не изменяются. Установлена последовательность фаз, образующихся при кристаллизации аморфных лент  $Al_{86}Ni_8R_6$ . Выделяющиеся на первом этапе наночастицы алюминия ответственны за механические свойства этих лент. Размером и количеством наночастиц алюминия можно

управлять, изменяя температуру и время выдержки. Однако, кристаллизация лент начинается уже в районе 450 К, что является достаточно низкой температурой. Кроме того, в процессе кристаллизации возможно появление метастабильных соединений, что может негативно сказаться на механических свойствах и стабильности образующихся композитных материалов. По-видимому, сплавы Al-Co-R являются более предпочтительными.

Электросопротивление лент изучали контактным четырех-зондовым методом при скорости нагрева и охлаждения 10 К/мин. Данные по сопротивлению подтверждают результаты, полученные при исследовании ДСК: кристаллизация сплавов  $Al_{86}Ni_8Gd_6$  и  $Al_{86}Ni_8Sm_6$  идет в 4 этапа, а сплава  $Al_{86}Ni_8Ho_6$  – в 3. В аморфном состоянии температурный коэффициент сопротивления практически равен нулю, а абсолютные значения электросопротивления находятся на уровне 230-250 мкОм\*см, что позволяет рассматривать данные ленты в качестве стабильных высокорезистивных материалов. Сопротивление кристаллического образца оказывается в 5 раз меньше, чем аморфного. Данный факт свидетельствует, по-видимому, о том, что роль ближнего порядка в сопротивлении изучаемых сплавов невелика.

Показано, что в твердом состоянии (и аморфном, и кристаллическом) магнитная восприимчивость сплавов с гадолинием и гольмием убывает с ростом температуры, следуя закону Кюри-Вейсса. Никаких аномалий свойства при кристаллизации из аморфного состояния обнаружено не было. Кривые охлаждения практически совпадают с кривыми нагрева. Для сплава с самарием магнитная восприимчивость возрастает во всем изученном температурном интервале. По-видимому, данный факт связан с Ван Флековским магнетизмом, наблюдаемым в сплавах алюминия с самарием. В жидком состоянии восприимчивость слабо зависит от температуры. Однако, при нагреве за 1760-1790 К наблюдается аномальный рост восприимчивости. Причем данное явление обратимо – кривая охлаждения совпадает с кривой нагрева. Температура начала аномалии совпадает с температурой плавления соединения  $Al_2R$ . Полевой зависимости восприимчивости обнаружено не было.

Исследование намагниченности аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_8R_6$  при низких температурах показало, что, начиная с полей  $B > 1,5$  Тл, происходит отклонение от линейной зависимости, а при больших полях намагниченность выходит на насыщение. Данный факт связан, скорее всего, с тем, что в аморфных сплавах  $Al_{86}Ni_8R_6$  мы имеем дело с состоянием спинового стекла, в котором из-за конкуренции различных по знаку обменных взаимодействий между магнитными атомами, их магнитные моменты оказываются замороженными в пространстве.

Несмотря на большое количество косвенных доказательств, прямых подтверждений участия 4f-электронов в образовании направленных связей у нас не было. С целью получения этих доказательств, мы исследовали сплав Al-8%Ce в кристаллическом и аморфном состояниях. Для кристаллического и аморфного образцов были изучены: дифракция рентгеновских лучей (X-ray diffraction - XRD), поглощение рентгеновских лучей вблизи края полосы поглощения (X-ray absorption near edge structure - XANES), тонкая структура поглощенного рентгеновского излучения в широком диапазоне длин волн (extended X-ray absorption fine structure – EXAFS), просвечивающая электронная микроскопия (transmission electron microscopy - TEM), дифференциальная сканирующая калориметрия (differential scanning calorimetry - DSC), а также магнитные свойства. Проведенные нами исследования сплава  $Al_{92}Ce_8$  дали однозначное подтверждение участия 4f-электрона церия в образовании направленных связей с атомами алюминия.

С использованием программного комплекса TERRA проведено термодинамическое моделирование равновесного состава и термодинамических характеристик бинарных систем Al-Ni, Al-Ce, Al-Gd и тройных систем  $Al_{86}Ni_8Ce_6$  и  $Al_{86}Ni_8Gd_6$  в широком интервале температур. Выявлены закономерности поведения компонентов. Сравнение температурных зависимостей содержания компонентов конденсированной и газовой фазы

с температурными зависимостями термодинамических параметров (полная энтальпия, энтропия, внутренняя энергия) показывает, что между ними существует корреляция: изломы на этих зависимостях наблюдаются при одних и тех же температурах. Можно предположить, что эти изломы обусловлены фазовыми переходами.

Исследована возможность неэргодического поведения двойных систем, обусловленная принципом детального равновесия (законом сохранения количества вещества) на микроскопическом уровне. Выяснилось, что микроскопически микронеоднородное состояние может реализовываться и реализуется как равновесное неэргодическое. С позиции проведенного исследования, тройная точка эвтектического равновесия в двойных системах характеризуется именно неэргодически равновесной микроскопической неоднородностью. Кристаллизация чистых компонентов является при этом сопутствующим фактором. Таким образом, характеристики микронеоднородности (дисперсность, морфология, энергия границ) являются для эвтектических систем скрытыми термодинамическими параметрами.

*Основные публикации по проекту*

1. S.A. Uporov, V.A. Bykov, D.A. Yagodin. *Thermophysical properties of the Al<sub>83</sub>Co<sub>10</sub>Ce<sub>7</sub> glass-forming alloy in crystalline and liquid states // Journal of Alloys and Compounds, 2014, v. 589, p. 420–424.*
2. S.A. Uporov, N.S. Uporova, V.A. Bykov, T.V. Kulikova, S.V. Pryanichnikov. *Effect of replacing RE and TM on magnetic properties and thermal stability of some Al–Ni-based amorphous alloys // Journal of Alloys and Compounds, 2014, v. 586, p. 310-313.*
3. S. Uporov, Y. Zubavichus, A. Yaroslavtsev, N. Trofimova, V. Bykov, R. Ryltsev, S. Pryanichnikov, V. Sidorov, K. Shunyaev, S. Mudry, S. Zhovneruk, A. Murzakaev. *Local chemical order in Al<sub>92</sub>Ce<sub>8</sub> metallic glass: The role of 4f-electrons // Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, v. 402, p. 1–6.*
4. L. Son. *Dynamics of (quasi-) binary liquid // Journal of Non – Crystalline Solids, 2014, v. 401, p. 213 - 218.*
5. V.E.Sidorov, S.A.Uporov, V.A.Bykov, P.Svec, D.Janichkovich. *Physical Properties and Crystallization Behavior of Al-Co-Ce(Dy) amorphous alloys // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC XII). Collected Abstracts, Lviv, Ukraine, September 22-26, 2013, p.103.*
6. S. Uporov, N. Uporova, V. Sidorov, E. Koshcheeva. *Magnetic properties of Al-Co-Ce(Dy) alloys in liquid and amorphous state // XV Liquid and Amorphous Metals (LAM-15) Conference. Abstracts, Beijing, China, September 16-20, 2013, P.23.*
7. Ilinykh N.I., Sidorov V.E. *Thermodynamic modeling of Al-REM, Al(REM)-O systems // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia - RCCT -2013. Abstracts, Moscow, June 24-28, 2013, P.239.*
8. V. Sidorov, S. Uporov, N. Uporova. *Magnetic properties of liquid Al-R and Al-Co-R alloys // Liquids 2014 - 9th Liquid Matter Conference. Lisbon, Portugal, July 21-25, 2014, Book of abstracts, p. 269, P1-25.*
9. V. Sidorov, S. Uporov, N. Uporova. *Structural transformations in Al-R and Al-Co(Ni)-R liquid alloys // 14th Discussion Meeting On Thermodynamics of Alloys-TOFA2014. Brno, Czech Republic, September 7-11, 2014. Abstracts, p. 70.*
10. N. Ilinykh. *Thermodynamic modeling of Al-Ce, Al-Ni AND Al-Ni-Ce alloys // Abstracts of the International Conference “40<sup>th</sup> Phase Equilibria study days JEEP2014”. Lion, France, March 26-28, 2014, P.94.*

Проект РГНФ–«Урал», РФФИ – «Урал» № 13-03-96110

## БИОМИМЕТИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ ПОЛИОЛАТАМИ КРЕМНИЯ И ТИТАНА В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССЕ

Хони́на Т.Г., Чупахин О.Н., Пестов А.В., Шадрина Е.В.,  
Иваненко М.В., Штанько И.Н., Ларченко Е.Ю.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского  
Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.  
E-mail: khonina@ios.uran.ru*

*Цель проекта.* Приоритетным направлением работы являлось получение новых кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей, исследование их состава, строения и фармакологической активности.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Для получения гибридных кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей золь-гель методом использовали водорастворимые биосовместимые прекурсоры: тетраakis(2,3-дигидроксипропокси)силан (тетраглицеролат кремния)  $\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_4$  и комбинированные глицеролаты кремния – диметилбис(2,3-дигидроксипропокси)силан  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_2$  и тетраakis(2,3-дигидроксипропокси)силан  $\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_4$ , взятые в мольном соотношении 0,5 : 1,0. Кремнийсодержащие прекурсоры использовали в виде растворов в глицерине в мольном соотношении прекурсор : полиол = 1 : 3 [1, 2]. Кроме того, в работе использовали тетраakis(ω-гидроксиполиэтиленгликокси)титан (тетраполиэтиленгликолят титана)  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_4$  в избытке полиэтиленгликоля (ПЭГ) при мольном соотношении прекурсор : ПЭГ = 1 : 10 [3].

При получении гибридных гидрогелей в качестве полисахарида был использован хитозан, проявляющий разнообразную биологическую активность. Синтез гибридных гелей проводили путем взаимодействия глицеролатных прекурсоров с водными растворами хитозана (1,5 и 5,0%) при 80°C без использования органического растворителя и катализатора. Время гелеобразования составляло от одного до четырех часов в зависимости от типа прекурсора и содержания хитозана.

Для характеристики кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей были получены аэрогели; для этого проводили сверхкритическую сушку глицерогидрогелей в среде жидкого  $\text{CO}_2$  на специальной установке, разработанной в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

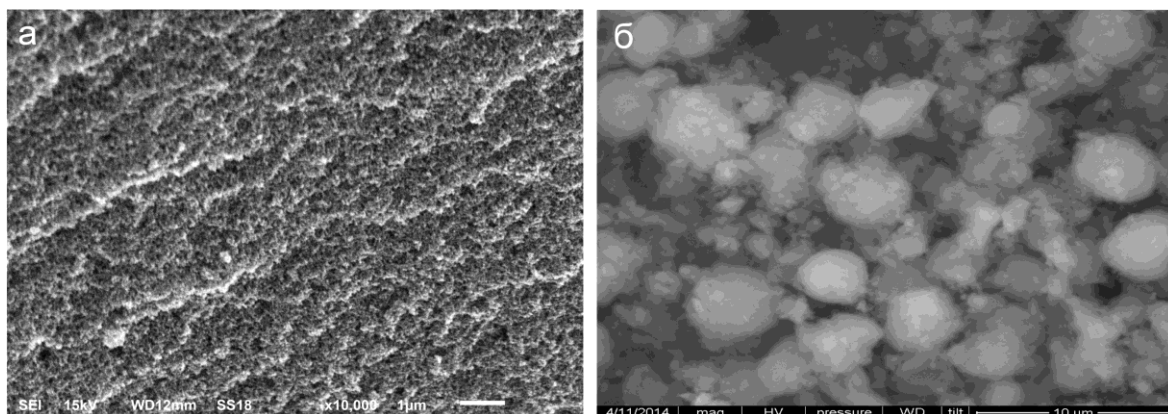
Фармакологические исследования кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей (острая и хроническая токсичность, гемостатическое действие) проводили в Уральском государственном медицинском университете [1]. Для определения гемостатического действия гибридных гелей были созданы механические повреждения хвостов крыс посредством продольного разреза (*in vivo*), а также резаные раны печени мышей (*in vivo*); определяли время остановки кровотечения при использовании гибридных гидрогелей в сравнении с контролем (без использования средств). Кроме того, изучали влияние гидрогелей на свертывание крови *in vitro*. Все исследования гемостатического действия проводили в сравнении с антикоагулянтом гепарином.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Золь-гель методом синтезированы новые гибридные гидрогели на основе глицеролатов кремния различной функциональности, содержащие хитозан (0,6 – 1,9%). При проведении процесса гелеобразования было установлено, что глицеролаты кремния полностью совместимы с хитозаном, фазового разделения или осаждения не наблюдалось. Полученные гибридные

гидрогели были стабильны при хранении; при диспергировании легко переходили в мазеподобное состояние, хорошо распределялись на коже и слизистой оболочке.

Предложен механизм гелеобразования в присутствии хитозана. Так, при взаимодействии глицеролатов кремния в избытке глицерина с водным раствором хитозана начинается обратимый гидролиз прекурсора, который приводит к образованию Si–OH групп и их дальнейшей конденсации с формированием полимерной пространственной сетки, содержащей Si–O–Si группировки, подобно образованию полимерных гидрогелей на основе глицеролатов кремния. Поскольку реакции гидролиза и конденсации прекурсора происходят в растворе хитозана, который является полифункциональным соединением, то возможно образование многочисленных межмолекулярных связей, включая водородные, с участием –OH, –NHCOCH<sub>3</sub> и –NH<sub>3</sub><sup>+</sup> групп молекул хитозана и С–OH групп молекул глицеролатов кремния, включая Si–OH группы, образующиеся в результате гидролиза прекурсора. Такого рода взаимодействия влияют не только на кинетику процесса гелеобразования, но и определяют морфоструктуру образующегося гибридного геля; при этом, согласно литературным данным, хитозан, не образует с прекурсором ковалентных связей.

Аэрогели, полученные из гибридных гелей, представляли собой хрупкие пористые монолиты молочно-белого цвета; в результате сверхкритической сушки каких-либо структурных изменений в образцах не наблюдалось.



*Рис.1. СЭМ микрофотографии аэрогелей, полученных из гибридных хитозансодержащих гидрогелей на основе тетраглицеролата кремния (а) и комбинированных глицеролатов кремния (б)*

Анализ полученных микрофотографий (рис. 1) показывает, что аэрогели имеют упорядоченную структуру, что является следствием влияния хитозана, который служит темплатом при формировании структуры гибридных гидрогелей.

На данном этапе исследований нами была показана возможность получения гибридных гидрогелей с использованием тетраполиэтиленгликоля титана в качестве прекурсора в процессе биомиметической минерализации хитозана. Исследования в этой области планируется продолжить в следующем году.

Исследование острой и хронической токсичности (кожно-резорбтивного, кожно-раздражающего и сенсibiliзирующего действия) гибридных гелей показало, что исследуемые гидрогели согласно ГОСТу 12.1.007-76 относятся к IV классу опасности (малотоксичные вещества).

Результаты изучения гемостатической активности гибридных глицерогидрогелей **1** и **2** представлены в таблице.

Таблица 1. Время остановки кровотечения и свертывания крови при использовании гибридных гидрогелей

Используемые средства	Время, мин		
	остановка наружного кровотечения	остановка висцерального (печеночного) кровотечения	свертывание крови ( <i>in vitro</i> )
Без использования средств (контрольная группа)	8,2±1,3	13,6±2,2	5,0±0,4
Гидрогель 1*	5,1±0,2	3,1±0,3	0,2±0,2
Гидрогель 2**	3,0±0,2	2,1±0,1	0,2±0,2
Гепарин (контрольная группа)	13,2±1,5	26,2±3,5	18,2±2,3
Гепарин + гидрогель 1	5,5±0,5	6,4±0,3	3,3±0,6
Гепарин + гидрогель 2	4,4±0,5	5,3±0,2	2,3±0,5

\*прекурсор  $\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_4$ , содержание хитозана в геле 1,9%;

\*\*комбинированный прекурсор

$\text{Me}_2\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_2/\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_4$ , содержание хитозана в геле 1,9%.

Из таблицы видно, что время кровотечения у контрольных групп животных как из висцерального органа (печени), так и из периферической резаной раны значительно больше, чем при использовании гибридных гидрогелей 1 и 2, что особенно заметно при проведении опытов *in vitro*. Этот эффект в большей степени проявился на фоне предварительного внесения гепарина в качестве антикоагулянта как *in vivo*, так и *in vitro*. Следует также отметить несколько большую активность гидрогеля 2.

*Практическая значимость полученных результатов.* Синтезированы новые фармакологически активные кремнийхитозансодержащие гидрогели. Комплексом фармакологических исследований показана безопасность применения гибридных гидрогелей и эффективность ранозаживляющего, регенерирующего и гемостатического действия. Синтезированные гидрогели перспективны для использования в медицинской практике.

#### Основные публикации по проекту

1. Ларченко Е.Ю., Хонина Т.Г., Шадрина Е.В., Пестов А.В., Чупахин О.Н., Меньшутина Н.В., Лебедев А.Е., Ловская Д.Д., Ларионов Л.П., Чигвинцев С.А. Фармакологически активные гидрогели на основе глицеролатов кремния и хитозана // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 5. С.1225–1231.
2. Larchenko E.Yu., Shadrina E.V., Khonina T.G., Chupakhin O.N. New hybrid chitosan–silicone-containing glycerohydrogels // Mendeleev Communications. 2014. V. 24. P. 201–202.
3. Хонина Т.Г., Сафронов А.П., Иваненко М.В., Чупахин О.Н., Пушин В.Г. Полиэтиленгликоляты титана и гидрогели на их основе // Там же. 2014. № 7. С.1639–1642.



Проект РФФИ – «Урал» № 13-03-96116-р\_урал\_a

**МАГНИТОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ**

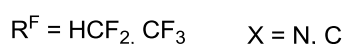
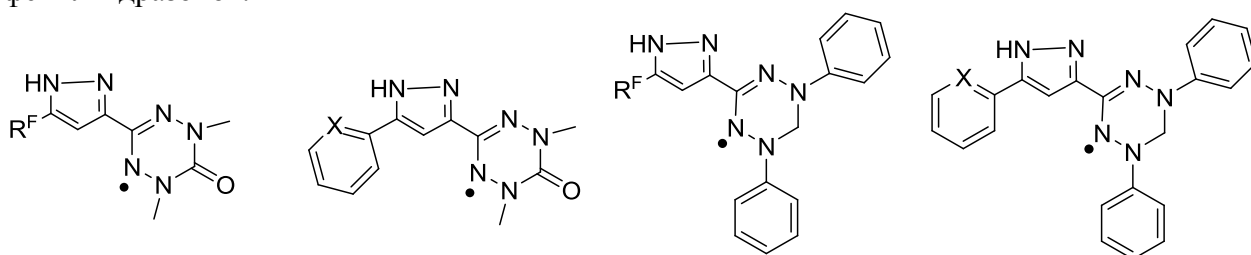
Чупахин О.Н., Вараксин М.В., Иргашев Р.А., Липунова Г.Н., Русинов Г.Л.,  
Утепова И.А., Чижов Д.Л., Ячевский Д.С.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского  
Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.  
E-mail: chupakhin@ios.uran.ru*

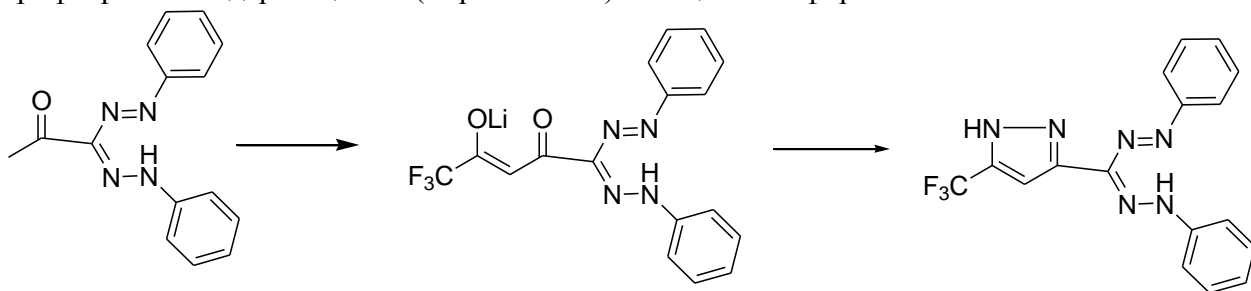
Целью проекта являлось создание новых магнитоактивных материалов на основе гетероциклических соединений, содержащих N и O центрированные стабильные радикалы.

Проектом предусматривалось развитие стратегий синтеза оригинальных стабильных вердазильных и нитроксильных радикалов, содержащих гетероциклические фрагменты для формирования полиядерных комплексов с ионами переходных металлов. Для обеспечения заявленной программы необходимо было разработать эффективные синтетические подходы к соответствующим гетероциклическим альдегидам, синтезировать на их основе стабильные радикалы, и изучить комплексообразование полученных радикалов с ионами металлов.

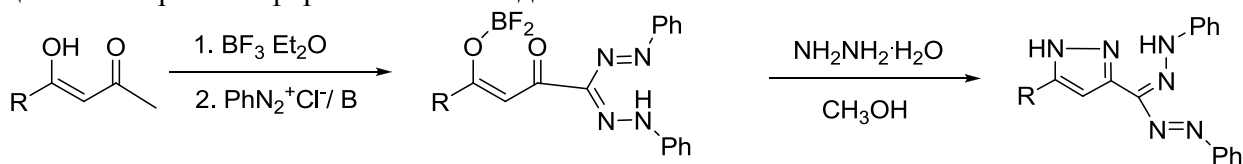
За период выполнения второго этапа были оптимизированы условия получения и выделения фторалкил, арил- и гетарилсодержащих пиразол-3-карбальдегидов и их фенилгидразонов.



Предложен и реализован подход для получения неизвестных ранее фторсодержащих 1,3-дикетоформазанов в виде литиевых енолятов. На их основе могут быть синтезированы гетероциклсодержащие формазаны с применением классических методов гетероциклизации 1,3-дикарбонильных соединений. Перспективность такого подхода и его эффективность продемонстрирована на примере получения трифторметилсодержащего 3-(пиразол-3-ил)замещенного формазана.

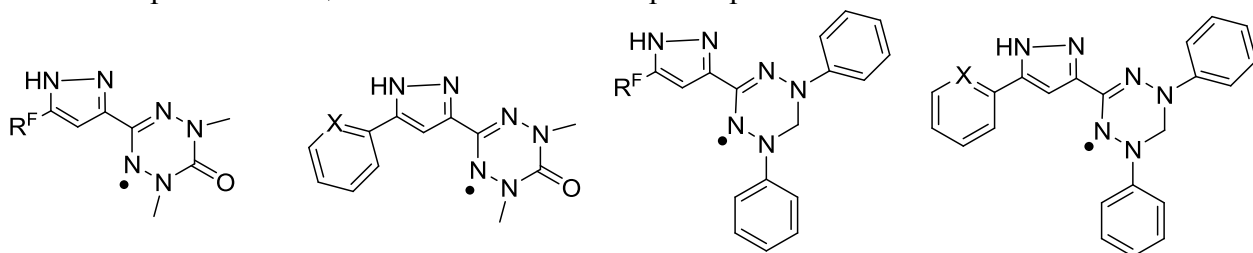


Осуществлен синтез фенил и метилзамещенных 3-(пиразол-3-ил)формазанов. В ходе работы улучшены условия получения борных комплексов дикетоформазанов, которые далее вовлекались в реакцию с гидразином, в результате чего были выделены целевые пиразолилформазаны с выходами 80-95%.



R = Me, Ph

На основе полученных альдегидов, гидразонов и формазанов синтезированы стабильные вердазильные радикалы, содержащие в шестом положении N-незамещенные 3-пиразолильные заместители. Ряд полученных радикалов охарактеризован методами ЭПР-спектроскопии и циклической вольт-амперометрии.



На основе пиразолилсодержащих вердазилов Куна синтезированы их первые полядерные комплексы с ионами двухвалентной меди. Согласно данным РСА полученные соединения представляют собой смешанно-лигандные биядерные комплексы состава  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{Me}_3\text{COO})_2]$  (L – анион вердазила) в котором ионы двухвалентной меди имеют искаженную плоскочувратную конфигурацию и связаны между собой с помощью двух пиразолатных мостиковых лигандов (рис. 1). Полученные координационные соединения являются первыми вердазильными комплексами, в которых ионы переходного металла связаны мостиковыми лигандами, способными обеспечить эффективный спиновый обмен.

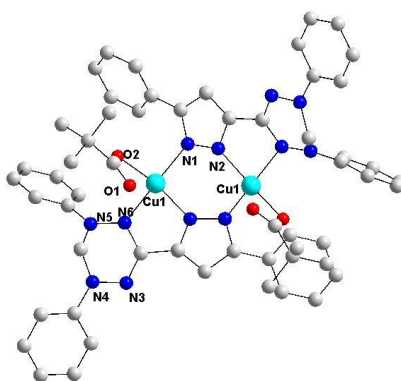


Рис. 1. Молекулярная структура гетероспинового комплекса.

Для расширения ряда металломатриц, способных к образованию комплексов с радикалами, впервые синтезированы новые тетрадерные гетерометаллические комплексы  $[\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Ln}_2^{\text{III}}(\text{L})_8(\text{OH})_2]$  (Ln = Y, Gd, Dy, Tb, Sm) на основе енолята 2-пиридилоилтрифторацетона (Рис. 2а).

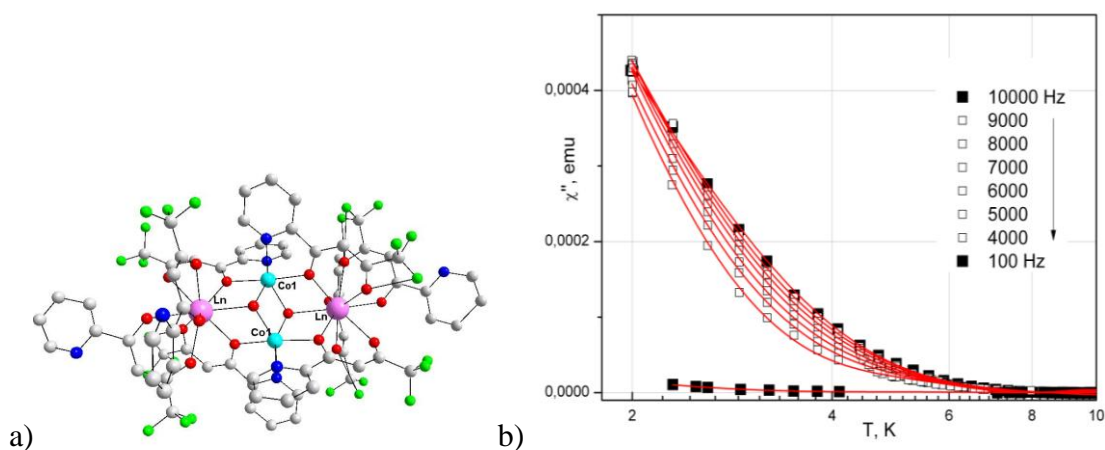


Рис. 2. а) Молекулярная структура комплекса  $[Co_2^{II}Ln_2^{III}(L)_8(OH)_2]$ ; б) зависимость магнитной восприимчивости  $\chi''$  от температуры при разных частотах

Измерение магнитной восприимчивости полученных комплексов в интервале температур 2-300 К показало, что в них преобладают спиновые обмены между ионами 3d и 4f металлов ферромагнитного характера. Предварительные измерения зависимости ас-намагниченности в интервале температур 2-10 К в нулевом поле показали, что поведение частотной зависимости диспрозиевого комплекса ( $Ln = Dy$ ) характерно для мономолекулярных магнетиков (Рис. 2б).

Таким образом, полученные результаты соответствуют современным мировым тенденциям в области стабильных радикалов и их комплексам, так как новые, способные к координации с ионами переходных металлов, стабильные радикалы до сих пор востребованы, несмотря на интенсивные исследования в области стабильных вердазильных радикалов. На это указывают немногочисленные публикации в высокорейтинговых журналах, посвященных синтезу и комплексообразованию стабильных радикалов.

Все результаты, полученные при выполнении второго этапа проекта, являются новыми и могут быть использованы для направленного дизайна стабильных радикалов, лигандов и металлокомплексов. Так, разработка новых синтетических подходов для получения гетероциклсодержащих альдегидов, их гидразонов, а также 3-(пиразол-3-ил)формазанов является важнейшим результатом, так как эти соединения представляют интерес для различных областей органической и координационной химии. Ряд соединений, в частности гетероциклсодержащие альдегиды, может быть использован при создании новых или модификации уже известных биологически активных соединений. Впервые получены пиразолсодержащие стабильные радикалы вердазильного типа и их гетероспиновые комплексы с ионами меди. Впервые продемонстрировано, что на основе 2-пиридилсодержащих 1,3-дикетонных могут быть получены 3d-4f гетероядерные комплексы. Оба этих подхода органической и координационной химии могут быть использованы для направленного синтеза различных гетероспиновых и гетероядерных структур.

За период выполнения двух этапов представлены 3 стендовых доклада на Всероссийской и Международных конференциях и опубликована одна обзорная статья, посвященная методам синтеза вердазильных радикалов и их комплексов с ионами переходных металлов.

#### Основные публикации по проекту

1. Г.Н. Липунова, Т.Г. Федорченко, О.Н. Чупахин «Вердазили: синтез, свойства, применение» *Успехи химии*, 2013 г., том 82, № 8, С. 701-734.

2. Д.Л. Чижов, Д.В. Беляев, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин, О.Н. Чупахин «Новые фторсодержащие 1,3-дикетоны и их использование в синтезе функционализированных гетероциклов» Уральский научный форум «Современные проблемы в органической химии», 8-12 июня, 2014, Екатеринбург, Россия, Сб. тезисов, С. 221.
3. D.L. Chizhov, D.V. Belyaev, D.S Yachevskii, G.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin «Polyfluoroacyl pyruvaldehyde dimethylacetal – a novel fluorinated building-block for design of verdazyl radicals”radicals» International Conference on Molecule-Based Magnets, July 5-9, 2014, Saint-Petersburg, Russia, Abstract book P- 622
4. D.L. Chizhov, D.S Yachevskii, N.S. Boltacheva, V.I. Filyakova, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin, Yu.N. Shvachko, D.V. Starichenko, A.V.Koroley, V.V. Ustinov «2-Pyridoyltrifluoroacetone in Synthesis of 3d-4f Complexes  $[Co^{II}_2Ln^{III}_2(L)_8(OH)_2]$  with dicubane structure» International Conference on Molecule-Based Magnets, July 5-9, 2014, Saint-Petersburg, Russia, Abstract book P- 623

**Раздел**  
**«БИОЛОГИЯ**  
**И**  
**МЕДИЦИНСКАЯ НАУКА»**

Проект РФФИ – «Урал» № 13-04-96073

**НАЧАЛЬНЫЕ ЭТАПЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЛЕСНОЙ И ЛУГОВОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ ИМПАКТНЫХ РЕГИОНОВ УРАЛА В ПЕРИОД СОКРАЩЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ**

Воробейчик Е.Л., Трубина М.Р., Хантемирова Е.В., Хантемиров Р.М.,  
Кайгородова С.Ю., Бергман И.Е., Хлыстов И.А.

*Институт экологии растений и животных  
Уральского отделения РАН,  
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 202  
E-mail: ev@ipae.uran.ru*

*Цель проекта* – анализ начальных этапов восстановительной динамики лесной и луговой растительности в период снижения промышленных выбросов крупнейшего точечного источника эмиссии поллютантов в Свердловской области – Среднеуральского медеплавильного завода (СУМЗ). После 2010 г. выбросы СУМЗа составляют 3–5 тыс. т поллютантов в год, тогда как в конце 1980-х годов – около 140 тыс. т /год.

Мониторинговые исследования состояния лесных экосистем в районе СУМЗа были начаты нами в 1989 г. и включали оценку величины токсической нагрузки на экосистемы (содержание тяжелых металлов в почве и подстилке) и параметров фитоценозов (густота и состав древостоя, запас древесины, доля сухостоя, флористический состав травяно-кустарничкового и мохового ярусов, обилие и биомасса видов травяно-кустарничкового яруса). Исследования проводили на одних и тех же постоянных пробных площадях размером 25 × 25 м, заложенных в 1989 г. в елово-пихтовых лесах на расстоянии 30, 7, 4, 2 и 1 км к западу от СУМЗа (всего 25 пробных площадей). Повторная регистрация всех параметров проводилась нами в 1998–1999 гг., 2007, 2013–2014 гг. Таким образом, временной отрезок охватывает почти 25 лет, из которых примерно половину времени (с конца 1980-х и до начала 2000-х) выбросы предприятия оставались высокими, а другая половина (с начала 2000-х и по настоящее время) пришлась на период их существенного сокращения.

Для повторной регистрации параметров древесного яруса в 2014 г. использовали таксационные описания на 25 постоянных пробных площадях. Густоту древостоя и запас древесины определяли методом сплошного перечета деревьев с измерением диаметра на уровне груди, с определением высоты всех деревьев и возраста 5–10 модельных деревьев. Работы по регистрации параметров почвенного покрова в 2014 г. включали выявление флористического состава травяно-кустарничкового яруса лесных фитоценозов, определение встречаемости каждого вида на 35 учетных площадках размером 50 × 50 см, определение надземной биомассы методом укосов на 10 площадках размером 50 × 50 см с последующей разборкой по видам. Работы по моховому ярусу включали определение флористического состава, определение суммарного проективного покрытия, определение надземной биомассы методом укосов на 10 площадках размером 25 × 25 см.

С целью выявления реакции радиального прироста деревьев на уменьшение выбросов СУМЗ в октябре 2014 г. на четырех участках проведен сбор образцов древесины (кernов) ели сибирской (*Picea obovata*) для дендрохронологического анализа. Образцы собирались с 50-120-летних деревьев, произрастающих в пределах постоянных пробных площадей и в непосредственной близости от них. Всего собрано 180 образцов.

Для анализа восстановления луговых сообществ проведены повторные регистрации на 13 пробных площадях размером 10 × 10 м, заложенных в 1999 г. на расстоянии 30, 26, 17, 7, 4 и 1 км от СУМЗа. Работы 2014 г. включали выявление флористического состава и определение биомассы методом укосов (на 8 площадках 50 × 50 см) с последующей

разборкой по видам.

Проведена регистрация результатов длительного натурального эксперимента по восстановительной динамике живого напочвенного покрова лесных фитоценозов. После закладки эксперимента в 1999 г. регистрации по единой методике выполнялись каждый год в течение 10 лет. В 2014 г. на участках с разными вариантами механических нарушений почвенного и растительного покрова, имитирующих одиночные вывалы деревьев (всего 120 микроучастков размером  $1 \times 1$  м), а также на ненарушенных участках (60 микроплощадок) выполнена регистрация флористического состава и обилия каждого вида сосудистых растений, включая древесные, оценено проективное покрытие мохового яруса.

Для анализа начальных стадий демулационных микросукцессий лесных сообществ после механических нарушений почвенно-растительного покрова выполнена регистрация результатов нового натурального эксперимента, заложенного в 2013 г. Эксперимент включал формирование в трех зонах нагрузки (фоновой, буферной и импактной) нарушений, имитирующих вывалы одиночных деревьев. Варианты эксперимента: контроль (отсутствие каких-либо нарушений), уничтожение растений и верхних горизонтов почвы на глубину 20 см (аналог западины в ветровальном комплексе), частичное уничтожение растений с сохранением почвы (аналог бугра), удаление лесной подстилки и мохового яруса при частичном сохранении растений. В елово-пихтовых лесах было заложено 180 микроучастков размером  $1 \times 1$  м. В 2014 г. проведена повторная регистрация всех параметров напочвенного покрова на экспериментальных площадках (определение проективного покрытия каждого вида травяно-кустарничкового яруса, количества всходов и подроста деревьев, проективного покрытия кустарников, мхов, подстилки, минерализованной почвы).

Для анализа демулационных микросукцессий луговой растительности после механических нарушений, имитирующих сенокос, выполнена регистрация результатов натурального эксперимента, заложенного в 2013 г. в фоновой, буферной и импактной зонах. Варианты эксперимента: контроль; удаление надземных частей растений при сохранении ветоши; удаление ветоши и напочвенных мхов при сохранении растений; удаление надземных частей растений, ветоши и мхов. Заложено 144 микроучастка размером  $1 \times 1$  м. В 2014 г. проведена повторная регистрация состава и обилия видов травяного покрова.

Анализ динамики древесной растительности за периоды 1989–1999 гг. и 1999–2008 гг. показал резкий и синхронный для всех зон нагрузки характер изменения густоты и запаса древостоя, что свидетельствует о наличии единого для всего района катастрофического воздействия (ветровал 1995 г.) и об отсутствии четко выраженных положительных сдвигов в древостое при сокращении выбросов. Увеличение доли сухостоя в импактной зоне свидетельствует о продолжающемся здесь разрушении древесного яруса. Анализ динамики древесной растительности за период с 2008 по 2014 г. показал наличие положительных сдвигов в состоянии древостоя во всех зонах нагрузки, однако степень выраженности положительных изменений была наименьшей в зоне наиболее сильного загрязнения.

Анализ новых материалов 2014 г. по динамике травяно-кустарничкового яруса подтвердил вывод о стабильности угнетенного состояния напочвенного покрова лесных фитоценозов в зоне сильного загрязнения, а также наше заключение о том, что погодные аномалии в первом периоде наблюдений (ветровал 1995 г.) имели большее влияние на динамику лесных сообществ, чем собственно снижение выбросов. Полученные результаты могут рассматриваться как свидетельство справедливости «инерционной» гипотезы о продолжении угнетения и гибели растительности в течение длительного времени после снижения выбросов.

Получены уникальные данные о 15-летнем ходе восстановительных процессов в деградированных в результате загрязнения экосистемах после механических нарушений, имитирующих вывалы деревьев. Установлено, что низкое видовое разнообразие и обилие

видов в деградированных сообществах обуславливает низкую абсолютную скорость колонизации нарушенных участков в них после механических нарушений. Кратковременные мелкомасштабные нарушения (главным образом слабые) способствуют увеличению разнообразия сообществ и в условиях длительного загрязнения вызывают определенную реверсию деградированных сообществ к предыдущему сукцессионному состоянию. Установлено, что положительный эффект нарушений, наблюдаемый в сильно деградированных сообществах на начальных этапах сукцессий, в дальнейшем исчезает, особенно быстро после сильных нарушений.

Высокая продолжительность проявления негативного эффекта сильных нарушений в сообществах фоновой зоны свидетельствует о том, что сильные нарушения растительного и почвенного покрова, возникающие в результате вывалов деревьев (западины ветровальных комплексов) могли способствовать существенному и продолжительному снижению проективного покрытия (более 15 лет) и видового богатства сообществ в микро- и мезомасштабе (в течение 10 лет), т.е. ускорять процессы снижения видового богатства сообществ на начальных этапах поступления загрязняющих веществ.

Низкое разнообразие и обилие видов в сильно деградированных сообществах в сочетании с продолжающимся поступлением токсикантов и накопленным потенциалом токсичности вызывает очень быстрый возврат этих сообществ после механических нарушений к исходному деградированному состоянию. Полученные данные свидетельствуют также о том, что после длительного функционирования СУМЗа в сильно деградированных сообществах возможно лишь частичное восстановление видового богатства из окружающей растительности и почвенного банка семян.

Основное направление использования результатов проекта – разработка оптимальных стратегий реабилитации нарушенных территорий, включая разработку новых способов активизации восстановительного потенциала природных экосистем. Проблема восстановления природных комплексов, деградированных под действием атмосферного загрязнения от выбросов металлургических предприятий, чрезвычайно актуальна для Свердловской области, также как и для других промышленных регионов России. Для принятия оптимальных управляющих решений в области природопользования и правильного планирования восстановительных мероприятий необходимо иметь достаточно полную информацию о траекториях и скоростях естественного восстановления экосистем. На настоящий момент такая информация для территории Свердловской области отсутствует или крайне фрагментарна, что заставляет использовать при планировании реабилитационных мероприятий либо экспертные оценки, либо материалы из других регионов и даже других природно-климатических зон, а это может приводить к существенным погрешностям.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Воробейчик Е.Л., Трубина М.Р., Хантемирова Е.В., Бергман И.Е. Многолетняя динамика лесной растительности в период сокращения выбросов медеплавильного завода // *Экология*. 2014. № 6. С. 448–458.
2. Трубина М.Р., Воробейчик Е.Л., Хантемирова Е.В., Бергман И.Е., Кайгородова С.Ю. Динамика лесной растительности после снижения промышленных выбросов: быстрое восстановление или продолжение деградации? // *Доклады АН*. 2014. Т. 458, № 6. С. 721–725.
3. Воробейчик Е.Л., Трубина М.Р., Хантемирова Е.В., Бергман И.Е., Кайгородова С.Ю. Многолетняя динамика лесной растительности в период снижения выбросов медеплавильного завода: результаты 25-летнего мониторинга // *Лесные биогеоценозы бореальной зоны: география, структура, функции, динамика. Материалы Всероссийской конф. Красноярск, 2014. С. 389–392.*



Проект РФФИ – «Урал» № 13-04-96056

## **ЛУГОВЫЕ СООБЩЕСТВА ПРИТАГИЛЬСКОЙ ЗОНЫ СРЕДНЕГО УРАЛА: РЕАКЦИЯ НА СОЧЕТАННОЕ ДЕЙСТВИЕ ПОГОДНО-КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ СРЕДЫ**

Жуйкова Т. В., Мелинг Э.В., Гордеева В.А., Семенова О.В.,  
Зиннатова Э.Р., Полявина О.В.

*ФГБОУ ВПО «Нишнетагильская государственная  
социально-педагогическая академия»  
622031, Свердловская обл., г. Нижний Тагил, ул. Красногвардейская, 57/1  
E-mail: hbfnt@rambler.ru*

*Цель проекта* – изучение в градиенте химического загрязнения антропогенно-деградированных почв, особенностей, сформировавшихся в этих условиях травянистых сообществ и структурно-функционального состояния почвенной микробиоты как основного звена деструкционных процессов.

Объектами исследования являются травянистые сообщества агрогенно-преобразованных естественных почв и техногенных ландшафтов Притагильской зоны Среднего Урала.

*Методы и подходы, используемые в ходе выполнения проекта.* В основе проекта – комплексный подход, сочетающий изучение особенностей антропогенно-деградированных почв, фитоценологических параметров, первичной продуктивности травянистых сообществ и деструкционных процессов. Изучение таксономического богатства и разнообразия сообществ, произрастающих в градиенте химического загрязнения, позволяет судить о механизмах устойчивости к загрязнению, формирующихся на уровне травянистых фитоценозов.

Одним из интегральных показателей трансформации травянистых экосистем может выступать деформация биогенного обмена надземной фитомассы. Изучение двух составляющие биогенного обмена – синтеза надземной фитомассы и разложения растительных остатков позволяет судить о его стабильности. Многолетние наблюдения за продуктивностью травянистых сообществ исследуемых территорий свидетельствуют о закономерностях, проявляющихся в снижении фитомассы надземных и подземных органов с ростом загрязнения почв. Изучение деструкционных процессов и комплекса деструкторов, участвующих в минерализации органического вещества, в градиенте загрязнения позволяет сделать вывод об устойчивости отдельных эколого-трофических групп микроорганизмов к химическому загрязнению, повышению их численности и, как следствие, увеличению скорости разложения растительных остатков. Снижение объема надземной фитомассы в градиенте загрязнения, изменение соотношения агроботанических групп в сторону увеличения доли «медленно разлагаемых» злаков и снижения «быстро разлагаемых» бобовых и разнотравья, даже при возрастании общей скорости разложения за счет увеличения численности целлюлозоразрушающих микроорганизмов определяет равенство объема минерализованной фитомассы в сообществах фоновой и техногенно нарушенных территорий. Соотношение процессов синтеза фитомассы и разложения растительных остатков в данных сообществах позволяет судить о более высокой стабильности биогенного обмена в травянистых экосистемах, подверженных техногенному воздействию по сравнению с фоновыми. Исследования выполнены с использованием агрохимических, фитоценологических, микробиологических методов и статистического анализа данных.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* По ландшафтным и почвенным условиям выбранные участки разделены на две группы: агроземы (Фон-1,

Фон-2, Буфер-1), расположенные в агрогенных ландшафтах с агрогенно-преобразованными дерново-подзолистыми почвами и техноземы (Буфер-2, Импакт-1, Импакт-2), заложенные в техногенных ландшафтах (на промышленных отвалах). Видовой состав, таксономическое богатство и разнообразие таксономической структуры в рассматриваемом градиенте определяются уровнем загрязнения, группой почв и стадией сукцессионного развития сообществ. Ведущим является химическое загрязнение, в градиенте которого происходят смена видового состава и нарастание различий между сообществами. На агроземах эта тенденция выражена в меньшей степени, чем на техноземах. С ростом токсической нагрузки отмечается повышение таксономического разнообразия сообществ за счет снижения видовой насыщенности родов и семейств и повышения доли монотипных таксонов. Это один из механизмов, обеспечивающий устойчивое функционирование сообществ при высоких уровнях химического загрязнения почвы. Независимо от группы почв показана возможность формирования луговых сообществ. Изменение техногенной нагрузки в градиенте «фоновая – буферная» зоны приводит к сохранению черт несформированности структуры характерных для ранней стадии развития луга. Сообщества импактной зоны характеризуются низким уровнем рассматриваемых параметров. Это отражает раннюю стадию их сукцессионного развития и влияние повышенной токсической нагрузки. Установленные изменения показателей фитоценозов характерны для серийных травянистых сообществ восстановительной сукцессии на залежах и отвалах, почвы которых загрязнены тяжелыми металлами.

Первичная продуктивность исследуемых травянистых сообществ и запасы подземной фитомассы снижаются с ростом химического загрязнения. Значимы различия также между фитомассой растений агроземов и техноземов. С ростом токсической нагрузки происходит изменение соотношения агроботанических групп в сторону снижения доли разнотравья и увеличения злаков. Слабая зависимость группы разнотравья от погодно-климатических условий определяется ее большим видовым разнообразием (доля разнотравья в общем видовом богатстве 60–74%) и наличием в ее составе различных по экологическим требованиям видов. Неблагоприятные условия года для одних видов оказываются оптимальными для других. Тип почвы и уровень ее загрязнения являются более стабильными факторами. Устойчивость к ним в большей степени определяется видовым составом сообществ, включающим виды толерантные к загрязнению. Повышенную устойчивости к тяжелым металлам проявляют злаки, высокую чувствительность – разнотравье. Снижение доли разнотравья в градиенте возрастающего загрязнения обусловлено отсутствием необходимого в нашем случае числа металлоустойчивых видов в этой группе.

На техноземах деструкционные процессы идут быстрее, чем на агроземах, что обусловлено различиями в общей численности микроорганизмов, в том числе численности целлюлозоразрушающих анаэробных мезофилов и термофилов в почве на этих территориях. Максимальная скорость деструкции характерна для разнотравья. Медленнее разлагается фитомасса злаков.

Влияние неблагоприятных погодно климатических факторов (малые запасы влаги в почве в весенний период, низкие температуры и недостаточное количество осадков в мае месяце) приводит к снижению общей численности почвенных микроорганизмов на всех исследуемых территориях. Химическое загрязнение усугубляет действие неблагоприятных погодно-климатических факторов, что в целом усиливает эффект снижения общей численности почвенных микроорганизмов в импактной зоне по сравнению с фоновым микробоценозом. При благоприятных погодных условиях активизируются процессы жизнедеятельности устойчивых к токсикантам групп бактерий. Основные деструкторы целлюлозы (аэробные целлюлозоразрушающие бактерии) устойчивы как к погодно-климатическим факторам, так и к химическому загрязнению. Выявлена слабая межгодовая изменчивость численности микроорганизмов данной группы на всех исследуемых участках. Общая численность анаэробных целлюлозоразрушающих,

а также и численность анаэробных целлюлозоразрушающих мезофиллов и термофилов увеличивается с ростом химического загрязнения почв.

Группа гетеротрофов устойчивая к химическому загрязнению в меньшей степени реагирует на погодно-климатические факторы. Наиболее благоприятной для них оказывается незначительно увлажненная почва. Подобная реакция на погодные условия и химическое загрязнение почвы выявлена для углеводородокисляющих бактерий (УОБ), противоположная – у олиготрофов. Как правило, на фоновом участке исследуемые эколого-трофические группы микроорганизмов более чувствительны к колебаниям погоды, чем на загрязненных территориях. Устойчивые к загрязнению бактерии техногенно нарушенных территорий даже при неблагоприятных погодных условиях способствуют более интенсивному протеканию минерализации органического вещества, чем в фоновых.

Изменение соотношения агроботанических групп, и повышение скорости деструкции растительных остатков приводит к тому, что объем минерализуемой фитомассы на загрязненных участках значимо не отличается от фонового. Уменьшение объема продуцируемой в градиенте возрастающего загрязнения фитомассы и постоянство минерализуемой, приводит к более сбалансированному ее обмену на загрязненных территориях. В наших условиях (уровень загрязнения, типы почв, видовой состав растительного сообщества), видимо, имеет место такая сбалансированность продукционных процессов и минерализации остатков, которая обеспечивает нужный уровень биогенного круговорота, необходимый для стабильно и длительного существования травянистых сообществ при интенсивном загрязнении природной среды.

*Практическая значимость полученных результатов.* Результаты, полученные в ходе выполнения проекта, могут быть использованы для оценки устойчивости экосистем к пессимальным воздействиям различной природы, в том числе техногенной, а также позволяют проследить реакцию растительных сообществ, сформировавшихся в условиях различного загрязнения тяжелыми металлами на действие факторов традиционной природы. Полученные данные представляют интерес с точки зрения биогеохимической экологии, в рамках изучения деформации биогенного обмена, включающего синтез и разложение органического вещества, в деградированных в результате антропогенного загрязнения среды природных биогеоценозах. Результаты исследования могут быть использованы при оценке токсического воздействия металлургических предприятий на экосистемы, разработке рекомендаций для эколого-фитоценотического и микробиологического мониторинга и прогнозирования последствий техногенного загрязнения среды тяжелыми металлами для травянистых сообществ, почвенной биоты и человека на территории Свердловской области.

Полученные при выполнении НИР результаты могут быть рекомендованы к использованию Министерством природных ресурсов Свердловской области для контроля за состоянием природных популяций и сообществ, при разработке регламентов и организации системы экологического мониторинга особо охраняемых, урбанизированных и импактных территорий, при выборе модельных объектов и показателей состояния биоты природных сообществ.

*Основные публикации по проекту*

1. *Ившина И. Б., Костина Л. В., Каменских Т. Н., Жуйкова В. А., Жуйкова Т. В., Безель В. С. Почвенный микробиоценоз как показатель стабильности луговых сообществ при химическом загрязнении среды тяжелыми металлами // Экология. 2014. № 2. С. 83–90.*
2. *B. Ivshina, L.V. Kostina, T.N. Kamenskikh, V. A. Zhuikova, T. V. Zhuikova, V. S. Bezel' Soil Microbiocenosis as an Indicator of Stability of Meadow Communities in the Environment Polluted with Heavy Metals // Russian Journal of Ecology. 2014. V. 45. № 2. P. 83–89.*

3. Жуйкова Т. В., Зиннатова Э. Р. Аккумуляционная способность растений в условиях техногенного загрязнения почв тяжелыми металлами // Поволжский экологический журнал. 2014. № 2. С 196–207.
4. Безель В. С., Жуйкова Т. В., Гордеева В. А. Геохимия травянистых фитоценозов: биогенные циклы химических элементов при загрязнении природной среды тяжелыми металлами // Геохимия. 2015. № 3 (в печати).
5. Жуйкова Т. В., Мелинг Э. В., Кайгородова С. Ю., Безель В. С., Гордеева В. А. Особенности почв и травянистых растительных сообществ в условиях техногенеза на Среднем Урале // Экология. 2015. № 3. (в печати).
6. Безель В. С., Жуйкова Т. В., Гордеева В. А., Мелинг Э. В. Биопродукция и биологический круговорот в травянистых сообществах при загрязнении среды тяжелыми металлами // Экология. 2015. (в печати).
7. Лисицына В.А., Жуйкова Т. В. Структура изменчивости морфологических признаков *Calamagrostis epigeios* (L.) Roth. из техногенно нарушенных местообитаний // Тобольск научный – 2014 : материалы XI Всерос. (с междунар. участ.) научно-практич. конфер.. Тобольск, Россия, 7–8 ноября 2014 г. Тобольск: Тобольская типография филиал ОАО «Тюменский издательский дом», 2014. С. (в печати).
8. Семенова О.В., Шурманова И.В. Влияние ряда погодно-климатических факторов на почвенную мезофауну // Тобольск научный – 2014 : материалы XI Всерос. (с междунар. участ.) научно-практич. конфер.. Тобольск, Россия, 7–8 ноября 2014 г. Тобольск: Тобольская типография филиал ОАО «Тюменский издательский дом», 2014. С. (в печати).
9. Гордеева В. А., Жуйкова Т. В. Продуктивность травянистых сообществ в условиях сочетанного действия химического загрязнения и погодно-климатических факторов // Тобольск научный – 2014 : материалы XI Всерос. (с междунар. участ.) научно-практич. конфер.. Тобольск, Россия, 7–8 ноября 2014 г. Тобольск: Тобольская типография филиал ОАО «Тюменский издательский дом», 2014. С. (в печати).

Проект РФФИ – «Урал» № 13-04-96045

## **УНИФИКАЦИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЕНЕТИЧЕСКОГО РАЗНООБРАЗИЯ ВОЗБУДИТЕЛЕЙ КЛЕЩЕВЫХ ИНФЕКЦИЙ КАК ОСНОВА МОНИТОРИНГА ПРИРОДНЫХ ОЧАГОВ СРЕДНЕГО УРАЛА**

Ковалев С.Ю., Мухачева Т.А., Меркушева Ж.М., Салихова И.И.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51  
E-mail: Sergey.Kovalev@urfu.ru

Природно-очаговые трансмиссивные инфекционные заболевания являются серьезной проблемой для здравоохранения многих стран мира. В таежной зоне Российской Федерации, в особенности на территории Среднего Урала, наибольшую опасность для здравоохранения представляют клещевой вирусный энцефалит (КВЭ) и иксодовый клещевой боррелиоз (ИКБ). Наличие клональной изменчивости у возбудителей этих инфекций является методологической основой для установления генетической связи между популяциями возбудителей в природных очагах. Для сопоставления результатов исследований различных научных групп необходимо

использование унифицированного подхода, основанного на использовании стандартных генетических маркеров.

Для проведения мониторинга и разработки профилактических мер необходимо иметь максимально полное представление о территориальных особенностях возбудителя, в т.ч. о генетическом разнообразии штаммов ВКЭ. Общепринятым подходом для получения такой информации является филогенетический анализ нуклеотидных последовательностей вирусного генома или его фрагментов. Однако, значительная изменчивость приводит к высокому генетическому разнообразию штаммов, что затрудняет структуризацию вирусных популяций.

Недавно была предложена система дифференциации штаммов ВКЭ в пределах субтипа, основанная на объединении их в кластероны, т.е. группы штаммов, имеющих идентичную аминокислотную последовательность фрагмента белка Е, как правило, связанных филогеографически и обладающих определенным типом территориального распределения. В частности, было показано, что ВКЭ-Сиб представлен 18 кластеронами с численностью от 3 до более чем 280 штаммов, имеющих коридорный или локальный тип распределения. В связи с этим представляется разумным применить кластеронный подход в качестве инструмента для изучения и мониторинга генетической структуры популяций вируса в природных очагах КЭ на региональном и локальном уровне.

Для проведения подобного исследования по ряду причин был выбран Средний Урал, представленный в основном Свердловской областью. Во-первых, на территории Урала регистрируется высокий уровень заболеваемости - 20% от всей заболеваемости в России с ежегодной регистрацией летальных случаев. Во-вторых, на этой территории наблюдение за штаммами ВКЭ ведется на протяжении почти 50 лет (с 1966 года). В-третьих, около трети всех нуклеотидных последовательностей ВКЭ, представленных в GenBank, получены от штаммов и изолятов, выделенных с этой территории.

Целью является представление результатов многолетних исследований вирусных популяций ВКЭ Среднего Урала с позиций кластеронного подхода и разработка принципов перманентного мониторинга региональных очагов КЭ.

Нами была изучена генетическая структура популяции ВКЭ-Сиб, представленная, выделенных из природных очагов Среднего Урала (Свердловская область, 387 штаммов). Выявлено 14 из 18 известных к настоящему времени кластеронов ВКЭ-Сиб, принадлежащих Азиатской и Восточно-европейской (Балтийской) филогенетическим линиям. Показано, что для каждого очага КЭ характерен уникальный кластеронный профиль. Было выявлено три кластерона, которые появились в последние 50 лет, что свидетельствует об активном эволюционном процессе, идущем в популяциях ВКЭ-Сиб (рис.1). Наибольшее кластеронное разнообразие отмечено для юга Среднего Урала в зоне Транссибирского пути, что отражает историю колонизации этой территории, тесным образом связанную с дорогами из Сибири в Европейскую часть России.

Результатом использования кластеронов явилась формализация наших представлений о структуре вирусных популяций и возможность использовать не только в научных исследованиях, но и службами эпидемиологического надзора. С их помощью можно получать важную информацию, необходимую для реконструкции истории формирования природных очагов КЭ с оценкой влияния генетической гетерогенности вируса на эффективность средств специфической диагностики, профилактики и лечения.

Боррелии являются возбудителями иксодового клещевого боррелиоза (ИКБ). На территории Урала и Западной Сибири распространены три вида боррелий: *B.garinii*, *B.afzelii* и *B.miyamotoi*. Известно, что клиническая картина боррелиоза может зависеть от вида возбудителя, в этом случае большое значение приобретает дифференциальная диагностика видов боррелий как в клеще, так и в клиническом материале. Целью второй части настоящей работы стала разработка системы дифференциации трех видов боррелий (*B.garinii*, *B.afzelii* и *B.miyamotoi*) путем проведения ПЦР в реальном времени (RT-PCR) с флуоресцентно мечеными зондами TaqMan.

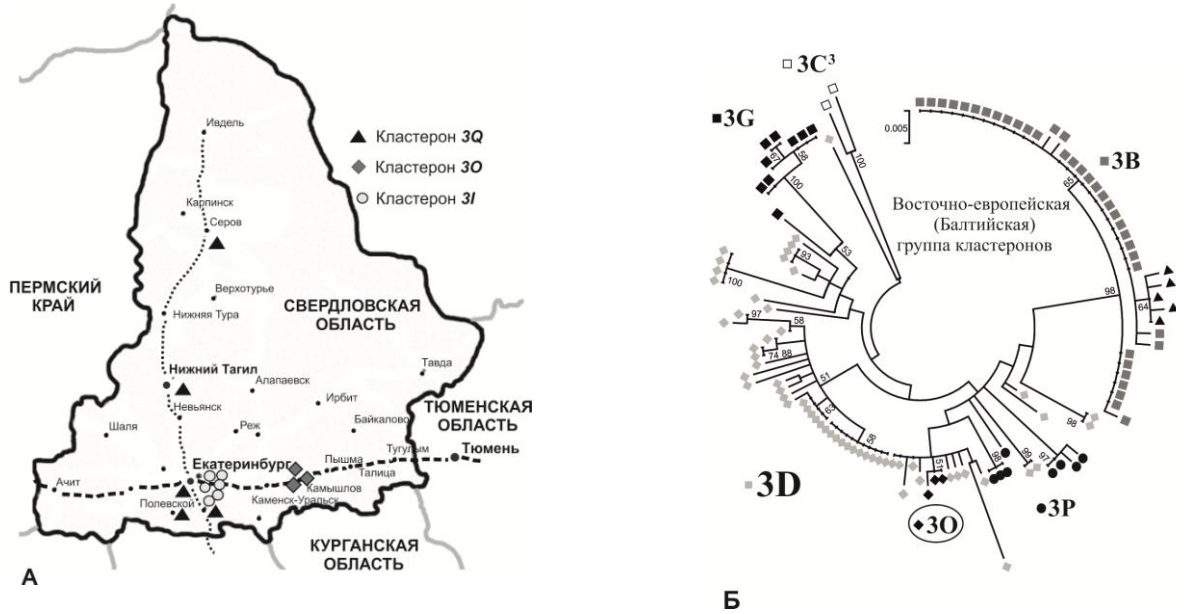


Рис. 1. А. Распределение кластеронов 3I, 3O и 3Q на территории Свердловской области. Б. Клональное происхождение кластеронов 3O и 3Q Восточно-европейской филогенетической линии.

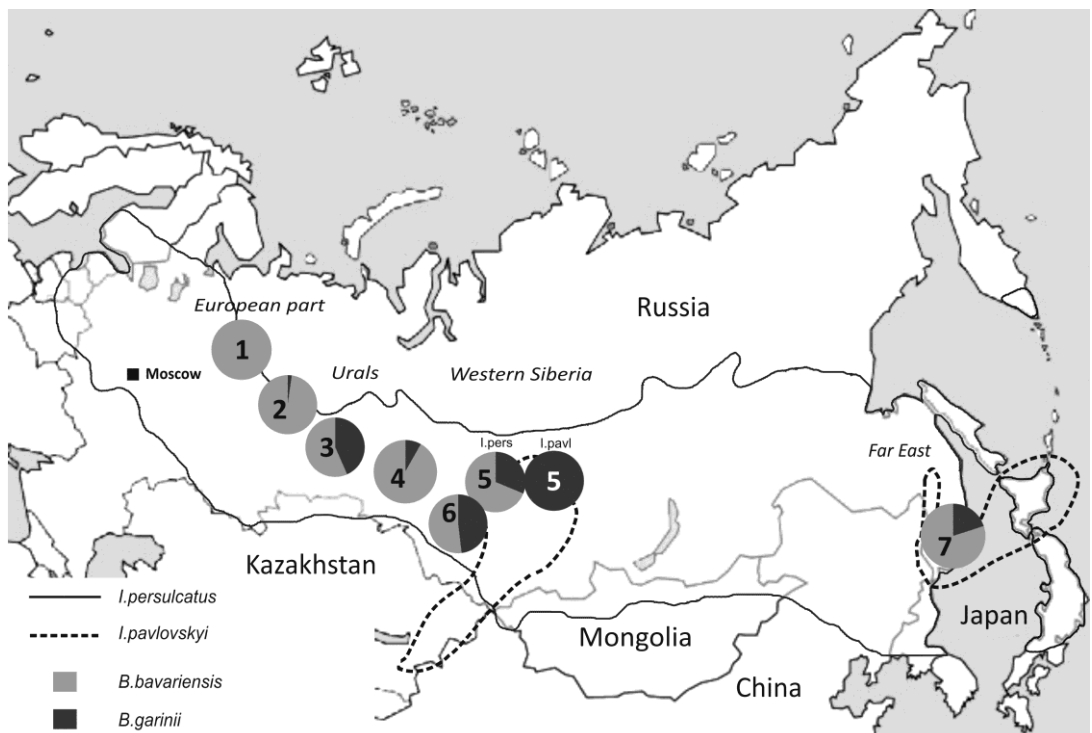


Рис.2 Пространственное распределение *B.bavariensis* и *B.garinii*. Процент встречаемости каждого генотипа боррелий показана в виде сектора на круговой диаграмме соответствующим цветом.

Оценка видового разнообразия боррелий разработанной методикой проводилась для одиночных клещей, собранных на территории Пермского края (146 особей), Свердловской (121) и Тюменской областей (338). В качестве мишеней были выбраны гены *uvrA* и *glpQ*. Зараженность клещей *I.persulcatus* спирохетами рода *Borrelia* на изученных территориях варьировала от 22% (Тюменская область) до 60% (Пермский край). Наиболее

часто в клещах *I.persulcatus* встречались *B.afzelii* и *B.garinii*, чаще с преобладанием последнего вида. Встречаемость *B.miyamotoi* оказалась неожиданно высокой – до 18% в Свердловской области. В среднем, 30% от числа зараженных боррелиями клещей были микст-инфицированы (т.е. содержали 2 либо 3 вида одновременно). Различия территорий по видовому составу могут быть обусловлены биотопическими особенностями, в том числе определяться видовой структурой резервуарных хозяев – грызунов и птиц. В некоторых случаях вид боррелий установить не удалось (около 9% проб). Наличие нетипируемых образцов может быть связано либо с низкой концентрацией ДНК, либо с неполной специфичностью используемых праймеров и зондов вследствие генетической гетерогенности боррелий.

В перспективе предложенная система может быть адаптирована для определения видов боррелий в клиническом материале.

#### Основные публикации по проекту

1. Mukhacheva T.A., Kovalev S.Y. Multilocus sequence analysis of *Borrelia burgdorferi* s.l. in Russia // *Ticks Tick-borne Dis.* - 2013. - №4. - p. 275–279.
2. Kovalev S.Y., Mukhacheva T.A. Clusterons as a tool for monitoring populations of tick-borne encephalitis virus // *Journal of Medical Virology*, 2014. - V.86(2). - p. 283–289.
3. Kovalev S. Y., Mukhacheva T.A. Tick-borne encephalitis virus subtypes emerged through rapid vector switches rather than gradual evolution. *Ecology and Evolution* (2014). DOI: 10.1002/ece3.1301.

РФФИ – «Урал» № 13-04-96063

### ИССЛЕДОВАНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ЭНТОМОРЕЗИСТЕНТНОСТИ ДРЕВОСТОЕВ В ЛЕСНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ УРАЛА В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ

Колтунов Е.В., Менщиков С.Л., Яковлева М.И.,  
Андреева Е.М., Стеценко С.К.

Ботанический сад Уральского отделения РАН,  
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 202а.  
E-mail: evg\_koltunov@mail.ru

Известно, что биохимический состав кормовых растений насекомых-фитофагов оказывает значительное влияние на степень предпочтения субстрата, уровень потребления кормового субстрата насекомыми, их выживаемость и степень дефолиации крон древесных растений (Пайнтер, 1953). Вследствие этого параметры энтоморезистентности растений являются ключевыми, детерминирующими как возможность реализации всплеск массового размножения лесных насекомых-фитофагов, так и степень дефолиации крон и площади очагов. Понятие «энтоморезистентность» рядом авторов дифференцировано на конститутивную и индуцированную резистентность растений к насекомым (Шапиро и др., 1986). Конститутивная (природная) энтоморезистентность является генетически детерминируемой неповреждаемостью их насекомыми. Биохимически она обусловлена содержанием в хвое и листьях первичных и вторичных метаболитов, которые обеспечивают избегание и неpreferredность насекомыми этих растений. Индуцированная энтоморезистентность активируется только воздействием на растения различных стрессовых факторов (дефолиация филофагами, инфицирование болезнями, воздействие весенне-летних засух). Биохимические аспекты конститутивной энтоморезистентности остаются слабо изученными. Исходя из этого биохимические

аспекты конститутивной энтоморезистентности и были задачей данного этапа выполнения проекта.

Для хроматографического анализа проводился сбор листьев березы повислой из очагов массового размножения непарного шелкопряда на пробных площадях с ежегодно регистрируемым процентом дефолиации крон (Каменск-Уральский р-н Свердловской обл.) и за границей очагов, где отсутствовала дефолиация. Взятие каждой пробы осуществлялось от нескольких деревьев. Затем пробы смешивались для получения средней пробы. После сбора листья березы высушивали при 60°C, затем размалывали. Навеску с 2 г размолотых листьев смешивали с 20 мл 95% этанола. Экстракцию фенольных соединений проводили в обратном холодильнике на водяной бане в течение 30 мин при кипении раствора. После этого суспензию центрифугировали при 10000 g в течение 10 мин. Хроматографический анализ проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 со спектрофотометрическим УФ-детектором. Детектирование элюента про-

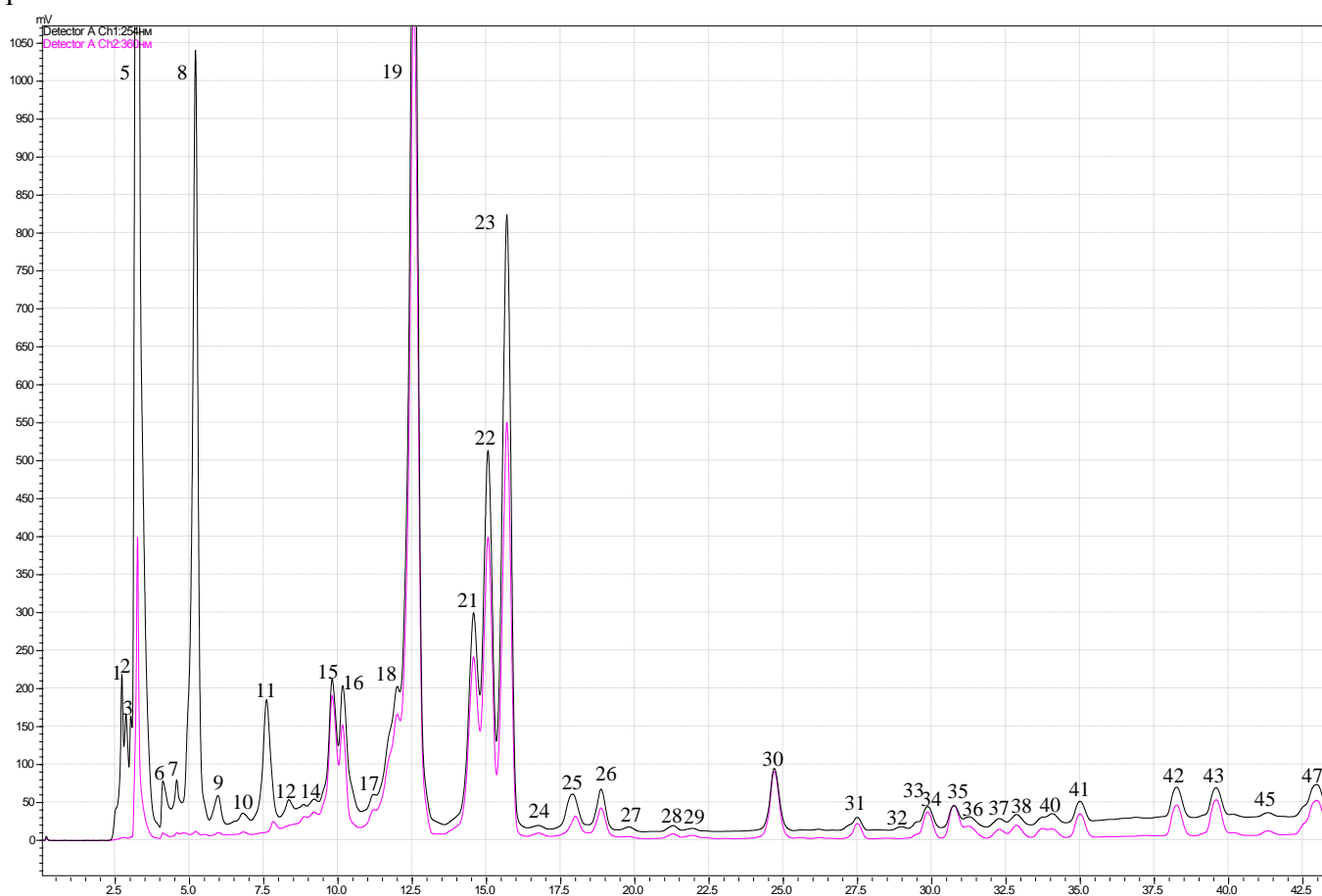


Рис. 1. ВЭЖХ фенольных соединений из листьев березы повислой в затухших очагах массового размножения непарного шелкопряда в условиях антропогенного воздействия

Примечания: 1 - аскорбиновая кислота; 3 – арбутин; 5– галловая кислота; 6 – салицин; 9 – гидрохинон; 11 – 4-кофеоилхинная кислота; 15-гиперозид; 16 – рутин; 22 – изокверцетин; 27 – мирицетин; 30 – кверцетин; 34 – кемпферол

водилось одновременно на двух полосах поглощения: 254 и 360 нм на хроматографической колонке PerfectSil Target ODS-35мкм с обращенной фазой, размером 250 x 4,6 мм. Градиентное элюирование проводилось в диапазоне 10-50% со скоростью 1 мл в мин при температуре 40°C. Элюент А - ацетонитрил - 0,05 М фосфатный буферный раствор (рН=3,0); элюент В - ацетонитрил-вода (9:1). Продолжительность



хроматографического анализа - 45 мин при 40 °С. Из них от 0 до 30 мин проводилось градиентное элюирование в диапазоне 10-50%, затем в течение 15 мин при концентрации 50%. Для идентификации фенольных соединений использовали вещества-свидетели фирм Fluka, Sigma, Aldrich.

Градиентный хроматографический анализ (ВЭЖХ) образцов из листьев березы повислой, взятых как в очагах массового размножения непарного шелкопряда, так и за их границами, выявил 48-54 фенольных соединения (рис. 1). Из общего количества фракций нами идентифицировано 12 фенольных соединений (табл. 1). По химическому составу это были флавоноиды, фенолгликозиды, фенолкарбоновые и гидроксикоричные кислоты. Тотальный попарный сравнительный анализ образцов листьев из очагов и контрольных древостоев (за границами очагов)

*Таблица 1. Сравнительный анализ содержания идентифицированных фенольных соединений в листьях березы повислой в очагах массового размножения непарного шелкопряда и за их границами*

№ п/п	Очаг Вне очага		Изменение содержания фенольных соединений	Спектральное отношение S360 /S254	ВУ
	Абсорбция, mv (M±SD)	Абсорбция, mv (M±SD)			
Аскорбиновая к-та	259,39±26,34	335,16±38,06	+29,21	0,008	2,6
Арбутин	284,33±32,65	374,72±27,40	+31,79	0,07	3,08
Галловая к-та	780,50±41,50	926,1±43,29	+18,65	0,02	3,62
Салицин	114,27±14,67	137,98±12,21	+20,78	0,001	4,3
Гидрохинон	210,65±17,33	145,05±15,27	---	0,004	5,5
4- кофеилхинная кислота	460,71±25,56	380,82±47,52	-17,34	0,30	6,7
Рутин	262,36±18,52	170,26±17,63	---	0,98	10,5
Гиперозид	84,32±6,28	217,50±18,75	+157,95	0,88	14,5
Изокверцетин	406,97±32,55	746,97±81,12	+83,54	0,87	14,8
Мирицетин	34,70±4,18	20,67±2,82	-40,43	1,04	19,8
Кверцетин	143,82±20,61	142,48±6,44	---	0,97	25,4
Кемпферол	82,14±7,26	129,12±13,49	+57,20	1,22	32,5

показал, что эти образцы значительно отличались между собой (табл. 1). Основной тенденцией было заметное возрастание содержания фенольных соединений. Так, у 38,88% фракций их содержание заметно увеличивалось, у 33,33% их количественный состав не изменялся по сравнению с образцами из очагов массового размножения непарного шелкопряда, у 27,8% их содержание снижалось (табл. 1). При этом обращает внимание значительный уровень изменения содержания некоторых фракций (табл. 1). Для более детального анализа биохимических процессов, происходящих в клетках листьев березы в насаждениях за границами очагов (с высокой природной (конститутивной) энтоморезистентностью), было целесообразно проанализировать характер изменений, идентифицированных на хроматограммах фенольных соединений, так как функции ряда из них хорошо известны.

Как показали результаты сравнительного анализа, содержание аскорбиновой кислоты в пробах возрастало на 29,21%, арбутина - на 31,79%, галловой кислоты - на 18,65%, салицина - на 20,78%, гиперозида - на 157,95%, изокверцетина - на 83,54%,

кемпферола - на 57,2% (табл. 1). В их состав входили флавоноиды, фенолгликозиды, фенолкарбоновые кислоты, витамины. Известно, что эффективными антифидантными свойствами из этой группы фенольных соединений, в первую очередь, обладают алкалоиды и фенолгликозиды (Barbosa et al., 1990). Поэтому повышение уровня содержания таких фенолгликозидов, как арбутин и салицин, можно однозначно рассматривать как аргумент в пользу наличия более высокого уровня природной (конститутивной) энтоморезистентности в насаждениях за границами очагов.

Содержание ряда других фенольных соединений в листьях, наоборот, заметно снижалось. Это 4-кофеоилхинная кислота (на 17,34%) и мирицетин (на 40,43%). Содержание ряда других фенольных соединений в образцах из березовых насаждений за границами очагов не изменялось. Это гидрохинон, рутин, кверцетин (табл. 1). Ранее нами было показано, что в этих насаждениях были обнаружены заметные различия в уровне реакции на фактор абиотического стресса (весенне-летнюю засуху) (Колтунов, Хамидуллина, 2014). Древостои в затухших очагах отличались от контрольных (за границами очагов) тем, что их уровень реакции на этот стресс-фактор был значительно выше. Анализ содержания в пробах таких фенолгликозидов, как арбутин и салицин, показал, что количество арбутина в листьях образцов из очагов составляло  $503,66 \pm 18,52$  mv, тогда как в листьях за границами очагов -  $328,34 \pm 25,57$  mv. Содержание салицина соответственно  $285,47 \pm 19,47$  mv и  $179,08 \pm 9,71$  mv. Это подтверждает, что в результате активации индуцированной резистентности в листьях значительно возрастает содержание ряда фенолгликозидов, обладающих антифидантной активностью. На основании полученных результатов можно заключить, что отдельные фенольные соединения (в первую очередь, фенолгликозиды) могут участвовать и в реализации индуцированной резистентности, и являться компонентом конститутивной энтоморезистентности. Выявлены и идентифицированы фенольные соединения, детерминирующие параметры конститутивной энтоморезистентности. Установлено, что березняки вне очагов имеют более высокий уровень конститутивной резистентности.

Исходя из этого предлагается разработка и внедрение в лесное хозяйство Свердловской обл. метода картирования лесов по уровню ожидаемой резистентности к повреждению лесными насекомыми-филлофагами. Внедрение его позволит проводить обработки очагов массового размножения насекомых-вредителей только на участках с низкой ожидаемой резистентностью, что значительно (в 3-4 раза) снизит общую площадь обработки очагов инсектицидами и позволит перейти от стратегии тотальной обработки к стратегии локальной обработки очагов.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Колтунов Е.В., Хамидуллина М.И. Влияние абиотического стресса (засухи) на содержание фенольных соединений в листьях березы повислой (*Betula pendula* Roth.) из очагов непарного шелкопряда (*Lymantria dispar* L.) // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 1. С. 310. (<http://www.science-education.ru/115-11567>)
2. Шавнин С.А., Колтунов Е.В., Яковлева М.И. Влияние техногенного загрязнения на содержание фенольных соединений в листьях березы повислой (*Betula pendula* Roth.) в условиях урбанизации // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 2. С. 520 (<http://www.science-education.ru/116-12871>)
3. Колтунов Е.В., Яковлева М.И. Биохимические особенности конститутивной резистентности березы повислой (*Betula pendula* Roth.) к повреждению насекомыми-фитофагами в условиях антропогенного воздействия // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 3. С. 210.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-04-96046

**БИОЦЕНОТИЧЕСКОЕ И ОХОТХОЗЯЙСТВЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ СОБОЛЯ, КУНИЦЫ И ИХ ГИБРИДА КИДУСА НА УРАЛЕ**Монахов В.Г., Ранюк М.Н., Давыдова Ю.А.*Институт экологии растений и животных  
Уральского отделения РАН  
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 202а.  
E-mail: mon@ipae.uran.ru*

*Цель проекта.* Проект направлен на изучение современного распределения ресурсов модельных видов и возможного влияния на него межвидовой гибридизации (кидусирования) в условиях реальной динамики ресурсов, поиск закономерностей преобразования морфологических и демографических характеристик в популяциях промысловых *Martes* в результате межвидового скрещивания в зоне уральской трансгрессии ареалов. Сейчас вполне реальной становится возможность сокращения запасов ценного вида (соболя) за счет увеличения численности менее ценных видов (куниц и кидусов). Планируется оценка этой угрозы и разработка возможных путей её предотвращения. Будет проведен анализ видов и их гибрида по ряду фенотипических параметров по новым и имеющимся многолетним коллекционным сборам. Для оценки дивергенции предполагается использовать как классические, так и новые характеристики – форму черепных образований (метод геометрической морфометрии) и генетические методы (анализ ДНК). Будут изучены межвидовые связи модельных видов в сообществах региона. По результатам работ будет дан прогноз динамики ресурсов и перспектив хозяйственного использования ценных пушных видов в регионе. Цели очередного годового этапа (согласно фронтальному плану работ, отраженному в заявке на проект). На этапе работ 2014 года планировалось выявление территориальной, демографической и фенотипической структуры и ее динамики у уральских *Martes*. Оценка межвидовых связей модельных видов в сообществах региона. Итоги исследований 2014 года отражены в трех научных публикациях по модельным видам и в научном отчете за 2014 год.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Изучение динамики ресурсов проводится по данным о численности видов в районах их ареалов и зоны трансгрессии за последние 10-15 лет. Для оценки морфологического статуса соболя и куницы использованы традиционные и новейшие методы фенетического мониторинга, включая методы многомерного морфометрического анализа, допускающие генетическую интерпретацию полученных результатов (Berry, 1963; Тимофеев-Ресовский, Яблоков, 1973; Hartman, 1980; Яблоков, Перрин, Мина, 1981; Яблоков, 1987; Новоженев, 1978; Большаков, Васильев, 1978; Захаров, 1982; Monakhov, Ranjuk, 2010; Ранюк, Монахов, 2011), геометрической морфометрии (Bookstein, 1991; Павлинов и др., 1994; Rohlf, 1998), анализ МТ ДНК (Kurose et al., 1999; Балмышева, Соловенчук, 1999; Петровская, 2007; Рожнов и др., 2010; Пищулина и др., 2012). Исследование изменчивости морфологических признаков (качественных и метрических) проведено с применением стандартных методов популяционного анализа (Уильямсон, 1975; Коли, 1979; Шилов, 2001) и методов популяционной морфологии и фенетики (Яблоков, 1967; 1984; Граков, 1971; Ищенко, 1971; Васильев, 1982, 1999; Ansorge, 1992).

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Среди наиболее важных результатов, полученных в ходе выполнения проекта и логически вписывающихся в предлагаемую методологию, отметим следующие, они разделены нами по следующим тематическим направлениям:

А) Особенности биологии и морфологии модельных видов.

В прошедший год выявлен статус уральских популяций соболя в сравнении с иными в ареале, сделан сравнительный анализ 38 популяций куницы лесной по размерам черепа, оценены эпигенетические взаимоотношения модельных видов и их гибрида.

Б) Динамика и соотношение видов в зоне трансгрессии ареалов

Выявлены географические колебания зоны трансгрессии ареалов модельных видов за последние 80 лет, показан рост территории совместного обитания видов и тенденции к экспансии куницы на восток вдоль зоны лесостепи вплоть до предгорий Алтая, где обитает соболь. Описан новый случай дальнего захода соболя за пределы постоянного ареала в Свердловской области.

В) Генетические связи и гибридизация.

Генетический метод видовой идентификации мустелид впервые применен нами для оценки распространения в том числе и модельных видов на Среднем Урале. Начаты работы по изучению генетического разнообразия модельных видов на приборной базе ИЭРиЖ.

*Практическая значимость полученных результатов.* Тематика проекта соответствует разделам 4 (Комплексное исследование природных экосистем) и 5 (Фундаментальные исследования в области медицинских и биологических наук) приоритетных направлений научных исследований для Свердловской области. Данные, полученные в ходе работ по проекту, касающиеся территориального размещения модельных видов, а также выявленные параметры популяционной структуры могут быть включены в систему мониторинга динамики демографической структуры охотничьих видов в регионе. Вскрытые закономерности и особенности приуральских популяций охотничье-промысловых животных дают возможность интенсифицировать промысловое использование их популяций. По результатам работ руководителем могут быть подготовлены рекомендации по квотированию и рационализации промыслового использования изучаемых видов, т.е. в вопросах, разработка которых требует участия научных работников. Заказчиками таких работ могли бы выступить организации Союза охотников и охотхозяйственной службы ветеринарного и фитосанитарного контроля области, областной инспекции природных заказников, департамент по охране животного мира, министерство природных ресурсов и экологии.

Как фундаментальный результат, данные проекта могут быть использованы в курсах преподавания ряда дисциплин, как «Биогеография», «Териология», «Зоология и систематика», «Охрана природы», «Биология лесных животных», «Биотехния» и др. в Уральском Федеральном университете, Уральской лесотехнической академии, Уральском госпедуниверситете, Уральской сельхозакадемии, и других вузах охотоведческого и лесохозяйственного профиля.

*Основные публикации по проекту*

1. Монахов В.Г., Даренский А.А. Сравнительное изучение проявлений краниального фена у соболя на западе и востоке видового ареала. *Мат. между. н.-практ. конф. Иркутск: Изд. ИрГСХА, 2013. С. 231-236.*
2. Монахов В.Г. *Европейская норка в Зауралье: реальность или миф? Тобольск научный – 2013: Материалы X Всероссийской научно-практической конференции (Тобольск, 25-26 октября 2013 г.). Тобольск: Тобольская типография филиал ОАО Тюменский издательский дом, 2013. С. 143-146.*
3. Monakhov V. G. *Contemporary status of sable and European pine marten resources in Mid-Urals Region. Martes Working Group Newsletter. 2013. Vol. 20. Pp. 30-34.*
4. Monakhov V. G. *Hybrids between sable and pine marten: a study by the method of geometric morphometrics. Martes Working Group Newsletter. 2013. Vol. 20. Pp. 34-39.*
5. Monakhov V.G., Li B. *Current Status, Protection and Exploitation of Sable Martes Zibellina Resources in Russia and China. Вестник охотоведения. 2013. том 10, № 2, стр. 213 – 217.*

6. Монахов В.Г. Об особенностях краниальной морфологии соболя Казахстана // *Материалы конфер. «Современные проблемы охотничьего хозяйства Казахстана и сопредельных стран»*. Алма-Ата: Институт зоологии, 2014а. С. 68-76.
7. Монахов В.Г. Исследование распространения кунных на Среднем Урале с применением ПЦР-анализа ДНК из экскрементов // *Материалы конфер. «Современные проблемы охотничьего хозяйства Казахстана и сопредельных стран»*. Алма-Ата: Институт зоологии, 2014б. С. 183-187.
8. Монахов В.Г. Размерная структура соболя в Прибайкалье: подекадный анализ за последние 60 лет. *Известия РАН, сер. биол.* 2014в, № 1, с. 40-47. Английская версия: Monakhov V. G. Size Structure of the Sable in the Lake Baikal Region: A Decadal Analysis over the Last Sixty Years. *Biology Bulletin*. 2014. V. 41 (1): 47-54. DOI: 10.1134/S1062359014010063.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-04-96057

### **БИОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ФЛОРЫ УРАЛА (СВЕРДЛОВСКАЯ ОБЛАСТЬ): ЭКОЛОГО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

Мухин В.А., Подгаевская Е.Н., Ерохина О.В., Золотарева Н.В., Никонова Н.Н., Пустовалова Л.А., Головачев И.Б., Игошева Н.И., Костицина М.В.

*Институт экологии растений и животных  
Уральского отделения РАН  
620144, г. Екатеринбург, ул.8 Марта, 202а.  
E-mail: victor.mukhin@ipae.uran.ru*

*Цель проекта.* Изучение эколого-географических закономерностей распределения растений в Свердловской области. Основные задачи проекта: 1) изучение флоры горной, предгорной части Северного и Среднего Урала, а также равнинной части региона; 2) анализ зональных закономерностей преобразования фиторазнообразия; 3) создание информационного ресурса по биоразнообразию растительного мира региона.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Изучение эколого-географических закономерностей флористического разнообразия является классической задачей в биологии и, соответственно этому, проект основывается на использовании, прежде всего, традиционных, апробированных методов флористических исследований, разработанных А.И. Толмачёвым (1974, 1986), Б. А. Юрцевым (1964). Наряду с этим, использованы и оригинальные методические разработки по оценке синантропизации растительных сообществ, предложенные П.Л. Горчаковским (1969, 1987, 2000).

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Охарактеризованы меридиональные и широтные варианты флоры Свердловской области, отражающие меридиональную и широтную ландшафтно-климатическую неоднородность региона. Флора Приуральского сектора характеризуется относительно малым разнообразием (939 вида) и низким своеобразием (29 специфичных для этой части области видов). Здесь встречается 28 эндемичных для Урала видов. По видовому составу она ближе всего к флоре Западносибирского и Предгорноуральского сектора – индекс видового сходства ( $K_{ss}$ ) 0.86, – чем к Горноуральскому сектору:  $K_{ss} = 0.81$ . Флора Горноуральского сектора насчитывает 1158 видов (около 90 % от числа всех аборигенных видов флоры Свердловской области) и отличается максимальным флористическим своеобразием: только здесь встречаются 166 видов. Флора данного сектора содержит и наибольшее число эндемиков Урала – 68 видов. По видовому составу флора Горноуральского сектора четко обособляется от других меридиональных вариантов флор. Флора

Предгорноуральского сектора насчитывает 1012 вида и заметно уступает флоре Горноуральского сектора по своему своеобразию: 28 специфичных видов, 44 эндемичных вида. Она достаточно близка с флорами других секторов ( $K_{ss} = 0.85-0.87$ ), но входит в один кластер с флорами Приуральского, Предгорноуральского и Западносибирского сектора. Флора Западносибирского сектора по уровню видového находится на одном уровне с флорой Приуральского сектора – 941 вид. Как и в Приуралье, здесь мало специфичных видов (35) и эндемиков – 20 видов. По видовому составу флора данного сектора ближе всего стоит к флоре Предгорноуральского, Приуральского секторов ( $K_{ss} = 0.87$  и  $0.86$  соответственно) и образует с ними один кластер (рис. 1).

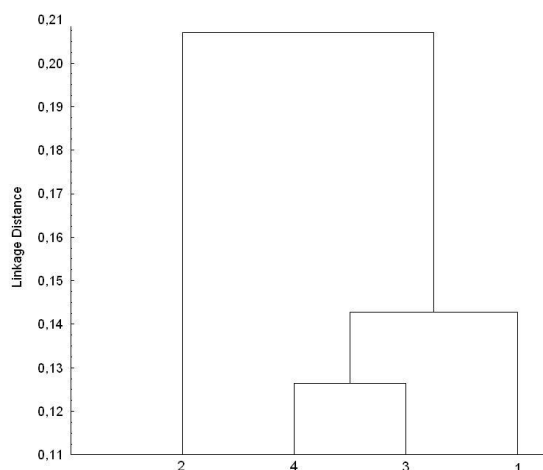


Рис. 1. Дендрограмма сходства видового состава флор меридиональных секторов: 1 – Приуральский, 2 – Горноуральский, 3 – Предгорноуральский, 4 – Западносибирский.

Широтная структура флоры Свердловской области включает серию соответствующих широтных флористических вариантов (северотаежный, среднетаежный, южнотаежный, подтаежный, лесостепной), каждый из которых характеризуется определенным уровнем видového богатства и своеобразия: северотаежный – 906/127, среднетаежный – 826/4, южнотаежный – 1025/15, подтаежный – 942/19, лесостепной – 878/19. Они образуют два кластера (рис. 2): бореальный (северотаежный, среднетаежный варианты флоры) и бореально-лесостепной (южнотаежный, подтаежный и лесостепной варианты), различающиеся по видовому богатству и своеобразию: 1231/277 и 1013/69 соответственно.

В результате обследования 113 памятников природы, 20 из них обследованы в 2014 г, подготовлены данные, характеризующие распространение на данных ООПТ эндемичных для Урала и охраняемых в Свердловской области и РФ видов растений. Самая высокая концентрация "краснокнижных" видов (27-29) наблюдается на памятниках природы Западного и Южного управленческих округов. На памятниках природы Горнозаводского и Восточного округов таких видов значительно меньше: 12-16. При обследовании памятников природы найдены пять ранее не отмечавшихся для флоры Свердловской области видов: *Thymus binervulatus* Klok. et Shost., *Alyssum turkestanicum* Regel & Schmalh. var. *desertorum* (Stapf) Botsch., *Alchemilla lessingiana* Juz., *Artemisia nitrosa* Weber, *Limonium gmelinii* (Willd.) Kuntze.

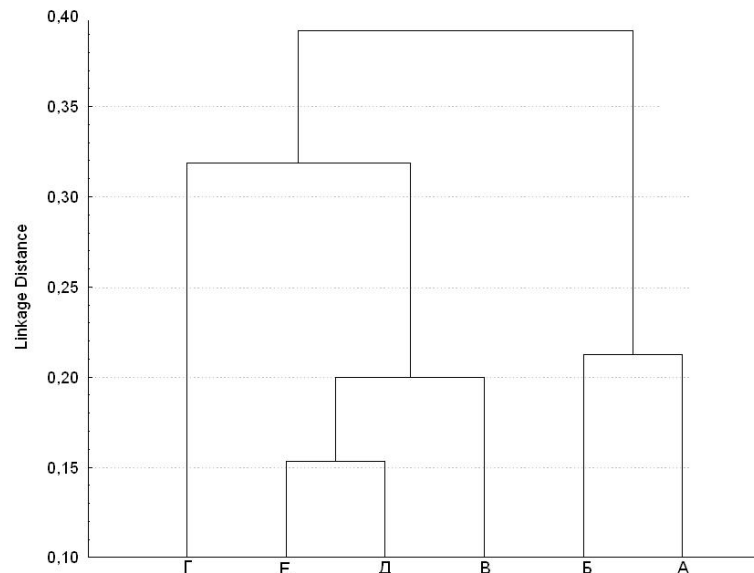


Рис. 2. Дендрограмма сходства видового состава зональных флор: А – северотаежная, Б – среднетаежная, В – южнотаежная, Г – предлесостепная, Д – широколиственно-темнохвойных лесов, Е – лесостепная.

Материалы, полученные по памятникам природы, планируется использовать для подготовки карт-схем распространения эндемичных и охраняемых видов растений в южной части Свердловской области. Они будут использованы и для подготовки контента информационной системы "Флора Свердловской области": местонахождение памятника природы, его общую характеристику, фотографию, мотивы охраны, описание растительности, перечень редких и охраняемых видов растений и их подробное описание.

Подготовлен первый полный аннотированный список растений, произрастающих в области, включающий сведения о почти 1600 видах: латинское и русское название, жизненная форма, фитоценотическая и биотопическая приуроченность, экологическая группа, время цветения, распространение в области (по меридиональным секторам, широтным зонам и подзонам), хозяйственное значение, ресурсы. Эти материалы планируется оформить в виде монографии «Флористический кадастр Свердловской области», которая, с одной стороны, будет содержать полную информацию о биологическом разнообразии растений региона, а с другой о их хозяйственной ценности, ресурсах, рациональному использованию. В 2014 году авторским коллективом подготовлено и опубликовано учебное пособие для студентов Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина "Дикорастущие лекарственные растения Урала":

*Практическая значимость полученных результатов.* Результаты работ соответствуют приоритетному для Свердловской области направлению развития науки и техники "Экология и рациональное природопользование (методология мониторинга современного состояния и долгосрочных прогнозов трансформации экосистем Урала)". Результаты НИР можно использовать (при полном завершении работ по проекту) для объективной оценки современного уровня биологического разнообразия сосудистых растений, их географического распределения в области, отслеживания процессов, протекающих в растительном мире под влиянием хозяйственной деятельности. Результаты НИР необходимы и для подготовки молодых специалистов в области ботаники, экологии, экологического менеджмента.

#### Основные публикации по проекту

1. Васфилова Е.С., Третьякова А.С., Подгаевская Е.Н., Золотарева Н.В., Хохлова М.Г., Игошева Н.И., Эктова С.Н., Морозова Л.Н. Дикорастущие лекарственные

- растения Урала // Учебное пособие, Ред. В.А. Мухин. Екатеринбург: Изд-во Уральского Университета, 2014. 204 с.*
2. *Золотарёва Н. В., Подгаевская Е. Н., Князев М. С. Лесостепные и степные виды на северном пределе распространения (ботанические находки на территории Среднего Урала) // Бот. журн. –2014. –Т. 99. – № 3. – С. 352-358.*
  3. *Игошева Н.И. К характеристике сосудистых растений, произрастающих на территории Свердловской области // Известия Самарского НЦ РАН, 2014. Т. 16. № 1 (3), С. 749-751.*
  4. *Куликов П.В., Золотарева Н.В., Подгаевская Е.Н. Эндемичные растения Урала во флоре Свердловской области / Науч. ред. Мухин В.А. – Екатеринбург: Голицынский, 2013. 612 с.*
  5. *Никонова Н.Н., Пустовалова Л.А., Ерохина О.В. Картографирование растительного покрова Урала: итоги и перспективы // Известия РАН. Серия географическая. 2013. № 3. С. 96-102.*
  6. *Шавнин С.А., Галако В.А., Власенко В.Э., Лебедев В.А., Ерохина О.В., Пустовалова Л.А. Лесоводственная характеристика и состояние лесных генетических резерватов Среднего Урала // Вестник Московского государственного университета леса - Лесной Вестник. 2014. Т. 18. № 4. С. 63-70.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-04-96027

## **ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ИЗОФОРМ СОКРАТИТЕЛЬНЫХ И РЕГУЛЯТОРНЫХ БЕЛКОВ МИОКАРДА В НОРМЕ И ПРИ ПАТОЛОГИИ**

Никитина Л.В., Кацнельсон Л.Б., Копылова Г.В., Щепкин Д.В., Набиев С.Р.

*Институт иммунологии и физиологии Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 106.  
E-mail: l.nikitina@iip.uran.ru*

Функциональные характеристики миокарда напрямую зависят от изменений изоформного состава белков сократительного аппарата кардиомиоцита. В миокарде желудочков млекопитающих экспрессируются целый спектр изоформ сократительных и регуляторных белков, в частности: две изоформы миозина - V1 и V3, две изоформы альфа-актина (сердечная и скелетная), две изоформы цепей тропомиозина - альфа- и бета-. Экспрессия изоформ белков зависит от вида животного, его возраста и гормонального статуса. При экспериментальном моделировании патологических состояний миокарда изменяется изоформный состав белков кардиомиоцита. Так, в экспериментах с вызванной перегрузкой давлением гипертрофией левого желудочка взрослых крыс происходит повторная экспрессия изоформ миозина, актина и тропомиозина, характерных для внутриутробного развития: изомиозин V1 заменяется V3, сердечная изоформа актина - скелетной и альфа-тропомиозин – бета-тропомиозином. Согласно литературным данным, изоформы миозина и актина неоднородно распределены в миокарде. Так, изоформа V1 преобладает в эпикарде, тогда как V3 в субэндокарде. Распределение изоформ актина в толще миокарда исследовалось только у крысы и человека. Было показано, что у крысы отдельные кардиомиоциты, экспрессирующие скелетную изоформу актина распределены по всей толщине миокарда, тогда как у человека кардиомиоциты, экспрессирующие скелетную изоформу актина сосредоточены в основном в эндокарде.

Тропомиозин – белок тонкого филамента саркомера кардиомиоцита, которому принадлежит важная роль в регуляции взаимодействия миозина с актином. Тропомиозин – фибриллярный белок стержнеобразной формы, состоящий из двух субъединиц. У



млекопитающих гены TPM1, TPM2 кодируют соответствующие изоформы альфа- бета-цепей тропомиозина в поперечнополосатой мышечной ткани. Альфа-тропомиозин и бета-тропомиозин содержатся как в сердечной, так и в скелетной мышечной ткани и содержат по 284 аминокислотных остатка [Boussouf ea, 2007].

Экспрессия изоформ тропомиозина зависит от вида и возраста животного [Perry ea, 2001; Muthuchamy ea, 1998]. Наибольшее содержание альфа-тропомиозина в сердцах взрослых особей крыс и мышей, кроликов и человека. Бета-тропомиозин экспрессируется главным образом в гистационном периоде в сердцах крыс и мышей. Изменения в экспрессии изоформ также происходят при патологических состояниях сердца. Было показано [Izumo ea, 1988], что увеличение экспрессии бета-тропомиозина происходит в сердцах взрослых особей крыс и мышей при гипертрофии, обусловленной перегрузкой давлением. В экспериментах с искусственной сверхэкспрессией бета-тропомиозина до 50-60% в сердцах взрослых крыс и мышей найдено, что в них увеличивалась кальциевая чувствительность связи «pCa-сила», падала максимальная скорость расслабления и появлялась диастолическая дисфункция [Muthuchamy ea, 1995]. Дальнейшее увеличение в экспрессии бета-тропомиозина до 75-80% приводило к смерти животного вскоре после рождения [Muthuchamy ea, 1998].

Согласно литературным данным, тропомиозин, находясь на актиновом филаменте, регулирует взаимодействие миозина с актином, а также непосредственно влияет на механические характеристики актин-миозинового комплекса [VanBuren ea, 1999]. Тропомиозин в отсутствие кальциевой активации тропонина блокирует участки связывания миозина на актиновом филаменте, и в этом заключается его стерический эффект. Известно также, что тропомиозин обладает аллостерическим эффектом [Landis ea, 1997; Landis ea, 1999], влияя на скорость движения тонких филаментов без тропонина, то есть в отсутствие кальциевой регуляции и напрямую модулируя механические характеристики актин-миозинового комплекса на уровне актинового филамента [VanBuren ea, 1999; Shchepkin ea, 2011; Копылова и др. 2013].

Во второй год выполнения проекта мы исследовали вклад изоформ тропомиозина в кальциевую регуляцию сократительной функции миокарда методом искусственных подвижных систем с регулируемым тонким филаментом. Для этого мы проверяли следующие рабочие гипотезы:

1. Вклад изоформ тропомиозина в кальциевую регуляцию сократительной активности миокарда в норме и патологии зависит от изоформ сердечного миозина.
2. Влияние изоформ тропомиозина на кальциевую регуляцию сокращений сердечной мышцы специфично в зависимости от изоформ альфа-актина.

В нашем исследовании изоформы миозина, актин, тропонин и изоформа тропомиозина, содержащая  $\alpha$ - цепи были выделены из миокарда кролика, а скелетная изоформа актина и изоформа тропомиозина, содержащая  $\alpha\beta$ - цепи были выделена из спинной мышцы кролика.

Для выяснения влияния изоформ тропомиозина на регуляцию, мы исследовали влияние изоформ тропомиозина на скорость скольжения регулируемого тонкого филамента, содержащего разные изоформы альфа-актина по разным изоформам сердечного миозина для разных концентраций кальция в растворе (от pCa 4 до pCa 8). В экспериментах на искусственной подвижной системе использовались две изоформы тропомиозина. Тропомиозин из миокарда здорового кролика, содержащий  $\alpha\alpha$ - цепи. Для моделирования ситуаций, характерных для ряда сердечных патологий, при которых начинает экспрессироваться в больших количествах  $\beta$ -цепь тропомиозина, нами использовался тропомиозин, выделенный из спинной мышцы кролика (*m. psoas.*), в котором содержание  $\beta$ -цепи и составляет около 40%.

В результате проведенных экспериментов с использованием метода искусственной подвижной системы с регулируемым тонким филаментом было установлено, что изоформа тропомиозина, содержащая  $\alpha\beta$ - цепи оказывает влияние на максимальную

скорость скольжения регулируемого тонкого филамента по изомиозину V1, кальциевую чувствительность связи «pCa-скорость» для изомиозина V3, кальциевую чувствительность связи «pCa-скорость» для изомиозина V1 с сердечным актином.

Коэффициент кооперативности Хилла связи «pCa-скорость» не зависит от соотношения  $\alpha/\beta$ - цепей тропомиозина как для сердечного, так и для скелетного актина в составе регулируемого тонкого филамента.

Наличие  $\beta$ - цепи тропомиозина в тонком филаменте увеличивает кальциевую чувствительность тонкого филамента как с скелетным, так и с сердечным актином для V3 изомиозина, и кальциевую чувствительность тонкого филамента с сердечным актином для V1.

Результаты нашего исследования дают основание обсудить возможный вклад изменения изоферментного состава белков сократительного аппарата сердечной мышцы в регуляцию ее сокращений при патологии.

Известно, что при гипертрофии сердца происходит сдвиг в экспрессии изоформ актина (сердечная изоформа заменяется скелетной), изоформ миозина преимущественно в сторону V3, изоформ тропомиозина преимущественно к  $\beta$ -цепи [Izumo et al., 1988]. Результаты наших исследований показали, что кальциевая чувствительность связи «pCa-скорость» значительно увеличивается в сочетании изоформы миозина V3 с изоформой тропомиозина состава  $\alpha\beta$  (60 : 40%). Поскольку в такой мышце увеличена доля медленного изомиозина V3, то укорачивается она медленнее. Но на этом фоне максимальная скорость укорочения достигается при меньших концентрациях кальция. В этом проявляется компенсаторная роль увеличения доли  $\beta$ -цепи тропомиозина. Несмотря на то, что наши результаты были получены в системе *in vitro* при постоянном уровне кальция, можно допустить, что и в сократительных циклах интактного кардиомиоцита увеличение доли  $\beta$ -цепи тропомиозина может играть компенсаторную роль. Т.е. может запускаться механизм, компенсирующий замедление укорочения кардиомиоцитов с преобладающей в них изоформой V3.

#### Основные публикации по проекту

1. D.V. Shchepkin, G.V. Kopylova, S.R. Nabiev, L.V. Nikitina Effects of cardiac myosin binding protein-C on the mechanical interaction of cardiac isomyosins v1 and v3 with actin filament in an *in vitro* motility assay and optical tweezers // *J Muscle Res Cell Motil.* – 2014. – 35(1). – P. 143.
2. L.V. Nikitina, D.V. Shchepkin, G.V. Kopylova Study of effects of tropomyosin isoforms on the regulation of actin–myosin interaction in myocardium with *in vitro* motility assay // *J Muscle Res Cell Motil.* – 2014. – 35(1). – P. 147.
3. D.V. Shchepkin, G.V. Kopylova, S.R. Nabiev, L.V. Nikitina Effects of cMyBP-C on the calcium regulation of interaction of cardiac isomyosins with thin filament. The *in vitro* motility assay and optical tweezers. International Symposium "Biological Motility: New facts and hypotheses", Pushchino, May 11-15, 2014. – P. 256-258.
4. G.V. Kopylova, D.V. Shchepkin, L.V. Nikitina Role of isoforms of cardiac contractile and regulatory proteins in calcium regulation of actin-myosin interaction. International Symposium "Biological Motility: New facts and hypotheses", Pushchino, May 11-15, 2014. – P. 120-123.
5. D.V. Shchepkin, G.V. Kopylova, S.R. Nabiev, L.V. Nikitina Effect of cMyBP-C on the calcium regulation of interaction of myosin from fast and slow skeletal muscles with the regulated thin filament // Program and abstract book. 43<sup>rd</sup> European Muscle Conference. Salzburg. 10-14<sup>th</sup> September 2014. P. 74.
6. G.V. Kopylova, D.V. Shchepkin, L.V. Nikitina Different effects of isoforms of cardiac contractile and regulatory proteins on calcium regulation of actin-myosin interaction // Program and abstract book. 43<sup>rd</sup> European Muscle Conference. Salzburg. 10-14<sup>th</sup> September 2014. P. 77.

7. L.V. Nikitina, G.V. Kopylova, D.V. Shchepkin, L.B. Katsnelson Study of 'force-velocity' and 'power-load' relations for rabbit cardiac myosin isoforms V1 and V3 in the in vitro motility assay // Program and abstract book. 43<sup>rd</sup> European Muscle Conference. Zalzburg. 10-14<sup>th</sup> September 2014. P. 121.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-04-96083

## **ЛИШАЙНИКИ НА БОГАТЫХ МЕТАЛЛАМИ СУБСТРАТАХ. ЭКОЛОГИЯ, БИОАККУМУЛЯЦИЯ И РОЛЬ В БИОМОНИТОРИНГЕ**

Пауков А.Г., Тептина А.Ю., Пушкарев Е.В., Морозова М.В., Фролов И.В.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620063, Екатеринбург, ул. Мира, 19.  
E-mail: alexander\_paukov@mail.ru

Целью проекта является выявление закономерностей, определяющих состав и структуру лишайниковых сообществ на субстратах, богатых тяжелыми металлами. В процессе ее решения предполагается изучить такие вопросы как зависимость видового разнообразия лишайников на силикатных горных породах от химизма субстрата, выделить стенобионтные и эврибионтные виды и выявить причины, определяющие широту их распространения, изучить накопление тяжелых металлов слоевищами лишайников, проанализировать спектр поглощаемых элементов, провести анализ зависимости накопления от состава вторичных лишайниковых метаболитов, содержащихся в талломах.

На скальных выходах Среднего и Южного Урала обнаружено 470 видов лишайников, относящихся согласно системе Т. Люмбша и С. Хюндорфа (Lumbsch, Huhndorf, 2009) к 46 семействам и 147 родам. Ведущими семействами являются *Parmeliaceae*, *Physciaceae*, *Teloschistaceae*, *Lecanoraceae* и *Verrucariaceae*. Отношение числа микролишайников к числу макролишайников (Урбанавичюс, 2009) составляет 1,75, что может свидетельствовать о пока недостаточно изученной флоре, однако оно превышает таковое для лишенофлор большинства регионов России.

В лишенобиотах равнинных районов, располагающихся на территории Западной Сибири, доминируют семейства *Parmeliaceae*, *Physciaceae*, *Lecanoraceae*, *Cladoniaceae* и *Ramalinaceae*. В литофильной биоте в ведущую пятерку входят *Teloschistaceae* и *Verrucariaceae*. Другие существенные изменения в спектре происходят за пределами лидирующей пятерки – более высокое положение *Lecideaceae* и появление в спектре преимущественно эпилитных *Acarosporaceae*, *Megasporaceae*, *Lichinaceae* и *Umbilicariaceae*. Коэффициент ранговой корреляции показывает высокое сходство спектров ведущих семейств равнинных флор между собой ( $R=0,8-0,9$ ), спектр литофильной флоры также достоверно коррелирует, но с меньшим коэффициентом ( $R=0,53-0,6$ ). Таким образом, литофильная лишенобиота в таксономическом спектре имеет общие признаки с равнинными флорами, однако характеризуется более высоким рангом ряда семейств и присутствием специфических для каменистого субстрата групп, как правило, не входящих в десятку ведущих.

Разнообразие горных пород на Урале позволяет проводить сравнение видового состава лишайников и выявить особенности лишенофлор отдельных субстратов в связи с их химизмом. Среди горных пород наибольшим видовым разнообразием характеризуются известняки (207 видов), им уступают основные породы – базальты (157 видов) и ультраосновные – серпентиниты (156 видов). На кварцитах обнаружено 151 вид, на

пироксенитах – 102. Наименьшим видовым богатством характеризуются граниты и сиениты – 86 видов лишайников.

Систематический спектр лишенофлор на различных горных породах характеризуется рядом особенностей. На кварците значительный вклад в состав флоры вносит сем. *Umbilicariaceae*, полностью отсутствующее на серпентинитах и известняках. Граниты схожи с кварцитом, но отличаются большим участием *Lecideaceae*, *Trapeliaceae* и меньшим – *Umbilicariaceae*. Взаимным сходством между собой характеризуются основные и ультраосновные породы – базальты, пироксениты и серпентиниты. В то же время спектр серпентинитов имеет ряд сходств с известняками в высоком положении *Physciaceae*, вхождении в десятку ведущих *Ramalinaceae* и *Verrucariaceae*. Особенность известняков – лидирующие позиции *Teloschistaceae*, *Physciaceae* и *Verrucariaceae*, а также значительная роль *Lichinaceae* и *Collemataceae*.

Сравнение общего видового состава лишайников на шести горных породах коэффициентом Чекановского-Серенсена позволяет отметить сравнительно невысокое сходство флор отдельных горных пород, однако влияние химизма субстрата хорошо прослеживается и на этом уровне. Основные некарбонатные и ультраосновные породы образуют отдельный кластер, сходство в котором составляет 54%. Лишенофлора гранитов имеет сходство на уровне 48%, известняков – 37%. Обособленное положение лишенофлоры кварцитов, вероятно, объясняется климатическими особенностями, так как они распространены только в горных районах и не представлены в степной зоне в отличие от других пород. Таким образом, семейственный спектр флоры является консервативным показателем, более четко отражающим сходство и различия лишенофлор отдельных горных пород, в то время как значение коэффициента Чекановского-Серенсена подвержено влиянию «шума», вызванного действием иных факторов.

В результате обработки коллекций 2013 – 2014 года было обнаружено 32 вида, новых для Среднего и Южного Урала: *Acarospora bohlinii* H. Magn., *Acarospora bullata* Anzi, *Acarospora peliscypha* Th. Fr., *Aspicilia aquatica* (Fr.) Kőr., *Aspicilia 'blastidiata'*, *Aspicilia dudinensis* (H. Magn.) Oxner, *Aspicilia goettweigensis* (Zahlbr.) Hue, *Aspicilia intermutans* (Nyl.) Arnold, *Aspicilia verrucigera* Hue, *Aspicilia zonata* (Ach.) R. Sant., *Bryobilimbia hypnorum* (Lib.) Fryday et al., *Caloplaca molariformis* Frolov et al., *Caloplaca interfulgens* (Nyl.) J. Steiner, *Caloplaca pellodella* (Nyl. in Hasse) Hasse, *Caloplaca raesaenii* Bredkina, *Caloplaca sororicida* M. Steiner & Poelt, *Caloplaca subalpina* Vondrák, Šoun & Palice, *Caloplaca xantholyta* (Nyl.) Jatta, *Candelariella aggregata* M. Westberg, *Circinaria esculenta* (Pall.) Sohrabi, *Diplotomma hedinii* H. Magn., *Lempholemma isidiodes* (Nyl. ex Arnold) H. Magn., *Lempholemma polyanthes* (Bernh.) Malme, *Lobothallia* sp., *Metamelanea caesiella* (Th. Fr.) Henssen, *Peltigera continentalis* Vitik., *Peltigera monticola* Vitik., *Pertusaria monogona* Nyl., *Protoparmeliopsis achariana* (A.L. Sm.) Moberg & R. Sant., *Protoparmeliopsis garovaglii* (Kőr.) S.Y. Kondr., *Thelidium submethorum* (Vain.) Zschacke, *Thyrea plicatissima* (Nyl.) Zahlbr.

В результате изучения химического состава литофильных лишайников было обнаружено 88 соединений, относящихся к «лишайниковым кислотам». Наиболее крупной группой являются лишайники без вторичных метаболитов, тем не менее, они представляют собой меньшую долю по сравнению с видами, содержащими вторичные лишайниковые соединения. Самыми распространенными веществами являются атранорин, усниновая, норстиктовая, гирофоровая кислота, антрахиноны, цеорин, стиктовая, фумарпротоцетраровая, леканоровая и псоромовая кислота, встречающиеся суммарно у 42% видов лишайников.

Спектр лишайниковых веществ на различных субстратах существенно различается (рис. 1). Минимальная доля видов, не содержащих вторичных метаболитов, наблюдается на кварците, максимальная – на известняке. Единственное вещество, которое увеличивает долю на известняках – антрахиноны. Усниновая и норстиктовая кислота уменьшают долю

от кварцита к известняку. Атранорин, стиктовая кислота и цеорин имеют максимальную долю в лишайниках на горных породах с промежуточным рН.

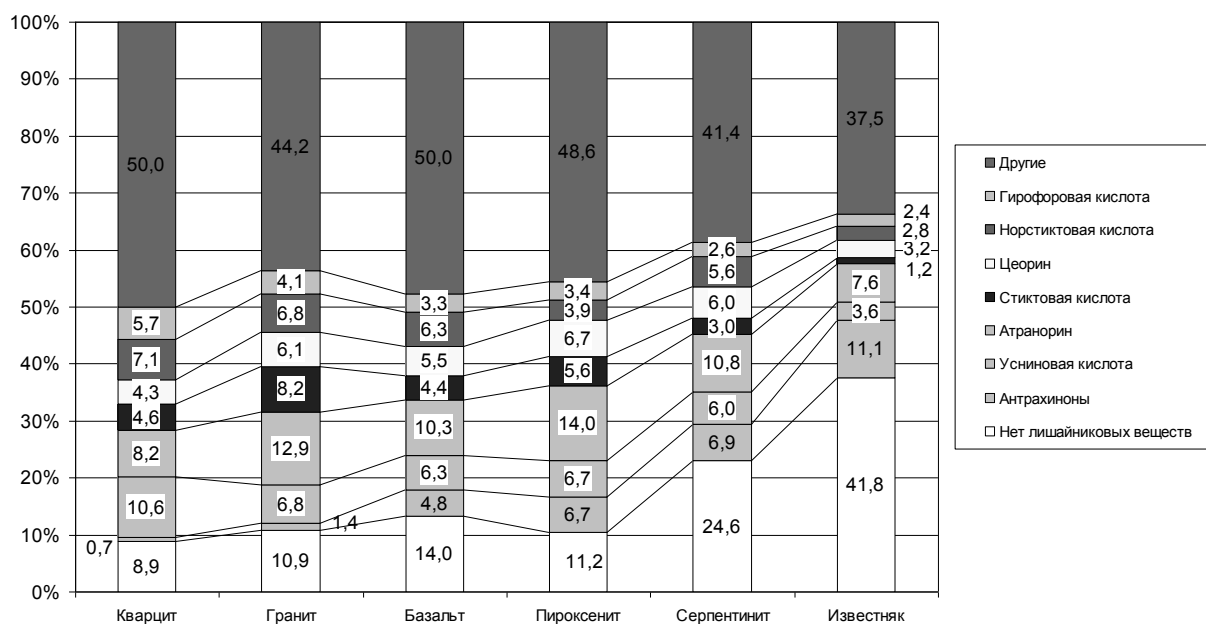


Рис. 1. Химический состав лишайников на различных горных породах Среднего и Южного Урала.

Для анализа содержания тяжелых металлов в слоевищах были выбраны четыре вида: *Aspicilia cinerea* (L.) Körb., *Aspicilia 'blastidiata'*, которые содержат депсидон норстиковую кислоту (Huneck, Yoshimura 1996) – вещество с высоким сродством к  $Fe^{3+}$ , *Aspicilia goettweigensis* (Zahlbr.) Hue содержащий депсидон стиктовую кислоту – вещество с промежуточным сродством к  $Fe^{3+}$ , и *Aspicilia contorta* ssp. *hoffmanniana* Ekman & Fröberg ex R. Sant., которая содержит алифатическое соединение аспицилин.

По величине соотношения металлов в лишайниках и скалах (уровень накопления – УН) в изученных видах элементы можно разделить на 2 группы. Первая включает в себя металлы, концентрация которых в лишайниках в основном ниже, чем в породе, такие как Ni, Fe, Co, Mn и Mg. Другие металлы, такие как Ca, Sr, Cu, Zn, Na и Cr накапливаются в талломах всех видов в среднем в отношении от 2,8 до 11. *Aspicilia 'blastidiata'* является наиболее активным аккумулятором Ca, Sr, Na, Fe и Mn по сравнению с другими видами.

На серпентинитах три вида, имеющие разные вторичные метаболиты имеют невысокие различия в степени накопления, однако индивидуальные особенности видов позволяют им поглощать существенно более высокие количества металлов. *Aspicilia 'blastidiata'* является наиболее активным аккумулятором Ca, Sr, Na, Fe и Mn по сравнению с другими видами.

Изучение зависимости распространения лишайников по субстратам, накопления элементов в слоевищах от состава вторичных метаболитов лишайников позволит в дальнейшем оценить специфические связывающие свойства «лишайниковых веществ» и изучать их роль как возможные агенты связывания токсических элементов в медицине, поскольку большинство испытанных веществ являются не токсичными для человека.

#### Основные публикации по проекту

1. Paukov A., Teptina A., Morozova M. Heavy metal uptake by chemically distinct lichens growing on ultramafic rocks // Official Programme Book of the 8-th International Conference on Serpentine Ecology. 9-13 June 2014, Kota Kinabalu, Malaysia. P. 61.

2. Пауков А.Г., Фролов И.В., Вондракова О.С. Новые находки лишайников рода *Aspicilia* на Урале // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2014. Вып. 7. С. 102–109.
3. Пауков А.Г., Селиванов А.Е., Фролов И.В. Литофильная лишайнофлора Среднего и Южного Урала // Труды Второй международной конференции «Лишайнология в России: актуальные проблемы и перспективы исследований» 3-5 ноября 2014 г. Санкт-Петербург 2014 (в печати).
4. Пауков А.Г. Лишайники рода *Aspicilia* sl. со стиктовой кислотой во флоре России и сопредельных стран // Труды Второй международной конференции «Лишайнология в России: актуальные проблемы и перспективы исследований» 3-5 ноября 2014 г. Санкт-Петербург 2014 (в печати).

РФФИ – «Урал» №13-04-96069

### **ВИЗУАЛИЗАЦИЯ КЛЕТОЧНЫХ КУЛЬТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК**

Ремпель С. В.,<sup>1,2</sup> Александрова Н. Н.<sup>1,3</sup>, Порываева А. П.<sup>3</sup>, Валеева А. А.<sup>1,2</sup>,  
Кузнецова Ю. В.<sup>1</sup>, Петровых К. А.<sup>1,2</sup>, Ремпель А. А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет

<sup>3</sup>ФГУН «Екатеринбургский НИИ вирусных инфекций» Роспотребнадзора РФ,  
E-mail: svetlana\_rempel@ihim.uran.ru

Проект направлен на решение проблемы, связанной с использованием в медицине и биологии нового класса наноматериалов с уникальными оптическими свойствами. Целью очередного этапа являлось изучение оптических свойств синтезированных водных коллоидных растворов квантовых точек (КТ) CdS, исследование механизма взаимодействия КТ и биологических клеток. Кроме того необходимо было подобрать теоретическую модель механизма люминесценции для таких конъюгатов и показать возможность использования КТ CdS для изучения вирусной репродукции в клетке.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Изучены оптические свойства коллоидных наночастиц CdS, полученных методом химической конденсации в водном растворе. Исследованы оптические свойства растворов с разной концентрацией CdS. Оптическая абсорбция раствора измерялась с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-2401PC фирмы Shimadzu в видимой и ультрафиолетовой области спектра от 190 до 900 nm. Флуоресценция стабильного водного раствора CdS исследовалась на спектрофлуориметре Cary Eclipse.

Рассмотрены условия, необходимые для ферстеровского резонансного переноса энергии от донора к акцептору в конъюгатах клеток с КТ CdS. Донором в такой системе является полупроводниковая КТ, а акцептором – органическая субстанция клеток. Время резонансного переноса энергии от КТ CdS к белковым структурам рассчитано по теории Аграновича с учетом ранее установленной сферической модели КТ CdS.

Для исследований использовались клетки ЛЭЧ, которые заражались цитомегаловирусом.

Штамм диплоидных клеток ЛЭЧ-3 получен из нормальной ткани легкого эмбриона человека. Среда культивирования: Среда Игла MEM + ГЛА+10 % НБС. Среда поддержания Игла MEM + ГЛА. Доза посадки: на пробирки - 200-220 тыс./мл, на матрасы - 140-160 тыс./мл, на планшеты - 250-300 тыс./мл. Использовался цитомегаловирус

человека (ЦМВ) штамм АД169 – эталонный штамм 5 пассаж на ЛЭЧ титр 5,0 Ig ТЦД50/мл. Заражение клеточных культур проводилось следующим образом: суспензию клеток ЛЭЧ в концентрации 100 или 150 тыс. кл./мл, соответственно, вносили в стерильные пробирки с покровным стеклом по 2,0 мл. Инкубировали в термостате при температуре 37°C в течение 36-48 часов до формирования монослоя. Среду роста сливали, монослой промывали подогретым до 37°C раствором Хенкса. Затем вносили вируссодержащую суспензию с множественностью инфицирования 0,001 ТЦД50 в объеме 0,2 мл на пробирку и оставляли его на 60 минут при 37°C для контакта с клетками. После этого материал удаляли, а в пробирку вносили среду поддержания в объеме 2,0 мл и помещали в термостат при температуре 37°C. Регистрация флуоресценции приготовленных образцов проводилось на оптическом флуоресцентном микроскопе Leica 2500M DM.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Установлено, что при разбавлении исходного раствора наночастиц CdS не происходит изменения ширины запрещенной зоны. Увеличение концентрации CdS в пределах от 0.78 до 12.5 mM не влияет на ширину запрещенной зоны и размер наночастиц. Обнаружен эффект концентрационного тушения флуоресценции коллоидного водного раствора при концентрации CdS более 3.12 mM. Динамика изменения интенсивности флуоресценции в зависимости от концентрации позволяет отнести эту концентрацию к порогу концентрационного тушения. Об этом свидетельствуют и работы по применению указанного раствора для изучения биологических клеток. Вероятнее всего наблюдаемое концентрационное тушение флуоресценции наночастиц CdS в водном коллоидном растворе является миграционно - ускоренным самотушением, проходящим посредством прыжкового механизма.

Обнаружено перекрытие спектра излучения КТ и спектра поглощения клеточной культуры. Рассчитанное время резонансного переноса энергии от донора к акцептору в конъюгатах клеток с КТ CdS оказалось на несколько порядков меньше времени жизни экситона в КТ CdS. Обнаруженная флуоресценция конъюгатов указывает на тот факт, что расстояние между донором и акцептором порядка ферстеровского радиуса. Таким образом, три условия эффективного переноса энергии соблюдены и что модель резонансного переноса энергии (FRET) может быть использована для объяснения флуоресценции в конъюгированных образцах КТ CdS и клеточных культур.

При исследовании конъюгатов КТ CdS и клеточных культур, зараженных ЦМВ, установлено что, метод, основанный на визуализации клеток с помощью КТ CdS, позволяет в динамике наблюдать процесс патологических изменений, происходящих в культуре клеток под действием острой вирусной литической инфекции.

В контрольных образцах без вируса (инкубированных с КТ CdS) на всех сроках наблюдения культура клеток представляла собой монослой строго ориентированных фибробластов (рис. 1).

В результате исследования было изучено состояние, как клеточной культуры, так и отдельной клетки в течение 72 часов ЦМВ-инфекции. Показано, что уже через 24 часа после инфицирования возможно обнаруживать характерные изменения клеток в виде «совиного глаза».

*Практическая значимость полученных результатов.* Предложенный метод визуализации клеток позволит в перспективе изучать инфекции в клетках. Использование квантовых точек на основе сульфида кадмия в качестве флуоресцентных меток нового поколения позволит обеспечить определенную стандартизацию, принципов и методов работы вирусологических и цитологических лабораторий, достоверность и сравнимость получаемых результатов.

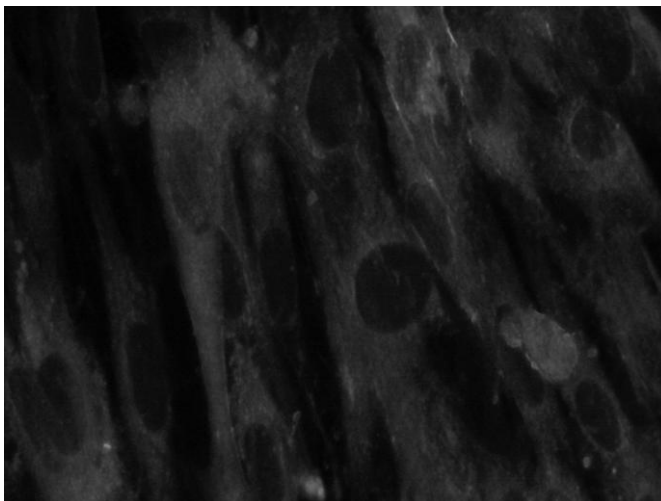


Рис. 1. Интактная клеточная культуры ЛЭЧ, инкубированная с КТ CdS.

На третьи сутки в исследованных образцах нет целых клеток (рис. 2). Через 72 часа после инфицирования происходит полное разрушение монослоя. На тест-препаратах обнаружены остатки клеточного матрикса.

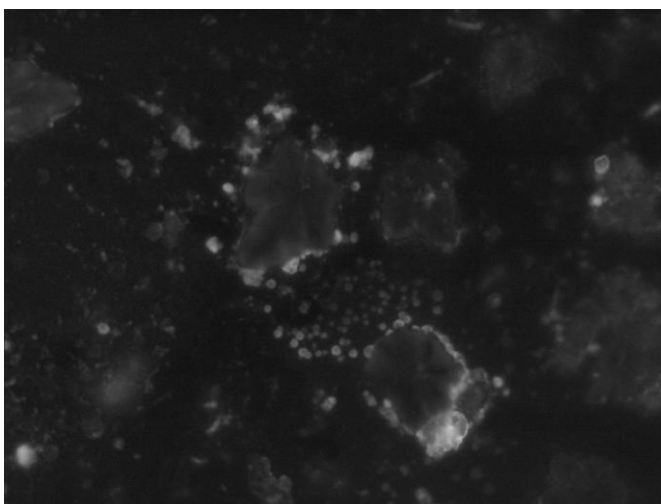


Рис. 2. Инфицированная ЦМВ клеточная культура ЛЭЧ, инкубированная с КТ CdS (72 часа после заражения).

*Основные публикации по проекту*

1. Разводов А.А., Небогатиков М.С., Шишкина Е.В., Шур В.Я, Ремпель А.А. Размеры и флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия. // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. № 3. С. 567-571.
2. Ремпель А.А., Кожевникова Н.С., Ремпель С.В. Структура мицеллы наночастиц сульфида кадмия в водных растворах. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2013. №2. С. 400-404.
3. Ремпель С.В., Александрова Н.Н., Подкорытова А.А., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. Водные коллоидные растворы квантовых точек для цитологических исследований в медицине. // *V Всероссийская конференция по наноматериалам*. (Звенигород. 23-27 сентября 2013 г. ИМЕТ РАН). / *Сборник материалов*. М.: ИМЕТ РАН, 2013, С. 405-406.



4. Флуоресцентные метки нового поколения для биологии и медицины. // *Фундаментальные науки – медицине. Каталог научно-технических разработок. УрО РАН. 2013. С.18.*
5. Ремпель С.В., Подкорытова А.А., Ремпель А.А. Концентрационное тушение флуоресценции коллоидных квантовых точек сульфида кадмия. *Физика твердого тела. 2014. Т. 55. № 3. С. 549-552.*
6. Ремпель С. В., Александрова Н. Н., Порываева А. П., Ремпель А. А. Изучение состояния клетки при цитомегаловирусной инфекции с помощью квантовых точек на основе CdS. *Вестник уральской медицинской академической науки. 2014. №2. С. 190-192.*
7. Кузнецова Ю. В., Дёмин А. М., Ремпель С.В., Краснов В. П., Ремпель А. А. Функционализация квантовых точек сульфида кадмия 3-меркаптопропилтриметоксисиланом. *Уральский научный форум «Современные проблемы в органической химии» (08-12 июня 2014. Екатеринбург). / Сборник тезисов. Екатеринбург. УРФУ. 2014. С. 64.*
8. Rempel S.V., Julia V. Kuznetsova, Nina N. Aleksandrova. *EDTA Stabilized Cadmium Sulfide Nanoparticles for Biomedical Visualization. XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). July 13-18, 2014, Moscow, Russia. Abstracts of XII International Conference on Nanostructured Materials - Nano-2014 (Moscow, July 13-18, 2014). P. 784. <http://nano2014.org/thesis/view/3537>.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-04-96032

## **АДВЕНТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ВО ФЛОРЕ СРЕДНЕГО И СЕВЕРНОГО УРАЛА (СВЕРДЛОВСКАЯ ОБЛАСТЬ): ИСТОРИЧЕСКИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ**

Третьякова А.С., Куликов П.В., Кутлунина Н.А., Файзуллин М.Р., Мамонтова М.А.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
E-mail: Alyona.Tretyakova@urfu.ru*

*Цель проекта* – исследование адвентивных процессов во флоре Свердловской области.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* При проведении работ использованы классические методы флористического анализа и геоботанических исследований. Учтены методические рекомендации по изучению адвентивных видов, разработанные в последние десятилетия известными зарубежными и отечественными исследователями.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Антропогенные местообитания играют важную роль в формировании адвентивной фракции флоры Свердловской области. С одной стороны как места поселения и заноса адвентивных видов. С другой стороны – это места первичной натурализации адвентов, места их закрепления на территории региона и расселения в условиях вторичного ареала.

Используя существующие подходы к классификации антропогенных экотопов (Ильминских, 1994; Рудковская, 2007 и др.), нами выделено 9 типов местообитаний, которые можно объединить в 2 группы. Первую образуют декоративные местообитания (селитебные, парковые и кладбищенские), где ведущим фактором хозяйственной деятельности является интродукция. Вторую группу образуют рудерально-сегетальные

местообитания, приуроченные к заводским и промышленно-нарушенным (золоотвалы ТЭЦ, ГРЭС, карьеры) территориям, транспортным коммуникациям (обочины железных и автомобильных дорог), культурфитоценозам (посевы, посадки пропашных культур, сады, огороды), рекреационным прибрежно-водным участкам, свалкам (полигоны ТБО и КОСы). Здесь состав адвентивных растений формируется в большей степени стихийно.

В декоративных местообитаниях встречается 243 вида, или 68 % адвентивных растений, известных в регионе. Наибольшее число адвентивных видов (215) отмечено в селитебных местообитаниях, а в парковых и кладбищенских их почти вдвое меньше: 127 и 112 видов соответственно. Лишь 52 вида, или 20 % являются специфичными для декоративных местообитаний и отсутствуют в рудерально-сегетальных. Во флоре данных местообитаний содоминируют ксенофиты и эргазиофиты. Половина видового состава (49 %) приходится на стабильный компонент адвентивной фракции – группы эпекофитов и агрофитов. Другую половину образуют группы эфемерофитов и колонофитов. Среди них выше доля колонофитов.

Для селитебных местообитаний специфичными являются дичающие интродуценты *Centaurea montana*, *Physalis alkekengi* и ксенофиты: *Impatiens parviflora*, *Galinsoga ciliata*. Такая же ситуация в случае видов, специфичных для кладбищ – являются видами-интродуцентами, например *Linum usitatissimum*, *Vinca minor*. Своеобразие парковых растительных группировок большей частью также обеспечивают интродуценты (*Syringa amurensis*, *Pyrus communis*, *Elaeagnus angustifolia*), в меньшей – ксенофиты: *Chenopodium strictum*, *Tragopogon pratensis*.

С рудерально-сегетальными местообитаниями связано 286 (75%) адвентивных видов, из них 185 являются общими с декоративными местообитаниями и коэффициент видового сходства Жаккара (Kss) равен 0.54. Растительные группировки отдельных типов рудерально-сегетальных местообитаний существенно различаются по видовому богатству – 70 (прибрежно-водные), 86 (заводские), 88 (промышленно-нарушенные), 105 (сегетальные), 170 (свалочные) и 186 (транспортные) видов.

Преобладают ксенофиты (66 %), а остальные относятся к интродуцентам, или эргазиофитам. Растительные группировки рудерально-сегетальных местообитаний заметно различаются по соотношению групп адвентивных растений с различной степенью натурализации. В сообществах заводских, промышленно-нарушенных, сегетальных, водных и прибрежных местообитаний наблюдается существенный перевес в сторону стабильного компонента адвентивной фракции. В частности, наиболее высокая доля эпекофитов отмечена в промышленно-нарушенных и сегетальных группировках, а агрофитов – в водных и прибрежных. Вклад групп эфемерофитов и колонофитов существенно ниже. Причем виды-эфемерофиты практически отсутствуют в сообществах промышленно-нарушенных, водных и прибрежных местообитаний. Наиболее высоко участие эфемерофитов в сообществах связанных с транспортными коммуникациями, сегетальными сообществами и территориями бытовых свалок, что подчеркивает крайнюю нестабильность условий существования растительных группировок данных местообитаний.

Около трети видов (101 вид, или 35%) адвентивных растений ограничены в своем распространении рудерально-сегетальными местообитаниями и, соответственно, не встречаются в составе растительных группировок декоративных местообитаний. Вместе с тем, для большинства рудерально-сегетальных местообитаний характерно крайне ограниченное число специфичных видов. Так, для промышленно-нарушенных территорий отмечен только один специфичный вид *Apera spica-venti*, а для заводских территорий четыре: *Amaranthus blitoides*, *Corispermum declinatum*, *Glaucium corniculatum*, *Anisantha tectorum*. Только в культурфитоценозах отмечены *Amaranthus hypochondriacus*, *Silene dichotoma*, *Rhinanthus apterus*. Все эти адвентивные растения являются очень редкими для региона эфемерофитами. Специфичными для свалочных местообитаний являются пищевые растения (*Cucurbita pepo*, *Physalis pubescens*, *P. philadelphica*), а также впервые

отмеченные для Свердловской области *Malva neglecta*, *Abutilon theophrastii*. Наибольшим видовым своеобразием отличаются растительные группировки, приуроченные к транспортным коммуникациям: только здесь встречаются 38 адвентивных видов.

Наиболее близки по видовому составу адвентивных растений селитебные и свалочные местообитания ( $K_{ss} = 0.49$ ). К ним примыкают кладбищенские, парковые ( $K_{ss} = 0.47$ ), заводские ( $K_{ss} = 0.46$ ), транспортные и сегетальные ( $K_{ss} = 0.43$ ). Комплексы адвентивных растений, связанные с промышленно-нарушенными и прибрежно-водными местообитаниями более обособлены ( $K_{ss} = 0.39$ )

Лишь небольшая часть адвентивных видов – 35 видов или 10 % – проявляют высокую экотопическую активность и освоили весь спектр антропогенных местообитаний. Среди них *Amaranthus retroflexus*, *Artemisia absinthium*, *Conyza canadensis*, *Lepiditheca suaveolens* и др. Подавляющее большинство высокоактивных видов являются стабильным компонентом адвентивной фракции – эпекофитами (60 %) и агрофитами (31 %). Высокой экотопической активностью отличаются и три вида-колонофита: *Malus baccata*, *Armoracia rusticana*, *Populus balsamifera*. Большая часть адвентивных растений (58 %) встречаются в 2–7 местообитаниях и, таким образом, являются умеренно активными. В их составе нестабильная (эфемерофиты, колонофиты) и стабильная (эпекофиты, агрофиты) адвентивные фракции представлены практически в равном объеме – 53 % и 47 % соответственно.

Около трети (109, или 32 %) адвентивных видов являются слабоактивными и отмечены в каком-либо одном местообитании. Как правило, это редкие виды, известные на территории региона лишь по единичным находкам (*Grindelia squarrosa*, *Amaranthus blitoides*, *Falcaria vulgaris*, *Abutilon theophrastii* и др.) и интродуценты (*Rudbeckia laciniata*, *Sempervivum tectorum*, *Vinca minor* и др.). Большую часть слабоактивных видов составляют эфемерофиты (59 %) и колонофиты (30 %), т.е. нестабильный компонент адвентивной фракции. Небольшое число слабоактивных видов представляют собой эпекофиты (9 %) и агрофиты (2 %). К числу последних относятся *Eloдея canadensis*, *Lemna gibba* и *Impatiens parviflora*.

*Практическая значимость полученных результатов.* Результаты НИР дают исчерпывающую информацию о составе, происхождении и современных тенденциях в развитии адвентивного компонента. Эти данные могут быть использованы Правительством Свердловской области для оценки современного уровня биологического разнообразия сосудистых растений и его антропогенной трансформации, а также необходимы для разработки практических рекомендаций по снижению негативных последствий адвентивных процессов во флоре области и по предотвращению расселения наиболее агрессивных угрожающих природным экосистемам видов.

#### Основные публикации по проекту

1. Третьякова А. С. Экологическая структура урбанофлоры Екатеринбурга // Современная ботаника в России. Труды XIII Съезда Русского ботанического общества и конференции «Научные основы охраны и рационального использования растительного покрова Волжского бассейна» (Тольятти, 16–22 сентября 2013 г.) Т. 2: Систематика и география сосудистых растений. Сравнительная флористика. Геоботаника. Тольятти: Кассандра, 2013. Стр. 142–143.
2. Файзуллин М. Р. Адвентивные растения в Красноуфимской лесостепи // Антропогенная трансформация природной среды. Научные чтения памяти Н. Ф. Реймерса и Ф. Р. Штильмарка: материалы междунар. Школы-семинара для молодых ученых (2–4 авг. 2013 г.) / под ред. С. А. Бузмакова; Изд-во «А-принт», Пермь, 2013. Стр. 42–45.
3. Третьякова А. С., Куликов П. В. Адвентивный компонент флоры Свердловской области: динамика видового состава // Вестн. Удм. ун-та. 2013. Сер. Биология. Науки о Земле. Вып. 4. С. 184–188.

4. Третьякова А. С., Куликов П. В. Адвентивный компонент флоры Свердловской области: биоэкологические особенности // *Вестн. Удм. ун-та. 2014. Сер. Биология. Науки о Земле. Вып. 1. С. 57–67.*
5. Третьякова А. С. Биологическое разнообразие и экотопическое распределение адвентивных растений на Среднем Урале // *Инвазионная биология: современное состояние и перспективы: Материалы рабочего совещ., Москва, 10–13 сентября 2014 г / Ред. С. Р. Майоров. М.: МАКС Пресс, 2014. С. 147–151.*
6. Третьякова А. С. Распределение видового состава растений в естественных и антропогенных местообитаниях г. Екатеринбурга // *Ботан. журн. 2014. Т.99. № 11. С. 1977–1982.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-04-96080

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РЕГУЛЯЦИИ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ СИСТЕМЫ ЭМБРИОНОВ И ПЛОДА ЧЕЛОВЕКА ПРИ БЕРЕМЕННОСТИ, ИНДУЦИРОВАННОЙ ЭКСТРАКОРПОРАЛЬНЫМ ОПЛОДОТВОРЕНИЕМ**

Чистякова Г.Н., Газиева И.А., Цывьян П.Б., Мазуров Д.О., Трапезникова Ю.М.

*ФГБУ «Уральский научно-исследовательский институт охраны материнства и младенчества» Министерства здравоохранения Российской Федерации  
620000, г. Екатеринбург, ул. Репина, 1.  
E-mail: 7@niiomm.ru*

*Цель проекта (промежуточный этап):* изучить особенности гемодинамики плода в первом триместре беременности, центральную и периферическую гемодинамику плода во втором и третьем триместрах беременности, морфометрические характеристики плаценты в группах женщин с беременностью, индуцированной экстракорпоральным оплодотворением (ЭКО), и наступившей спонтанно.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Проведен анализ результатов клинично-лабораторного обследования двух групп беременных женщин, наблюдавшихся с ранних сроков беременности в ФГБУ «НИИ ОММ» Минздрава России. Основная группа состояла из 40 женщин, беременность у которых наступила в результате процедуры ЭКО. Контрольную группу составили 34 женщины с нормально развивающейся беременностью, наступившей естественным образом.

Критерии включения: для женщин контрольной группы – нормально протекающая одноплодная беременность, наступившая естественным образом. В ходе ультразвуковых исследований была продемонстрирована нормальная анатомия плода и динамика роста, соответствующая гестационному сроку, определенному по последнему менструальному периоду и соответствующая копчико-теменному размеру в первом триместре. Все женщины этой группы родоразрешились в срок через естественные родовые пути здоровыми новорожденными детьми с оценкой по шкале Апгар более 8 баллов. Для женщин основной группы (ЭКО) критерием включения явилось успешное проведение процедуры экстракорпорального оплодотворения, завершившееся индукцией одноплодной беременности, соответствующей гестационному сроку при первом ультразвуковом исследовании в первом триместре. Критериями исключения были генетические аномалии, выявленные в преимплантационном периоде, соматическая патология матери.

Ультразвуковые исследования были проведены с помощью ультразвукового диагностического аппарата экспертного класса Philips HD 11 (Голландия - США) с доплеровским блоком и конвексным датчиком с частотой 3-5 МГц. Биофизические

методы включали: определение наличия или отсутствия маркеров хромосомных аномалий плода, количество околоплодных вод с расчетом амниотического индекса методом УЗИ, ультразвуковые исследования плаценты (оценку расположения, толщины и площади плаценты, соответствие степени зрелости плаценты сроку беременности), доплерографические исследования плацентарного кровообращения (доплерометрические исследования маточных артерий и артерий пуповины с расчетом систоло-диастолического отношения, индекса резистентности и пульсационного индекса), определение биометрических показателей (копчиково-теменного размера и толщины воротникового пространства) плода в первом триместре, ультразвуковые исследования гемодинамики плода в первом (в том числе оценку времени изоволюмического расслабления левого желудочка плода в 11-13 недель), втором и третьем триместрах, оценку пространственно-временной однородности сокращений левого желудочка плода. Статистический анализ полученных данных и сравнение групп проводили с помощью пакета Statistica 6.0.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* На основании анализа результатов ультразвуковых исследований, проведенных в первом, втором и третьем триместрах беременности, индуцированной ЭКО и наступившей спонтанно, установлено, что в первом триместре беременности, индуцированной ЭКО, время изоволюмического расслабления левого желудочка плода увеличено ( $39 \pm 3$  мс против  $30 \pm 2$  мс в контрольной группе), что может свидетельствовать о повышении постнагрузки, против которой работает сердце.

Ультразвуковая морфометрия плаценты показала статистически значимое увеличение ее толщины во все сроки беременности с 20 по 38 недели в основной группе ( $38,0 \pm 0,8$  мм против  $34,0 \pm 0,7$  мм). У плодов основной группы отмечено увеличение пульсационного индекса в артерии пуповины ( $1,26 \pm 0,06$  против  $1,10 \pm 0,06$ ), что, наряду с увеличением толщины плаценты, можно рассматривать как признак повышения сопротивления сосудов плаценты и проявление фетоплацентарной недостаточности.

В III триместре у плодов основной группы показано увеличение размеров обоих предсердий. Оценка индекса сферичности левого желудочка (ЛЖ) у плодов этой группы показала увеличение его сферичности, что отражает процесс ремоделирования сердца плодов после ЭКО. Стенка левого желудочка плодов основной группы была толще, чем у плодов контрольной группы ( $3,0 \pm 0,1$  мм против  $2,7 \pm 0,1$  мм). В основной группе показано уменьшение Е/А соотношения трансмитрального кровотока, что является результатом нарушения диастолической функции ЛЖ в ходе ремоделирования. Отмечены изменения пространственно-временной однородности сокращений ЛЖ плодов основной группы.

Полученные результаты свидетельствуют о раннем ремоделировании сердца плодов после ЭКО, что может быть причиной внутриутробного программирования сердечно-сосудистых заболеваний у детей, зачатых с помощью современных методов вспомогательных репродуктивных технологий.

*Практическая значимость полученных результатов.* Оценка особенностей гемодинамики плода при беременности позволяет получить полезную информацию для понимания патофизиологических механизмов, ассоциированных с реализацией патологических процессов во внутриутробном периоде. Результаты исследований позволяют сформировать группу риска новорожденных детей по развитию сердечно-сосудистой патологии при беременности, индуцированной ЭКО.

#### *Основные публикации по проекту.*

1. Газиева И.А. Спонтанная и индуцированная продукция внутриклеточных цитокинов в ранние сроки беременности в зависимости от ее исхода / И.А. Газиева, Г.Н. Чистякова, И.И. Ремизова // Цитокины и воспаление. – 2014. – Т. 13, № 1. – С. 91-92.

2. Чистякова Г.Н. Факторы риска летального исхода новорожденных с экстремально низкой массой тела / Г.Н. Чистякова, И.И. Ремизова, И.А. Газиева, Б.Т. Чарипова // *Цитокины и воспаление*. – 2014. – Т. 13, № 1. – С. 129.
3. Чистякова Г.Н. О поиске лабораторных предикторов ранних репродуктивных потерь / Г.Н. Чистякова, И.А. Газиева, И.И. Ремизова, Е.Г. Дерябина, Ю.М. Трапезникова // *Проблемы репродукции*. – 2014. - № 4. – С. 79-86.
4. Chistyakova G.N. Immunological and hemostasiological disorders in women with ovarian hyperstimulation syndrome / G.N. Chistyakova, I.I. Remizova I.A. Gazieva, O.V. Chermyaninova // *Gynecological Endocrinology*. – 2014. – 30 (S1). – P. 39-42.
5. Газиева И.А. К вопросу о предикторах прерывания беременности в первом триместре: роль клинико-anamnestических, микробиологических и биохимических факторов / И.А. Газиева, И.И. Ремизова // «Нерешенные вопросы акушерства, гинекологии и перинатологии»: материалы научно-практической конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Р.А. Малышевой (Екатеринбург, 14-15 октября 2014г.) – Екатеринбург, 2014. – С. 13-16.
6. Мазуров Д.О. Клинико-anamnestическая характеристика женщин с беременностью, индуцированной экстракорпоральным оплодотворением / Д.О. Мазуров, Г.Н. Чистякова, И.А. Газиева, П.Б. Цывьян, Ю.М. Трапезникова // «Нерешенные вопросы акушерства, гинекологии и перинатологии»: материалы научно-практической конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Р.А. Малышевой (Екатеринбург, 14-15 октября 2014г.) – Екатеринбург, 2014. – С. 54-56.

**Раздел**  
**«НАУКИ О ЗЕМЛЕ»**

Проект РФФИ – «Урал» № 13-05-96038

## **ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОГНОЗ ДИНАМИКИ ТЕХНОГЕННОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ЭКОСИСТЕМ В РАЙОНАХ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ГОРНОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА УРАЛА**

Антонинова Н.Ю., Рыбникова Л.С., Рыбников П.А., Славиковская Ю.О.,  
Шубина Л.А., Хрякова Л.М.

*Институт горного дела Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Мамина-Сибиряка, 58.  
E-mail: natal78@list.ru, geoco@igduran.ru*

При добыче и переработке полезных ископаемых существует вероятность неблагоприятных для экологических ресурсов последствий любых (преднамеренных или случайных, постепенных и катастрофических) антропогенных изменений природных объектов и факторов. Поэтому в последние годы уделяется серьезное внимание экологической составляющей деятельности горнометаллургического комплекса, которая вполне оправдана современными тенденциями экологизации производства.

Так как горнометаллургические предприятия являются комплексным источником воздействия на окружающую среду, когда затрагивается воздушный и водный бассейн, земля, недра, животный и растительный мир, то оценка влияния этого воздействия на экологическую ситуацию в регионе является актуальной научной и практической задачей.

Цель работы – разработка основ прогнозирования состояния окружающей среды в зонах техногенного воздействия предприятий горнометаллургического комплекса Уральского региона и экологической реабилитации нарушенных экосистем.

Создание научных основ управления экологической ситуацией в горнопромышленных регионах требует проведения исследований в следующих научных направлениях:

- исследование закономерностей техногенной трансформации экосистем с учетом экологического риска неблагоприятных воздействий горнометаллургического комплекса на окружающую среду
- совершенствование информационных технологий в управлении экологической безопасностью.

Методология решения задач основывается на комплексном подходе к исследованиям, применяемым в фундаментальной науке, обобщение известных данных по разрабатываемой теме, моделирование динамики экосистем.

В ходе выполнения проекта использовались следующие методы и подходы: экологический анализ природных месторождений и ТМО; оценка параметров изменения эколого-гидрогеологических условий месторождений (величина и скорость изменения уровня подземных вод, их химического состава и пр.), рекогносцировочные методы оценки трансформации почвенно-растительного покрова; эколого-экономическая оценка удельных показателей воздействия; компьютерное моделирование пространственного распределения геоданных.

Преобразование природной среды в условиях освоения минеральных ресурсов формирует экологический риск, который является определенным производным от характера промышленных и природных процессов и явлений. Оценка экологического риска представляет собой процедуру выявления одного или нескольких стрессовых для экосистемы факторов и определения вероятности их опасного воздействия. Эта процедура включает в себя оценку и систематизацию данных исследований влияния антропогенных факторов на экосистемы различных уровней с целью разработки прогнозов дальнейшей стабилизации либо дестабилизации экологической обстановки, а также принятия



правильных управленческих решений территориального и регионального уровней по минимизации антропогенного воздействия.

В результате научных исследований определены и обоснованы возможные индикаторы для формирования методики оценки эколого-экономических рисков и прогноза возможного развития опасных природных процессов, что расширяет базу данных о характере и механизме массопереноса токсикантов.

Разработаны научно-методические подходы к постановке природоохранных задач в районах ликвидируемых горнодобывающих предприятий.

В процессе работы актуализирована база данных основных видов твердых полезных ископаемых, включая стратегические виды сырья, по объемам накопления основных ТМО, ежегодного образования отходов и техногенных образований предприятий, принадлежащих к наиболее материалоемким отраслям промышленности, их свойствам, эффективным технологиям переработки и возможным областям утилизации продукции, прежде всего рециклингу в металлургию, как отрасли испытывающий наибольший дефицит сырья в настоящее время.

В результате выполненных исследований установлено, что рост величины экономических рисков связанных с ростом техногенной нагрузки на окружающую природную среду при освоении месторождений полезных ископаемых приводит к финансовым потерям предприятия и при выполнении проектных оценок, долгосрочном планировании должен быть включен в систему оценок финансовых рисков при реализации проектов и продолжении эксплуатации месторождений полезных ископаемых.

Таким образом, обоснование основных факторов экологических рисков освоения минерально-сырьевой базы Урала (природных и техногенных месторождений), оценка экологических последствий выбывающей сырьевой базы Уральского региона базируется на систематизации информации об антропогенных воздействиях на почвы и почвенный покров, изучении трансформации структур почвенного покрова под влиянием негативных воздействий и его восстановительной способности, результатах мониторинга и гидрогеомиграционного моделирования.

Практическая ценность состоит в разработке алгоритма и методики оценки экологической опасности факторов техногенного воздействия и экономических рисков, при выборе технических и технологических решений.

Полученные в проекте результаты исследований вносят фундаментальные принципиально новые направления прогнозирования состояния окружающей среды и ликвидации негативного воздействия в зонах техногенного воздействия предприятий ГМК Урала.

Так как горнодобывающая промышленность остается одной из главных составляющих экономики Свердловской области, результаты должны реализовываться как при решении конкретных проблем обеспечения экологически безопасной разработки горнодобывающих предприятий, так и при разработке регламентов, проектов на рекультивацию и оценку воздействия на окружающую среду.

#### *Основные публикации по проекту*

1. *Антонинова Н.Ю. Использование техногенных отходов в природоохранных целях на предприятиях ГМК/Н.Ю.Антонинова, Л.А.Шубина//Мат-лы XIII Международной конференции Москва (Россия)- Грузия (Тбилиси) Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр - Москва: РУДН,2014-С.40-42.*
2. *Рыбникова Л.С. Шахтные воды затопленных медноколчеданных рудников как возобновляемые месторождения гидроминерального сырья/Л.С.Рыбникова, П.А.Рыбников //Труды конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». – С.347-351.*

3. Рыбникова Л.С. Гидрогеохимические особенности шахтных вод отработанных медноколчеданных рудников/Л.С.Рыбникова, П.А.Рыбников // Экологическая безопасность горнопромышленных регионов: Труды II Международной научно-практической конференции -Екатеринбург: УрОРАН, 2014 – С.166-170.
4. Рыбникова Л.С. Эколого-экономическая оценка ущерба гидросфере в районах обрабатываемых и затопленных медноколчеданных рудников/Л.С.Рыбникова, П.А.Рыбников // Проблемы недропользования. Сетевое периодическое издание. Рецензируемый выпуск научных статей.- Выпуск3.-Екатеринбург:ИГД УрОРАН,2014 –С.206-210.
5. Антонинова Н.Ю. Оценка геоэкологических рисков при возобновлении эксплуатации месторождений/ Н.Ю.Антонинова, Ю.О.Славиковская// Проблемы недропользования Сетевое периодическое издание. Рецензируемый выпуск научных статей.- Выпуск3.-Екатеринбург:ИГД УрОРАН,2014 –С.197-205.
6. Валиев Н.Г. Комплексная оценка воздействия горнотехнической системы на окружающую среду – основа техногенной безопасности территорий/Н.Г.Валиев, О.В.Славиковский, Ю.О.Славиковская./ Известия Высших учебных заведений. Горный журнал - 2014г -№ 7.
7. Антонинова Н.Ю. Проблемы экологической реабилитации нарушенных земель Южного Урала/ Н.Ю.Антонинова, Л.А.Шубина – ГИАБ-2014 - №12.
8. Антонинова Н.Ю. Экологические аспекты проектирования санитарно-защитных зон предприятий, расположены в старопромышленных регионах/ Н.Ю.Антонинова, Л.А.Шубина – Экология и промышленность России – 2014 – декабрь.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-05-96045

### **ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ ВЕЩЕСТВА ВНЕЗЕМНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРИ КЛИМАТИЧЕСКОМ И МИКРОБНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЗЕМНЫХ УСЛОВИЙ**

Гроховский В.И., Ларионов М.Ю., Максимова А.А., Петрова Е.В.,  
Фирсов Н.Н., Яковлев Г.А.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.  
E-mail: grokh47@mail.ru

*Цель проекта.* Данный проект направлен на решение фундаментальных проблем планетологии и космогеохимии, связанных с изучением эволюции внеземного вещества на различных этапах развития Солнечной системы. Выполнение работ на данном этапе было направлено на выявление особенностей изменения структуры метеоритного вещества при нетривиальном воздействии земных условий.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Исследования структуры метеоритов Дронино (Iron-ung), Сихотэ-Алинь (ШАВ), Сеймчан (PMG), Челябинск (LL5) проводились с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 40 MAT и растрового электронного микроскопа Zeiss Sigma VP. Измерение локального химического состава было проведено методом EDS при помощи детектора X-Max и программного обеспечения INCA Oxford Instruments. Для определения воздействия микроорганизмов на метеориты производилось культивирование бактерий *Bacillus*

*tusilaginosus* штамм В. Метеоритные фрагменты помещались в среду с бактериями, и прирост их биомассы определялся по методу Брэдфорда.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Комплексом современных методов растровой электронной микроскопии были исследованы фазы, образующие субмикроскопическую структуру матрицы и переходную зону между сульфидами и матрицей в метеорите Дронино (Iron-ung). Было обнаружено, что зёрна металла неоднородны по составу, и высокое содержание никеля наблюдается вдоль границ зёрен и в дисперсных выделениях (рис. 1). Предполагаемую реакцию, которая привела к появлению такой субмикроскопической структуры, можно представить следующим образом:  $\gamma \rightarrow \alpha_m \rightarrow \alpha' + \gamma$ . Металл с исходной структуры тонкого октаэдрита при повторном нагреве до температур существования  $\gamma$  фазы при охлаждении претерпел бездиффузионное превращение с последующим диффузионным процессом выделения высоконикелевой фазы. При длительном нахождении в земных условиях участки субмикроскопической структуры были подвергнуты избирательной коррозии, направленной со стороны включений троилита.

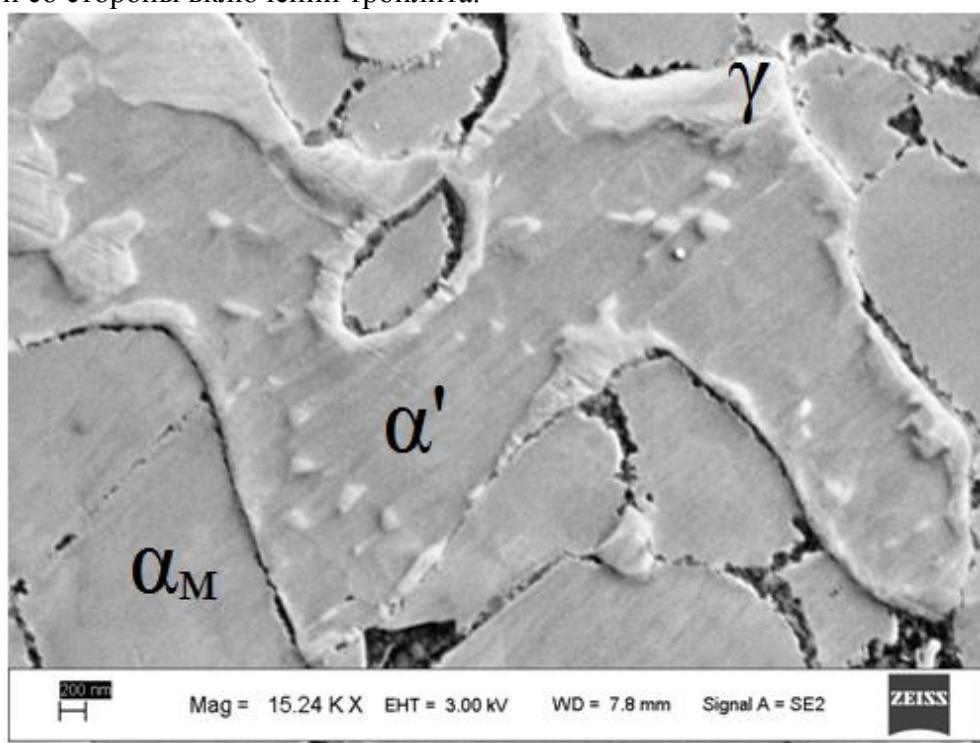


Рис. 1. Субмикроскопическая структура матрицы метеорита Дронино.  $\alpha$  –  $\alpha'$ -(Fe,Ni);  $\alpha_m$  – мартенсит;  $\gamma$  - $\gamma$ -(Fe,Ni)

При продолжении исследований переходной области между сульфидными включениями и неокисленной железной матрицей было установлено, что одной из субзон перехода является оксигидроксид железа (гетит), заместивший камасит и мартенсит, которые ранее образовывали субмикроскопическую композицию с высоконикелевым тэнитом.

Продолжены эксперименты по изучению разрушения фрагментов метеоритов микроорганизмами в лабораторных условиях. Обнаружено активное обрастание поверхности фрагментов метеоритов Челябинск, Сихотэ-Алинь и Сеймчан. Замечено, что в ходе культивирования происходит существенное закисление среды. Полученные данные позволяют предположить, что разрушение метеоритных образцов может происходить за счет опосредованного воздействия на их поверхность кислой среды, возникающей в результате роста бактерий.

Особенности изменения структуры метеоритного вещества при нетривиальном воздействии земных условий носят междисциплинарный фундаментальный характер.

Использование современного аналитического оборудования, многомасштабный подход к изучению этих объектов со структурных и минералогических позиций является пионерским и отвечает мировому уровню исследований внеземного вещества.

*Практическая значимость полученных результатов.* Результаты работы будут использованы в учебном процессе при чтении дисциплин «Материаловедение», «Основы технологии материалов» «Физические основы разрушения материалов» и выполнении исследовательских работ студентами, дипломниками и аспирантами УрФУ. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых материалов с заданными свойствами и создании технологий, обеспечивающих безопасную эксплуатацию металлоконструкций.

*Основные публикации по проекту*

1. G. Yakovlev, V. Grokhovsky. *Evolution of the structure of iron meteorites under terrestrial climate. Asteroids, comets, meteors. Book of abstracts. University of Helsinki, 2014, p. 612.*
2. G.A. Yakovlev and V.I. Grokhovsky. *Structural features of weathered Dronino meteorite. Meteoritics and Planetary Science, 2014, 49, S1, 5380.*
3. Г.А. Яковлев, А.С. Бегунова. *Продукты земного выветривания в метеорите Дронино. В кн.: Материалы VI Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт Геологии и Геохимии УрО РАН, 2014, стр. 102-103*

РФФИ – «Урал» № 13-05-96032 p\_урал\_a

## **СТРОЕНИЕ ФУНДАМЕНТА И НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬ ПРИУРАЛЬСКОЙ ЧАСТИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Пономарев В.С., Погромская О.Э.,  
Костров Н.П., Манушко Е.В., Берзин С.В.

*Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого  
Уральского отделения РАН,  
620075, г. Екатеринбург, Почтовый пер., 7.  
E-mail: ivanovks@igg.uran.ru*

*Цель проекта.* Выявление основных особенностей геологического строения и нефтегазоносности фундамента Приуральской части Западно-Сибирской платформы. Будут выполнены следующие работы: 1. Картирование фундамента ключевых участков Приуральской части Западной Сибири. 2. Петрографические и минералогические исследования керн скважин, вскрывших триасовые рифты и их палеозойское обрамление, включая микрозондовый и рентгеноструктурный анализ состава породообразующих и рудных минералов, в том числе для оценки P-T-условий образования пород и выяснения геодинамических обстановок их формирования. 3. Геохимические исследования триасовых и палеозойских комплексов, с использованием метода плазменной фотометрии (ICP-MS). 4. Изотопно-геохронометрические исследования (определения абсолютных возрастов K-Ar, Ar-Ar, Sm-Nd, Rb-Sr, U-Pb методами) в минералах и породах. Будет применено химическое микрозондовое датирование по аксессуарным радиоактивным минералам. 5. Типизация изученных ассоциаций горных пород, на основе проведенных исследований вещества. Реставрация физико-химических и геодинамических условий формирования выделенных петрографических подразделений. 6. Комплексное исследование палеозойских и

триасовых комплексов, распространенных на востоке Урала; изучение их петрологии, геохимии, геохронологии и геодинамики с целью сопоставления с фундаментом Западной Сибири. Наши предыдущие исследования показали, что фундаментом в западной части Западно-Сибирского мегабассейна являются именно восточные зоны Урала. 7. С помощью геофизиков задействованных в проекте будет проанализировано глубинное и «сверхглубинное» строение доюрского основания Приуральской части Западной Сибири, изучавшееся в первую очередь по данным сейсмоки и электромагнитного зондирования.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Изучение пород проводилось с использованием метода масс-спектрометрии (ICP-MS анализ, Elan-8100, ИГГ УрО РАН). Датирование пород выполнено комплексом методов абсолютной геохронологии, включающего U-Pb метод по цирконам (ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург) и Ar-Ar-метод (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) по пироксенам, а также методом химического микрозондового датирования по аксессуарным радиоактивным минералам (ИГГ УрО РАН). Химический состав минералов был получен на современном микроанализаторе Cameca SX 100 с пятью спектрометрами (ИГГ УрО РАН).

*Важнейшие результаты исследований, полученные за отчетный период.* Впервые в доюрском кристаллическом фундаменте Западно-Сибирского мегабассейна установлены раннепалеозойские гранитоиды (так называемые алтаиды) и изучен их вещественный состав. Образование этих гранитоидов происходило, скорее всего, в условиях активной континентальной окраины, т.е. в надсубдукционной обстановке. Их абсолютный возраст, по результатам U-Pb-датирования цирконов методом SHRIMP-II, лежит в пределах 441-444 млн лет, т.е. на границе силура и ордовика, что надежно доказывает развитие алтаид в кристаллическом фундаменте этой части Западно-Сибирского мегабассейна.

Показано, что Урал как складчатая система прошел два полных цикла геодинамического развития во временном промежутке от рифея до мезозоя. Первый цикл состоялся в рифее и венде и завершился формированием Тиманид, второй – относится к палеозою и началу мезозоя и соответствует собственно Уралидам. Данный цикл может быть разделен на восемь этапов: 1. Континентальный рифтогенез (кембрий – ранний ордовик). 2. Океанический спрединг (средний - поздний ордовик). 3. Островная дуга (поздний ордовик - ранний карбон). 4. Ранняя коллизия (поздний девон – ранний карбон; между Магнитогорской островной дугой и пассивной окраиной континента Лавруссия). 5. Поздняя субдукция с поглощением океанической коры реликтового Палеоуральского океана (карбон). 6. Коллизия Лавруссии и Казахстанского континента. 7. Ограниченное постколлизийное растяжение и суперплюмовый магматизм (триас). 8. Деформационные процессы в ранней юре.

Фундамент западной части Западно-Сибирской плиты является продолжением структурных зон восточного сектора Уралид, а фундамент восточной части плиты сложен комплексами Сибирского кратона и его складчатого обрамления. Огромный блок Казахстанид расположен к востоку от Уралид, и выклинивается к северу. Главные домены фундамента делятся крупными швами, маркируемыми офиолитовыми комплексами. В ходе триасового рифтогенеза сформировались системы грабенов; широкое распространение триасовых вулканогенных комплексов в фундаменте Западной Сибири принципиально отличает этот регион от Урала. Среди триасовых образований Западной Сибири наиболее распространены базальтовая и риолит-базальтовая формации, заполняющие ряд рифтов и грабенов. В Шаимском районе западной части региона – это Даниловский и Половинкинский грабены. Пространственная ориентировка этих грабенов показывает, что Даниловский грабен продукт субширотного растяжения, а Половинкинский грабен – субширотного сжатия. Аргон-аргоновым методом по пироксенам из базальтов Даниловского грабена получена датировка  $249.4 \pm 4.5$  млн лет, а из базальтов Половинкинского грабена  $275.7 \pm 10.4$  млн лет. Эти данные свидетельствуют о том, что излияния базальтов, заполняющих грабены, начались еще в пермское время, при субширотном сжатии. В самых низах триаса режим субширотного сжатия сменился

растяжением, стали формироваться грабены субмеридионального простирания, а извержения базальтов достигли своего максимума.

Изучена минералогия и геохимия верхнеюрских песчаников вогулкинской толщи Шаимского нефтеносного района Западно-Сибирского мегабассейна. Установлена неоднородность этой толщи и зависимость ее геохимических особенностей от подстилающих пород фундамента. Над гранитно-метаморфическими комплексами формировались песчаники с геохимическими чертами нижележащих гранитов и метаморфитов, а над риолит-базальтовыми комплексами – песчаники с унаследованной геохимией этих вулканитов. В формировании верхнеюрских песчаников принимало участие существенное количество вещества из пород офиолитовой ассоциации. Формирование верхнеюрской толщи происходило в мелководных прибрежно-морских условиях. Реконструируется снос обломочного материала в северном направлении, что необходимо учитывать при поисках нефтяных залежей в этих песчаниках.

Впервые получены данные о возрасте редкометалльно-самоцветных пегматитов Липовского жильного поля (Средний Урал), расположенных в 70 км северо-восточнее г. Екатеринбурга. Нами впервые для гранитных пегматитов Липовки установлены такие минералы как монацит, уранинит и коффинит, а также выполнено микронзондовое исследование их химического состава. Методом химического датирования проведены расчеты их возрастов, в том числе с применением трехминеральной изохроны; значение возраста составляет  $266.4 \pm 2.6$  млн лет, что хорошо согласуется с геологическими данными.

Выполнены задачи по выделению разломов в фундаменте молодых нефтегазоносных платформ (на примере Даниловского грабена Западной Сибири), которые должны решаться на основании геолого-геофизического изучения территории не только сейсмическим методом, но и комплексом методов, включая компьютерное моделирование гравимагнитных полей, флюидодинамических условий, картированием фундамента. Плотностные модели показывают, что под грабеном присутствует огромное вытянутое тело с большой избыточной плотностью. Риолиты, закартированные на геологической карте небольшими вытянутыми телами, объединяются на глубине в единое тело, дно грабена поднимается в северо-восточном направлении. При анализе результатов моделирования можно сделать вывод, что магма из мантийного основания поднималась вверх, проплавливая вышележащие толщи с последующим образованием риолитового тела, которое имеет фундаментальное значение в распределении флюидных потоков, и, как показал анализ интегральной флюидодинамической карты, для всего доюрского основания.

*Практическая значимость полученных результатов.* Полученные по проекту результаты можно использовать для построения детализированных геологических карт доюрского основания Западной Сибири и проводить оценку нефтеносности некоторых (детально изученных) районов, что должно быть интересно компаниям занимающихся разработкой нефтяных и газовых месторождений Западной Сибири.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Панов В.Ф., Савенко В.А., Федоров Ю.Н. Геохимическая неоднородность и реконструкция источников сноса верхнеюрских песчаников в западной части Западной Сибири // Доклады АН, 2014. Т. 456. № 3. С. 332-337.
2. Иванов К.С., Ерохин Ю.В. Палеогеодинамика формирования системы триасовых грабенов Западной Сибири // Доклады АН, 2014. Т. 458. № 4. С. 442-445.
3. Хиллер В.В., Ерохин Ю.В., Захаров А.В., Иванов К.С. Th-U-Pb-датирование гранитных пегматитов Липовского рудного поля (Урал) по трем минералам // Доклады АН, 2014. Т. 455. № 2. С. 216-219.
4. Иванов К.С., Конторович В.А., Пучков В.Н., Федоров Ю.Н., Ерохин Ю.В. Тектоника Урала и фундамента Западной Сибири: основные черты геологического

- строения и развития // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2014. № 2с. С. 22-35.
5. Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Коротеев В.А. Первые сведения о раннепалеозойских гранитоидах в фундаменте Западной Сибири // Доклады АН, 2013. Т. 453. № 6. С. 650-653.
6. Иванов К.С., Костров Н.П., Манушко Е.А. Глубинное строение Даниловского грабена Западной Сибири: геологическая интерпретация плотностных моделей // Доклады АН, 2013. Т. 451. № 5. С. 569-573.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-05-96044

## **БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНОЕ ОРУДЕНЕНИЕ ЗОНАЛЬНЫХ МАССИВОВ УРАЛЬСКОГО ТИПА (СОСТАВ, ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА, ГЕНЕЗИС)**

Малич К.Н., Баданина И.Ю., Кнауф В.В., Туганова С.М., Хиллер В.В.

*Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого  
Уральского отделения РАН,  
620075, г. Екатеринбург, Почтовый пер., 7.  
E-mail: dunite@yandex.ru*

*Цель проекта.* Выявление состава, источников силикатного и рудного вещества, продолжительности и условий образования Нижнетагильского клинопироксенит-дунитового массива и связанного с ним платиноидного оруденения - мирового эталона зональных комплексов уральского типа.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Для комплексного извлечения минералов платиновой группы (МПГ) и цирконов из ультрамафитов применен разработанный авторами метод rrm-минералогии. Для минералого-геохимического исследования платиноидной минерализации и ультраосновных пород использованы методы: (1) сканирующей электронной микроскопии, (2) микрорентгеноспектрального анализа, (3) изотопного разбавления и масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ID ICP-MS) после разложения ультрамафитов при высоком давлении. Os-изотопные анализы выполнены при помощи метода лазерной абляции и масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (LA ICP-MS).

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.*

1. Уточнен характер распределения платиноидов в хромититах и дунитах Нижнетагильского массива. Иридиево-платиновая специализация хромититов Нижнетагильского массива образует характерный “М-образный” тип распределения содержаний ЭПГ, в отличие от дунитов, для которых характерен «положительный» тренд распределения от тугоплавких платиноидов к легкоплавким элементам платиновой группы (ЭПГ).

2. Охарактеризованы морфологические особенности и вариации химического состава минеральных ассоциаций сульфидного и интерметаллидного парагенезисов. Подавляющее большинство минералов платиновой группы (МПГ) хромититов Нижнетагильского массива и ассоциирующих с ним россыпей платины представлены железо-платиновыми сплавами, а также лауритом и сплавами на основе осмия и иридия (рис. 1). Среди Pt-Fe сплавов доминирует высокотемпературная железистая платина, близкая к стехиометрическому составу Pt<sub>2</sub>Fe (рис. 2). Наложенный низкотемпературный парагенезис МПГ представлен твердыми растворами ряда тетраферроплатина PtFe – туламинит PtFe<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub> (рис. 1 и 2). Наличие включений богатых осмием сплавов в Pt-Fe твердых растворах зональных платиноносных массивов, а также соотношения фаз

равновесия Os-содержащих сплавов, основанные на бинарной системе Os–Ir, свидетельствуют об их высокой температуре образования. Высокий идиоморфизм кристаллов железо-платиновых сплавов в хромите жильных хромититов свидетельствует о синхронном образовании платино-хромитового оруденения.

3. Незначительный разброс значений  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  в лауристе (от  $0.12256 \pm 0.00006$  до  $0.12284 \pm 0.00009$ ) близок в пределах погрешности таковому для Os–Ir сплавов (от  $0.12164 \pm 0.00019$  до  $0.12259 \pm 0.00009$ ) и хромитита ( $0.1217 \pm 0.0024$ – $0.1260 \pm 0.0018$ ). Выявленное сходство значений свидетельствует о том, что Os-изотопная систематика хромититов контролируется начальным изотопным составом осмия лауриста и Os–Ir сплавов. Более значительный разброс значений  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  (от 0.1160 до 0.1332 при среднем значении 0.1247) характерен для дунитов.

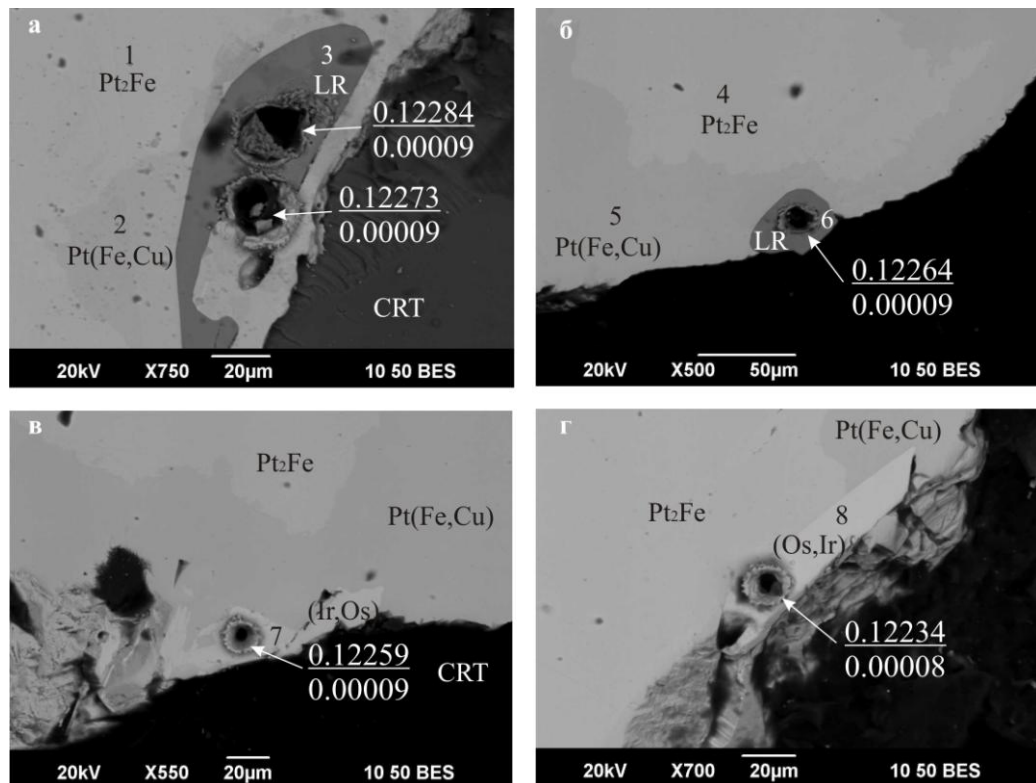


Рис. 1. Особенности внутреннего строения МПГ хромититов Нижнетагильского массива; изображения в обратно-рассеянных электронах с вещественным контрастом (а – обр. 223, б – обр. 254, в – обр. 247, г – обр. 244). Номера 1–8 обозначают места проведения рентгеноспектральных микроанализов, соответствующие таковым в таблице 2 (см. Малич и др., 2014). Округлые “кратеры” характеризуют места проведения анализов методом лазерной абляции и масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно-связанной плазме. В числителе – значение  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ , в знаменателе – погрешность измерения.  $\text{Pt}_2\text{Fe}$  – железистая платина;  $\text{Pt}(\text{Fe},\text{Cu})$  – твердый раствор ряда тетраферроплатина – туламинит; LR – лаурист, (Os,Ir) – иридий осмий; (Ir, Os) – осмистый иридий; CRT – хромит.



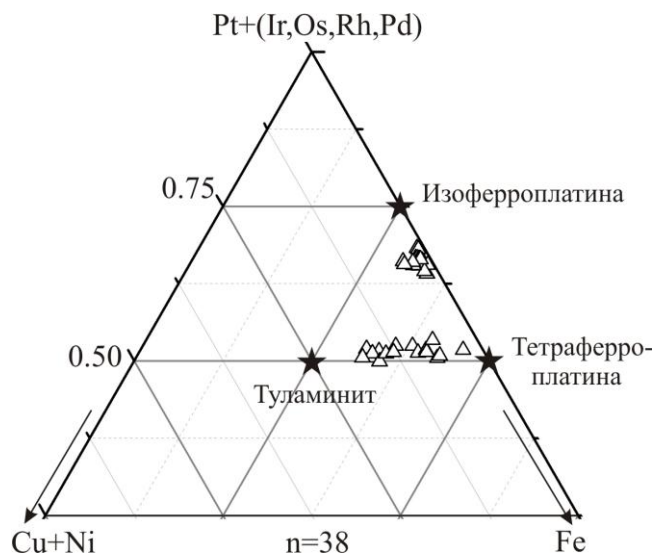


Рис. 2. Химические составы железо-платиновых сплавов хромититов платиноносного Нижнетагильского массива в координатах Pt+(Ir,Os,Rh,Pd) – Cu+Ni – Fe, ат. %.

4. «Нерадиогенный» изотопный состав осмия МПГ, хромититов и дунитов свидетельствует в пользу субхондритового источника ЭПГ. Данные Re-Os систематики платиноидной минерализации Нижнетагильского и ряда других клинопироксенит-дунитовых массивов (Hattori, Hart, 1991; Малич, Костянов, 1999; Малич, 2013 и др.) не противоречат выводу о том, что МПГ образовались в тесной ассоциации с ультраосновными породами. Os-изотопный возраст МПГ хромититов ( $871 \pm 53$  млн. лет) вместе с наименее радиогенным значением изотопного состава дунита, соответствующего Re-Os возрасту 1860 млн. лет, не противоречат предположению об участии вещества протерозойской мантии при формировании ультрамафитов Нижнетагильского массива.

5. Os-изотопные возрасты наряду с U-Pb геохронологическими и Nd-Hf изотопно-геохимическими данными (Попов, Беляцкий, 2006; Малич и др., 2009; Ефимов, 2010; Иванов, Лобова, 2011; Краснобаев и др., 2011) свидетельствуют в пользу полихронной природы дунита, что согласуется с комплексом геолого-структурных, минералого-геохимических и изотопно-геохимических особенностей, характерных для клинопироксенит-дунитовых массивов (Ефимов, 1966; 2010; Малич, 1999; Burg et al., 2009; Шмелев, Филиппова, 2010; Малич и др., 2011; 2012; Баданина и др., 2013; Краснобаев, Анфилогов, 2014; Anikina et al., 2014; Guillou-Frottier et al., 2014 и др.). Новые результаты свидетельствуют о генетической самостоятельности дунитовых «ядер», тектонически включенных в структуру Платиноносного пояса Урала.

6. Основываясь на геологической позиции платиноидной минерализации и с учетом выявленных закономерностей геохимической специализации МПГ россыпей (Высоцкий, 1913; Johan et al., 1989; Лазаренков и др., 1992; Малич, 1999; Золоев и др., 2001; Malitch, Thalhammer, 2002; Мочалов и др., 2002; Толстых и др., 2011; Сидоров и др., 2013 и др.) сделан вывод, что коренным источником Pt-Fe сплавов, обогащенных тугоплавкими ЭПГ являются хромититы и крупнозернистые дуниты; источником Pt-Fe сплавов с повышенными концентрациями палладия и родия – клинопироксениты.

Основные результаты исследований опубликованы в статье в периодическом издании, Путеводителе экскурсии на Нижнетагильский и Волковский массивы Платиноносного пояса Урала в рамках 12 Международного Платинового симпозиума, а также статье в сборнике и 2 тезисах докладов. Кроме этого, результаты исследований находятся в печати (статья в Докладах АН) и подготовлены для публикации в высокорейтинговом журнале Journal of Petrology (импакт фактор журнала 4.485).

*Практическая значимость полученных результатов.* Полученные результаты свидетельствуют о высоких перспективах обнаружения благороднометалльного

оруденения в слабоэродированных зональных массивах уральского типа и могут быть использованы для оценки масштабов платиноидного оруденения в коренном залегании при прогнозно-поисковых работах на сходных зональных массивах Свердловской области.

*Основные публикации по проекту*

1. Малич К.Н., Баданина И.Ю., Белоусова Е.А., Хиллер В.В. *Химический состав и осмиево-изотопная систематика благороднометалльного оруденения зонального Нижнетагильского массива (Свердловская область, Россия), Труды Института геологии и геохимии акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, 2014, Вып. 161, Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, С. 316-321.*
2. Малич К.Н., Баданина И.Ю., Белоусова Е.А., Хиллер В.В. *Изотопный состав осмия благороднометалльного оруденения зонального Нижнетагильского массива (Средний Урал, Россия), Материалы Годичного собрания Российского минералогического общества и Федоровской сессия 2014, Санкт-Петербург, 2014, С. 108-110.*
3. Anikina E.V., Malitch K.N., Pushkarev E.V., Shmelev V.R. *The Nizhny Tagil and Volkovsky massifs of the Uralian Platinum Belt, and related deposits. Field trip guidebook, 12th International Platinum Symposium. Yekaterinburg: Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, 2014. P. 1-48.*
4. Badanina I.Yu., Malitch K.N., Belousova E.A., Khiller V.V. *Insights into genesis of zoned Uralian-type massifs using osmium isotopes: evidence from laurite and Os-rich alloys from the Nizhny Tagil massif, Middle Urals, Russia, 12th International Platinum Symposium Abstracts (Anikina, E.V. et al., eds.), Yekaterinburg: Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, 2014, P. 165-166.*
5. Малич К.Н., Баданина И.Ю. *Железо-платиновые сплавы хромититов Нижнетагильского и Кондерского клинопироксенит-дунитовых массивов (Россия), Доклады АН (в печати).*
6. Tessalina S.G., Malitch K.N., Augé T., Puchkov V.N., Belousova E., McInnes B. *Origin of the Nizhny Tagil clinopyroxenite-dunite massif (Urals, Russia): insights from PGE and Os isotope systematics, Journal of Petrology (under review).*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-05-96036

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ МЕДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ КОМПЛЕКСНОСТИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**

Молошаг В.П., Адамович Н.Н., Киселева Д.В.,  
Притчин М.Е., Татарина Л.А.

*Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого  
Уральского отделения РАН,  
620075, г. Екатеринбург, Почтовый пер., 7.  
E-mail: moloshag@igg.uran.ru*

*Цель проекта.* Изучение распределения благородных металлов (золота, серебра, платины и палладия) в рудах Сафьяновского, Тарньерского, Шемурского и Волковского месторождений и их минералов-носителей как основы разработки рациональной технологии их извлечения при обогащении руд

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Коллектив авторов обеспечен необходимым оборудованием и оргтехникой для обеспечения выполнения работ на основе освоенных методик и соответствующего оборудования лаборатории физико-химических методов исследования (ФХМИ). Лаборатория ФХМИ аккредитована в Системе аккредитации аналитических лабораторий (САОЛ) на техническую компетентность при проведении химического анализа горных пород и минералов различного состава (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.516761).

Руды и вмещающие породы намечается исследовать оптическими методами исследования на микроскопах Olympus BX 51и Axiophot 2, включая фотографирование зерен минералов в шлифах и аншлифах. Последующие исследования состава минералов планируются на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX 100. Намечается рентгеноструктурный анализ минералов на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu). По мере надобности диагностика минералов и определение их состава планируется с помощью методов электронной микроскопии сканирующий электронный микроскоп JSM (GEOL)6390LV с использованием анализирующей приставки. Для определения содержаний редких и рассеянных элементов в рудах и горных породах используется аттестованная методика масс-спектрального анализа ICP-MS с различными способами пробоподготовки. Масс-спектрометр Elan-9000.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Впервые приведены данные по содержанию платиноидов и золота в рудах Тарньерского и Сафьяновского месторождений. Анализ опубликованных данных по отечественным и зарубежным месторождениям подтвердил тенденцию превышения концентрации золота над платиноидами. Распределение благородных металлов определяется условиями их переноса и отложения в гидротермальных растворах на основе привлечения изотермических диаграмм кислотность pH – летучесть кислорода  $\log f O_2$ . Параметры растворов рассматриваются на основе опубликованных результатов экспериментальных исследований, которые сравниваются с данными их состава в активных гидротермальных постройках, а также исходя из условий их равновесия с природными минеральными ассоциациями сульфидов. Во вкрапленных рудах Тарньерского месторождения обнаружены раклиджит, алтаит, гессит, волинскит и цумоит, а также определены температура T и летучесть серы  $\log f S_2$  и теллура  $\log f Te_2$  в период формирования этих руд: T 440 – 455 °C;  $\log f S_2$  от – 5.5 до – 5.8;  $\log f Te_2$  от -9.1 до – 8.8. Предложены три варианта формирования теллуридной минерализации: сульфидного анатексиса, пострудных метасоматических процессов и в связи с исходной концентрацией благородных металлов, теллура и других элементов в сульфидных трубах черных курильщиков. На примере Тарньерского месторождения, руды которого испытали воздействие контактового метаморфизма на уровне амфиболитовой фаций, показана возможность образования теллуридов из сульфидных расплавов, образующихся при частичном плавлении ранее образовавшихся гидротермально-осадочных колчеданных руд. На месторождениях Урала преобладает связь теллуридов с метасоматическими процессами перекристаллизации руд. Выделено ранняя и поздняя стадии формирования сульфидных руд Волковского медно-железо-титано-ванадиевого месторождения. Ранняя стадия, представлена борнитом, при подчиненном развитии халькопирита. Руды отличаются переменным соотношением халькопирита и борнита. Благородные металлы (БМ), палладий, золото и серебро, присутствуют в виде включений и сростков с сульфидами ранней генерации, где они представлены меренскиитом PdTe<sub>2</sub>, гесситом Ag<sub>2</sub>Te и самородным золотом (Au,Ag) и амальгамами ртути с благородными металлами. В практическом отношении важно то, что минералы БМ в сульфидах ранней и поздней генерации находятся в виде включений и сростков с борнитом и халькопиритом, при размере зерен минералов БМ не более 150 микрон. Тесная связь минералов палладия, золота и серебра их мелкие размеры их зерен создают предпосылки повышения извлечения благородных металлов в медный концентрат. В золотоносных рудах

Тарньерского колчеданного месторождения впервые обнаружен браннерит  $UTi_2O_6$ , ранее известный в рудах золото-урановых месторождений. Особенностью состава рассматриваемой находки браннерита является повышенное содержание тория до 18,0 мас. %. Ранее в рудах зарубежных колчеданных месторождениях минералы радиоактивных элементов ограничивались уранинитом  $UO_2$ . В теоретическом отношении наличие ториевой и урановой минерализации позволит уточнить источник руд сульфидных месторождений с привлечением изотопного состава свинца.

*Практическая значимость полученных результатов.* Наличие минералов благородных металлов в виде в виде мелких, не более 150 микрон включений, в минералах меди из руд Волковского месторождения открывает перспективы повышения извлечения благородных металлов в медный концентрат за счет увеличения выхода меди в данный концентрат.

Находки минералов урана и тория в золотосодержащих рудах колчеданных месторождений подтверждает перспективность радиометрических методов поиска колчеданных руд.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Молошаг В.П., Викентьев И.В. Особенности распределения платиноидов и золота в рудах колчеданных месторождений Урала // *Литосфера*. 2013. № 5. с. 172-177.
2. Молошаг В.П. Особенности распределения теллуридов и сульфосолей в рудах колчеданных месторождений Урала // с. 104 – 106.
3. Колчеданные месторождения – геология, поиски, добыча и переработка руд. Материалы Всероссийской научной конференции (V Чтения памяти С.Н.Иванова). Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2013. 200 с. Номер НИСО 39 (13)
4. Vikentiev I.V., Abramova V.D., Moloshag V.P., Su S. PGE in minerals of volcanogenic massive sulphide deposits of the Urals: ore geochemistry and first LA-ICP-MS data // *12th International Platinum Symposium. 11-14 august, 2014. Yekaterinburg: Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, 2014. p. 326 – 327.*
5. Молошаг В.П. Первая находка минерала урана и тория в рудах колчеданных месторождений Урала // Материалы VI Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». 17 – 19 октября 2014 г. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2013. с. 63 – 64.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-05-96031 p\_Урал

**РЕДОКС-УСЛОВИЯ И МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ,  
КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ФОРМИРОВАНИЕ ОБОГАЩЕННЫХ ПЛАТИНОИДАМИ  
ХРОМИТИТОВ - ИСТОЧНИКОВ УНИКАЛЬНЫХ ПЛАТИНОВЫХ РОССЫПЕЙ  
СРЕДНЕГО И СЕВЕРНОГО УРАЛА**

Пушкарев Е.В., Авдоница И.С., Прибавкин С.В., Морозова А.В.,  
Готтман И.А., Кузнецов Д.В., Аникина Е.В.

*Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого  
Уральского отделения РАН,  
620075, г. Екатеринбург, Почтовый пер., 7.  
E-mail: pushakrev@igg.uran.ru*

*Цель проекта.* Определение редокс-условий, минералого-геохимических и пространственно-структурных факторов, контролирующих формирование россыпеобразующих, обогащенных платиноидами хромитовых сегрегаций в дунитах из мафит-ультрамафитовых комплексов Урало-Аляскинского типа, входящих в состав Платиноносного пояса на Среднем и Северном Урале и являющихся источником уникальных платиновых россыпей Среднего Урала.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Для выполнения поставленных целей, исследования проводились на Нижнетагильском, Светлоборском и Кытлымском дунит-клинопироксенитовых массивах на Среднем и Северном Урале, с которыми связаны наиболее крупные россыпные месторождения платины, а также известные коренные рудопоявления и месторождения уральского типа. Были изучены обогащенные платиноидами хромититы. Определены составы рудных хромшпинелидов, силикатных и других минералов, образующих включения в хромшпинелидах и формирующих интерстициальную ассоциацию хромититов. Большое внимание было уделено изучению состава и видового разнообразия минералов платиновой группы, их парагенезисам, морфологическим особенностям минеральных агрегатов и их структурным соотношениям. Большинство минералогических исследований было проведено с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-6390 с энерго-дисперсионным спектрометром "Oxford" и программным комплексом INCA и с помощью рентгеновского микроанализатора Cameca SX-100 в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, по существующим, аттестованным методикам и с использованием международных стандартных образцов. Выполнен комплекс лабораторных работ по выделению мономинеральных фракций хромшпинелидов из хромититов и вмещающих ультрамафитов для проведения ядерной гамма-резонансной (ЯГР, метод Мессбауэра) спектроскопии с целью определения истинного соотношения двух- и трехвалентного железа в структуре хромшпинелидов. Получение этих данных позволило рассчитать редокс-условия формирования обогащенных платиноидами хромититов Урала - источников уникальных платиновых россыпей Среднего и Северного Урала.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* Установлено, что процесс образования хромититов, обогащенных минералами платиновой группы (МПГ), сопровождается ростом состояния окисленности среды минералообразования от начальных к поздним стадиям процесса. Это подтверждается закономерным ростом фугитивности кислорода от краевых к центральным зонам рудных тел (рис. 1), рассчитанной с использованием данных ЯГР-спектроскопии (метод Мессбауэра), позволяющей определить истинное соотношение двух- и трехвалентного железа в структуре хромшпинелида.

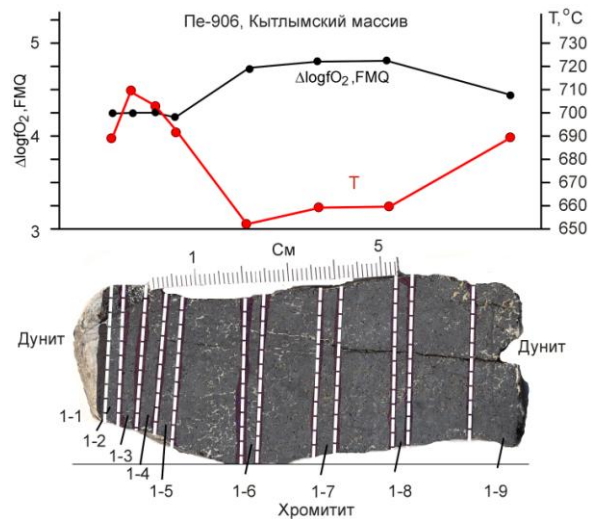


Рис. 1. Зональность платиноносного хромитита Кытлымского массива по температуре оливин-хромитового равновесия и рассчитанной фугитивности кислорода относительно буфера FMQ.

Следовательно, большая часть минералов платиновой группы, кристаллизующихся на поздних стадиях образования хромититов и выполняющих крупные агрегаты в цементе руд вместе с низкотемпературными силикатами, также формировалась в относительно низкотемпературных и окисленных условиях (рис. 2). Эти данные хорошо согласуются с присутствием флюидных включений и агрегатов низкотемпературных гидроксилсодержащих минералов в хромшпинелидах и платиноидах. Такие крупные агрегаты МПГ дают основной вклад в россыпеобразующий потенциал дунит-клинопироксенитовых массивов Урала. При изучении благороднометаллической минерализации хромититов массива Светлый Бор на Среднем Урале было установлено широкое развитие в них сульфидов Os, Ir, Rh и Ru, формировавшихся после изоферроплатины и претерпевающих в последствие окисление и десульфуризацию с

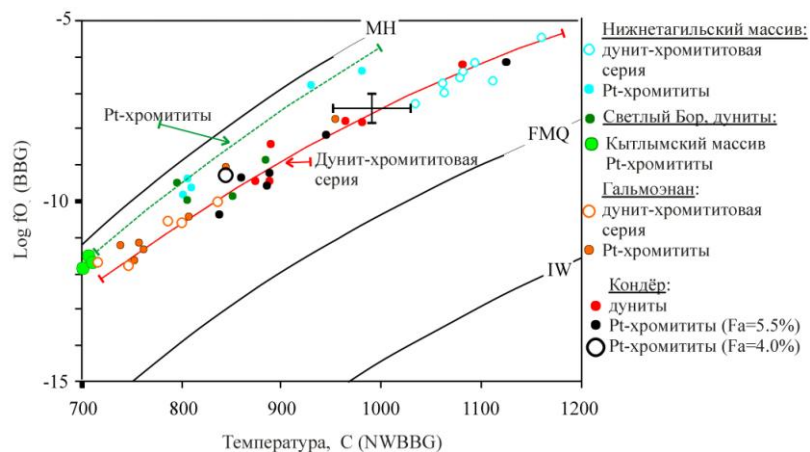


Рис. 2. Зависимость фугитивности кислорода от температуры оливин-хромитового равновесия в дунитах и платиноносных хромититах Нижнетагильского и Светлоторского массивов (Свердловская область, Урал) и в массивах Гальмознан (Корякия) и Кондёр (Хабаровский край).

образованием разнообразных природных сплавов, в том числе практически чистого иридия, образующего дендритовидные нано- и микрокристаллические агрегаты. Поздние минеральные ассоциации ЭПГ характеризуются высокой пористостью и тесными

срастаниями с серпентином, магнезиальным хлоритом и карбонатами. Установлен новый, неизвестный ранее минерал RhFe, с примерным соотношением атомов 1:1. Он образует мелкие кристаллы 5-10 мкм, замещающие более ранние Rh-Ir сульфиды в процессе их десульфуризации. Сделано заключение, что высокая доля минералов Ir, Os и Rh в балансе прочих МПГ в хромититах массива Светлый Бор делает необходимым анализ и учет этих элементов при проведении поисково-разведочных работ на данном массиве.

*Практическая значимость полученных результатов.* Полученные в ходе выполнения проекта результаты могут быть использованы при проведении поисковых и геологоразведочных работ на коренное хром-платиновое оруденение, поскольку они позволяют выделять среди дунитов зоны благоприятные для локализации хром-платиновых рудных тел, а среди хромититов произвести разделение на продуктивные и непродуктивные типы. Изучение видового разнообразия минералов платиновой группы в хромититах Нижнетагильского и Светлоборского массивов позволило установить широкое развитие среди них минералов осмия, иридия и родия, что должно быть учтено при проведении геологопоисковых и разведочных работ, и при опробовании рудных тел, поскольку опробование только на платину снижает перспективность, изученных объектов.

*Основные публикации по проекту*

1. Пушкарев Е. В., Ронкин Ю. Л., Юдин Д. С., Травин А. В., Лепихина О. П. *Время формирования нефелиновых тылаитов в Платиноносном поясе Урала: изотопные Sm-Nd, Rb-Sr, U-Pb, 40Ar-39Ar и K-Ar датировки и их ограничения.* // Доклады АН. 2014 Том 455. № 2. С. 205-209.
2. Chashchukhin I.S., Votyakov S.L. & Pushkarev E.V. *Redox state of dunitic-clinopyroxenite complexes of Ural-Alaskan-type.* // 12-th International Platinum Symposium. Yekaterinburg: IGG UB RAS, 2014. P. 169-170.
3. Pushkarev E.V., Kamenetsky V., Gottman I. & Yaxley G. *The PGM-bearing volcanic ankaramite (Urals, Russia): bridging ankaramite parental magmas and the Ural-Alaskan-type intrusions.* // 12-th International Platinum Symposium. Yekaterinburg: IGG UB RAS, 2014. P. 204-205.
4. Morozova A. & Pushkarev E. *Chromian glagolevite and other high-Cr silicates in PGM-rich chromitites in the Ural-Alaskan-type intrusions as genetic markers.* // 12-th International Platinum Symposium. Yekaterinburg: IGG UB RAS, 2014. P. 267-268.
5. Pushkarev E., Anikina E. & Kamenetsky V. *Non-magmatic origin of PGM-rich chromitites in the Ural-Alaskan-type intrusions: mineralogical and structural evidences.* // 12-th International Platinum Symposium. Yekaterinburg: IGG UB RAS, 2014. P. 275-276.
6. Zaccarini F., Pushkarev E., Garuti G., Krause J., Dvornik G.P., Stanley C. & Bindi L. *Platinum-group minerals (PGM) nuggets from the Ural-Alaskan-type complex of Uktus (Central Urals, Russia): genetic aspects.* // 12-th International Platinum Symposium. Yekaterinburg: IGG UB RAS, 2014. P. 283-284.
7. Malitch K.N., Anikina E.V., Badanina I.Yu., Belousova E.A., Griffin W.L., Khiller V.V., Pearson N.J., Pushkarev E.V. & O'Reilly S.Y. *Closed-system behaviour of the Re-Os isotope system in primary and secondary PGM assemblages: evidence from the nurali ultramafic complex (Southern Urals, Russia).* // 12-th International Platinum Symposium. Yekaterinburg: IGG UB RAS, 2014. P. 299-300.
8. Anikina E. V., Malitch K. N., Pushkarev E.V., Shmelev V.R. *The Nizhny Tagil and Volkovsky massifs of the Uralian Platinum Belt, and related deposits.* Yekaterinburg: IGG UB RAS, 2014. 48 p.
9. Морозова А. В., Пушкарев Е. В. *Хромистый оливин в хромипинелиде из платиноносных хромититов дунит-клинопироксенитовых массивов Урала и Сибири.* // Ежегодник-2013, Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 161, Екатеринбург: 2014. С. 279-284.

10. Малич К.Н., Аникина Е.В., Баданина И.Ю., Белоусова Е.А., Пушкарев Е.В., Хиллер В.В. *Вещественный состав и Os-изотопная систематика минералов платиновой группы из хромититов ультрамафитового массива Нурали (Южный Урал). // Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит. Материалы второй Всероссийской конференции с международным участием. Владивосток: ДВГИ ДВО РАН, 2014. С. 342-244.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-05-96019

## **НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗУЧЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ ПО НАБЛЮДЕНИЯМ В СКВАЖИНАХ**

Троянов А.К., Астраханцев Ю.Г., Начапкин Н.И., Белоглазова Н.А.,  
Вдовин А.Г., Баженова Е.А.

*Институт геофизики Уральского отделения РАН,  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 100.  
E-mail: tak48@mail.ru*

Проект был направлен на разработку новой технологии исследования скважин - челночного каротажа, позволяющего по одновременным измерениям сейсмоакустической эмиссии и электромагнитного излучения оценить пространственное и временное распределение амплитудно-частотных характеристик акустических сигналов, генерируемых микровибрациями геосреды, и электромагнитных сигналов, вызванных образованием и развитием трещин в горных породах.

В задачи проекта входило исследование возможностей новой методики на месторождениях полезных ископаемых для изучения геодинамической обстановки района.

Для выполнения проекта использовалась разработанная в Институте геофизики УрО РАН уникальная аппаратура, позволяющая проводить в скважинах одновременные измерения САЭ в диапазоне частот 0.1 – 5.0 кГц и ЭМИ на частотах 45, 70 и 120 кГц. Предлагаемые методы и подходы к решению данной фундаментальной задачи являются новыми и соответствуют мировому уровню исследований.

Была разработана и опробована методика челночного каротажа в двух режимах (рис. 1). Первый режим – режим каротажа (рис. 2), второй – измерения в течение 8 мин 30 сек (рис.3). По результатам режимных измерений был выполнен спектрально-временной анализ, показанный на рис. 4.

По челночным измерениям в режиме каротажа можно судить о пространственных распределениях сейсмоакустических и электромагнитных сигналов по стволу скважины, а режимные челночные измерения показывают изменения амплитудных уровней сигналов САЭ и ЭМИ во времени. Спектрально-временной анализ позволяет отслеживать периодичности 4-20 сек и более, которые скорее всего связаны с процессами микроразрушений, происходящих в скважине. Это позволяет не только разделять геологический разрез на динамически активные и пассивные участки, но изучать их характер во времени. Данная информация является актуальной при контроле за техническим состоянием скважин и проектировании горных выработок, так как можно оценивать на качественном уровне степень нарушенности горных пород и прогнозировать возможные участки обрушений ствола скважины.

На основании исследований, проведенных в 3-х скважинах на железорудном месторождении Северо-Тараташского участка близких по расположению, но разных по типу оруденения было установлено, что массивные руды четко выделяются по ЭМИ



частотного диапазона 70 кГц. Рудные проявления вкрапленного типа с низкими значениями магнитной восприимчивости практически не отмечаются по ЭМИ.

Из проведенных исследований рудных скважин следует, что комплексные скважинные измерения САЭ, ЭМИ и магнитных характеристик горных пород дают большой объем информации. Это позволяет проводить литологическое расчленение горных пород по их и динамической активности, а также разделять рудные проявления по их типам.

Таким образом, полученные результаты можно и необходимо использовать при строительстве и проведении работ на горнорудных предприятиях Свердловской области. Результаты исследований могут быть использованы для изучения современной геодинамики месторождений полезных ископаемых и в проведении горно-геологических работ.

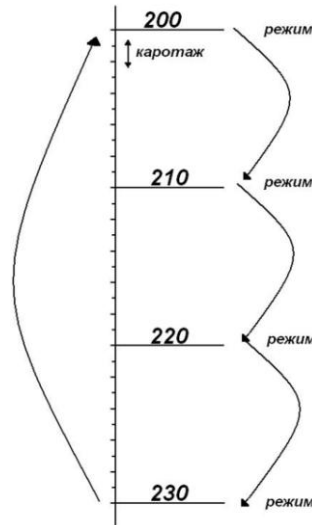


Рис. 1. Схема челночных измерений в скважине Пономаревская.

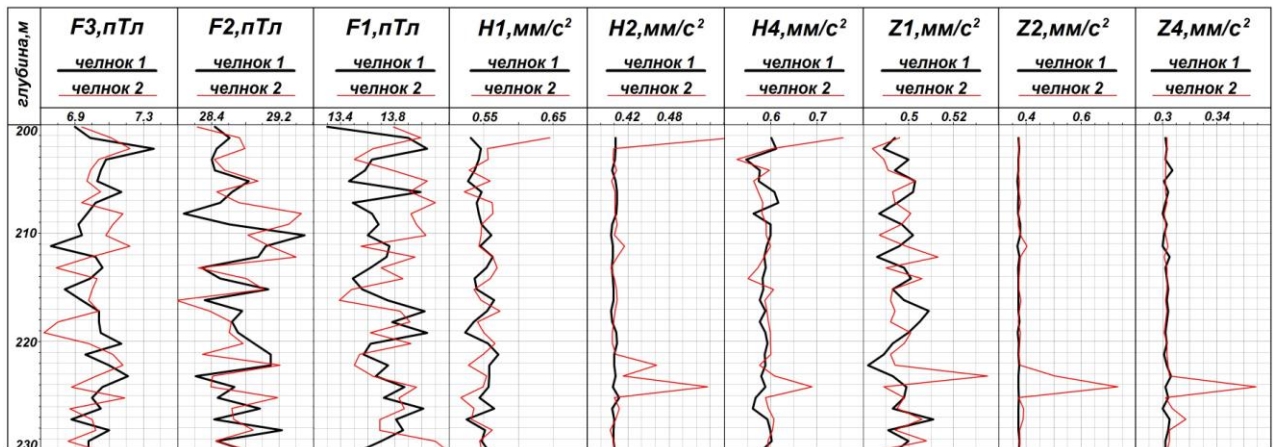


Рис. 2. Результаты челночных измерений в режиме каротажа на скв. Пономаревская.

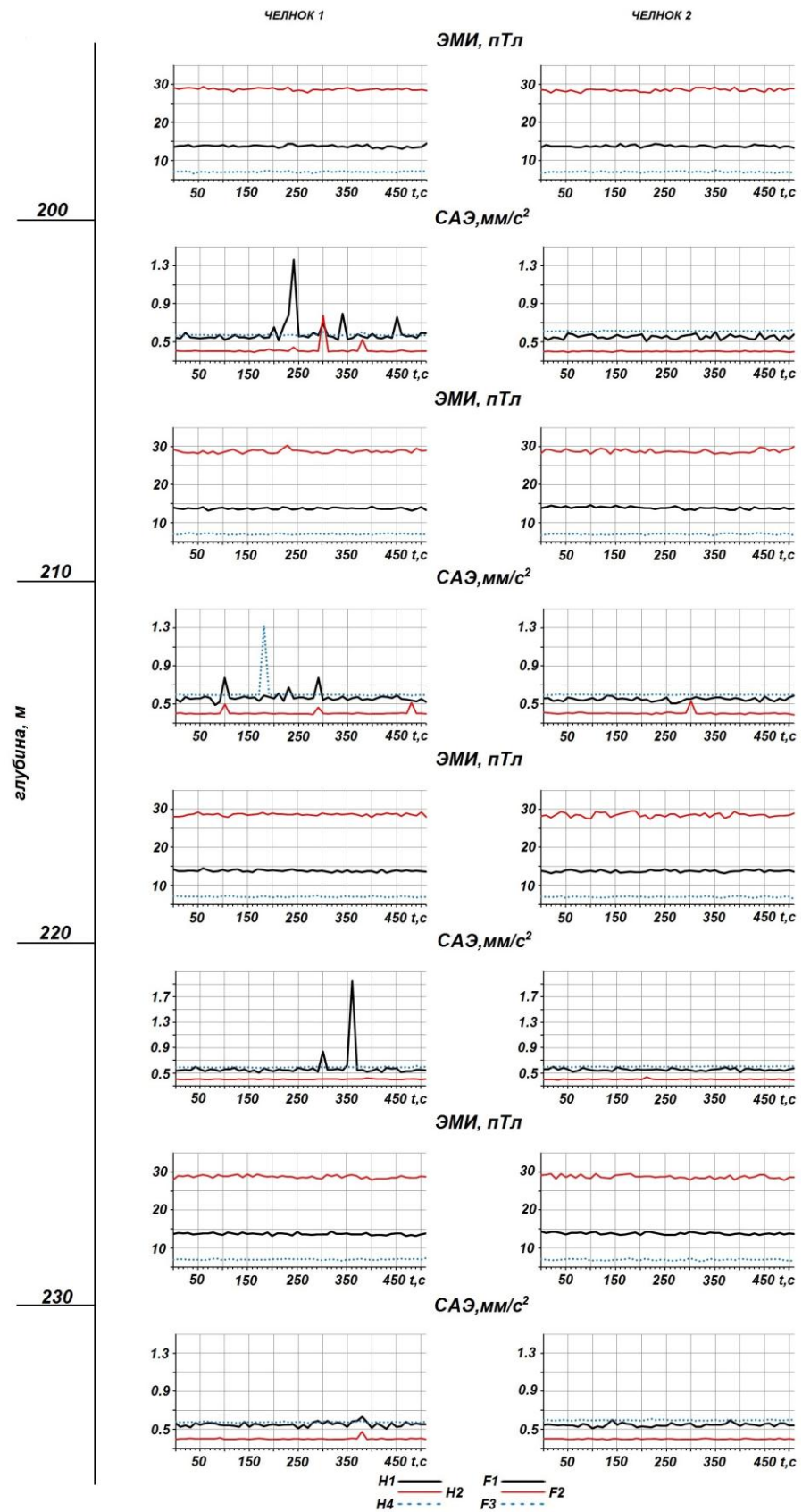


Рис. 3. Результаты временных челночных измерений в скв. «Пономаревская».

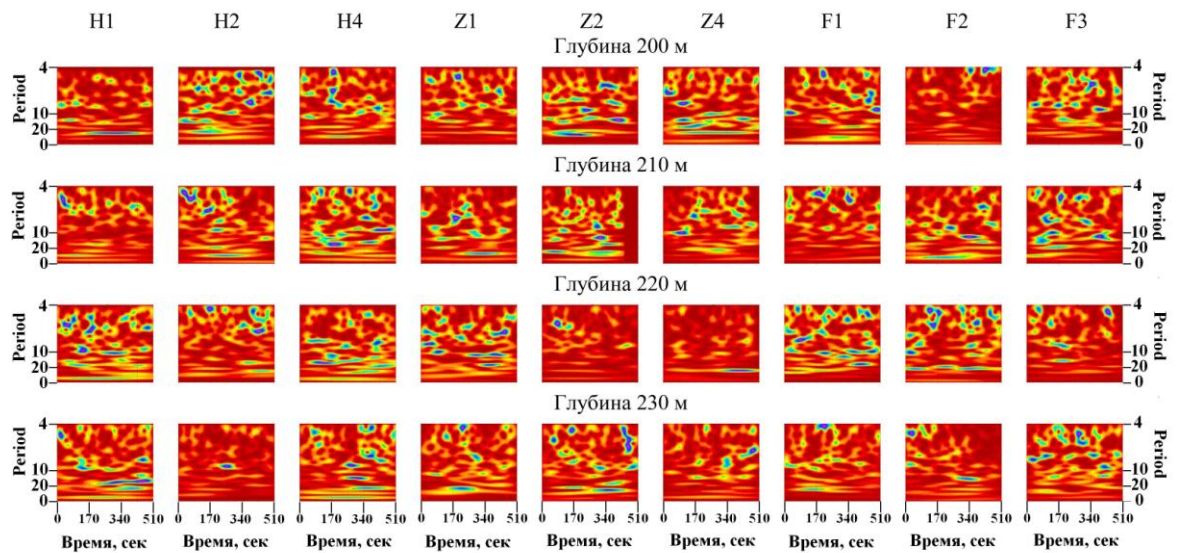


Рис. 4. Спектрально-временной анализ результатов режимных измерений 1-ого челночного хода в скв. «Пономаревская».

#### Основные публикации по проекту

1. Белоглазова Н.А., Глухих И.И., Корнилков В.С., Коцеева Е.А. К вопросу определения намагниченности горных пород по результатам трехкомпонентных скважинных измерений. *Уральский геофизический вестник*, №2 (24), 2014 г., с. 22-29.
2. Вдовин А.Г. Результаты одновременных скважинных исследований сейсмоакустической эмиссии и электромагнитного излучения. *Материалы конференции «XV Уральская молодежная научная школа по геофизике»*. г. Екатеринбург, 24-29 марта 2014г., с. 53-55.
3. Троянов А.К., Астраханцев Ю.Г., Новиков С.С., Белоглазова Н.А., Вдовин А.Г., Баженова Е.А. Аппаратурно-программные комплексы для исследования нефтегазовых и рудных скважин. *Материалы научно-практической конференции «Газпром» «Новые технологии поисков нефти и газа»*. г. Тюмень, 14-15 мая 2014 г. В печати.
4. Астраханцев Ю.Г., Белоглазова Н.А., Баженова Е.А. *Hard And Soft Ware System For Research In Oil And Gas Boreholes*. Сборник «Advances in data, methods, models and their applications in Oil/gas exploration». В печати.

**Раздел**  
**«НАУКИ О ЧЕЛОВЕКЕ**  
**И**  
**ОБЩЕСТВЕ»**

Проект РФФИ – «Урал» № 13-06-96013

## **ФОРМИРОВАНИЕ СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭЛИТЫ В УСЛОВИЯХ МОДЕРНИЗАЦИИ ЭКОНОМИКИ СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ: ПРОЕКТИРОВАНИЕ МОДЕЛИ НЕПРЕРЫВНОГО ИНЖЕНЕРНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

Банникова Л.Н., Балясов А. А., Боронина Л.Н., Вишневский Ю.Р.,  
Кучкильдина М.А. , Петров А.Ю., Кеммет Е.В., Шолина И. И.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
620002, г. Екатеринбург, пр. Мира, 19  
E-mail: bannikov@planet-a.ru*

*Цель проекта* – разработка рекомендаций по формированию современной модели инженерного образования и созданию действенной системы непрерывной подготовки элитных инженерных кадров в Уральском федеральном округе. Разработанная научным коллективом концептуальная модель исследования подразумевает модульный принцип организации исследовательских практик. На *втором* этапе исследования образовательной среды для формирования новой генерации инженерного корпуса проведена социологическая экспертиза содержания и результатов функционирования второго и третьего уровней STEM-образования в Уральском федеральном университете, а также выявлены оценки экспертов (инженеров и руководителей крупных промышленных предприятий) по проблеме качества образовательной подготовки современных технических специалистов.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период*

1. Зафиксированы противоречия в формировании и реализации новых моделей инженерного образования на основе сравнительного анализа экспертных оценок преподавателей инженерных дисциплин и инженеров-практиков. Выводы основаны на данных опроса инженеров трёх крупнейших промышленных предприятий области; ОАО «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат» (N =75), ОАО «Уральская горно-металлургическая компания» (N =90); ОАО «Научно-производственная корпорация «Уралвагонзавод» (N =75). Относительно низкие показатели оценок уровня конкурентоспособности страны в области науки и техники и престижности инженерных профессий, коррелируют с более высоким значением оценок соответствия инженерной подготовки требованиям и запросам современного рынка труда. Причины неоднозначного и противоречивого характера экспертных оценок связаны с выявленной спецификой и актуальными проблемами профессиональной и/или образовательной деятельности экспертов, уровнем и качеством их профессионального потенциала.

2. Впервые проведен анализ оценок технических специалистов крупнейших промышленных предприятий Уральского региона деловой профессиональной среды: системы повышения профессионального мастерства и инновационного климата предприятий. Определены существующие сегодня расхождения между значимыми с позиции экспертов (инженеров) и действующими направлениями повышения квалификации и профессионального мастерства. Сравнительная оценка существующих разрывов, их глубины и содержания, позволила наметить направления работы по их преодолению или хотя бы смягчению их остроты.

3. Исследование (опрос магистрантов (N =80) и аспирантов ((N =88) STEM-направления подготовки, представляющих разные технические институты Уральского федерального университета) позволило идентифицировать целевые, функциональные и уровневые основания магистерской и аспирантской подготовки в регионе. Поскольку

магистерские программы находятся в стадии апробации, мнения магистрантов оцениваются нами как *промежуточные результаты*, позволяющие выявить проблемы развития институционального канала рекрутирования и формирования элиты инженерного корпуса. Было выявлено, что российская модель магистратуры не соответствует концепции магистерской подготовки, определённой Болонскими соглашениями, где магистратура является связующим звеном между высшим образованием и научно-исследовательской деятельностью, не выполняет в полной мере функцию институционального канала формирования научно-исследовательских кадров. Магистерское образование с преимущественно профессиональной направленностью не требует сегодня значительных усилий от обучающегося, позволяет совмещать освоение трудоёмких инженерных программ с полной занятостью, не всегда совпадающей с направлением обучения.

4. Обосновано, что выявленные проблемы и сложности обучения в магистратуре (неопределенность карьерных траекторий после окончания, отсутствие достаточной мотивации обучения, организация производственных практик) связаны с неопределенностью статуса этого институционального канала. Неоднородный состав магистерского сообщества обуславливает необходимость реализации разных, нелинейных форм магистерской подготовки технических специалистов: сквозная непрерывная форма для выпускников бакалавриата; модель «разорванного цикла» для специалистов-практиков, гибридная форма, компенсирующая отсутствие профильного образования.

5. Установлено, что магистранты и аспиранты технической направленности не рассматривают карьеру преподавателя как возможный и предпочтительный вариант трудоустройства, аспирантура утрачивает свою функцию по подготовке научных кадров для системы ВПО.

6. Установлено, что инженеры на производстве и аспиранты осознают несоответствие, разрыв между требуемым и реальным уровнем компетенций, между желаемым и реальным статусом современного выпускника инженерных программ. Анализ мнений магистрантов и аспирантов о значимости тех или иных профессиональных качеств, ценностей и норм в деятельности современного инженера позволил выделить приоритеты в характеристике эталонного портрета элиты современного инженерного корпуса. Стремление к такому образцу, если оно будет поддержано соответствующими организационно-методическими усилиями вузов и условиями конкретных производственных производств – залог повышения качества инженерного образования на перспективу.

В рамках разработанной концепции на третьем этапе социологического исследования планируется проведение экспертной оценки системы дополнительного профессионального образования в с точки зрения её востребованности реальным производством и соответствия опережающим требованиям технической модернизации (с учетом регионального аспекта). Разработанные и апробированные в исследовании положения и критерии по оценке качества образования с точки зрения заинтересованных субъектов процесса (студентов, преподавателей, технических специалистов) могут послужить основой для разработки модели профессиограммы элитного специалиста технического профиля в русле формирующейся национальной системы компетенций и квалификаций, а так же для разработки модели образовательной среды по созданию системы непрерывной подготовки инженерных кадров высшей квалификации в рамках Программы развития Уральского федерального университета и уральской инженерной школы.

*Основные публикации по проекту*

1. Банникова Л.Н., Шолина И.И. Проблемы формирования инженерной элиты индустриального региона // Социум и власть, 2013 № 5 (43), С. 63-67.

2. Банникова Л.Н, Боронина Л.Н, Вишневецкий Ю.Р., Кеммет Е.В. Качество инженерного образования глазами студентов и преподавателей // Вопросы политологии и социологии Екатеринбург: Уральский институт – филиал РАНХиГС. 2013 №2(5). С. 52-65.
3. Bannikova, Lyudmila; Kuchkildina, Maria Marketing of human resources is as HR strategy. Conference: 7th International Days of Statistics and Economics Location: Prague, CZECH REPUBLIC Date: SEP 19-21, 2013. WOS:000339103100007
4. Bannikova Lyudmila N., Belova Olga R., Boronina Lyudmila N., Vishnevsky Yuriy R., Kuchkildina Maria A Social and professional choices of post-Soviet students: the crisis of the model of higher education?/ Russian sociology in the period of crisis, critique and changes / Ed. by V.A. Mansurov. – Moscow: RSS, 2013. С.57-67. 1 CD ROM, Moscow-Torino, ISBN 978-5-904804-07-7 2013 [Электронный ресурс ]. URL: [http://www.ssa-rss.ru/index.php?page\\_id=40](http://www.ssa-rss.ru/index.php?page_id=40)
5. Петров А.Ю. Выбор технического вуза в контексте жизненной стратегии выпускников школы /Новые измерения социального пространства и социальные неравенства. Материалы Всероссийской научно-практической конференции VIII Ковалевские чтения СПб, факультет социологии СпбГУ, 15-16 ноября 2013. С.1147-1149. [Электронный ресурс]. URL: <http://files.mail.ru/7A02268BB1FE4AF89EAD282A0BF2BB3F>
6. Bannikova L. Petrov A. Women in engineering careers / 7th International Conference of Education, Research and Innovation, Seville (Spain),17-19th of November, 2014 ( принято в печать, планируется индексация в WOS)
7. Boronina. L., Rongina D. Engineering education in the technological modernization/ 7 th International Conference of Education, Research and Innovation, Seville (Spain),17-19th of November, 2014( принято в печать, планируется индексация в WOS)
8. Банникова Л.Н. Социальное пространство воспроизводства научно-педагогических кадров высшей школы // Вестник Сургутского педагогического университета .2014. № 2. С.99-106.
9. Банникова Л. Н., Боронина Л.Н. Вишневецкий Ю.Р., Петров А.Ю. Выбор инженерной профессии в оценке студентов и преподавателей // Вісник Харківського національного університету імені В.Н Каразіна, серія "Соціологія 2014, вып. 32. С.205-211.
10. Lyudmila Bannikova, Elena Kemmet What is the gender dimension in the reproduction of engineers/1st Contemporary Management Virtual Conference CM-201.9th 2014 to December 11 2014. Ягеллонский университет, Краков ( Польша). [Электронный ресурс]. URL: <http://cmconference.wzks.uj.edu.pl/>( принято в печать, планируется индексация в WOS)
11. Bannikova, Kuchkildina Professional succession as a condition for the reproduction of engineering elite / 1st Contemporary Management Virtual Conference CM-201.9th 2014 to December 11 2014. Ягеллонский университет, Краков ( Польша) ). [Электронный ресурс]. URL:<http://cmconference.wzks.uj.edu.pl/> ( принято в печать, планируется индексация в WOS)
12. Банникова Л.Н., Боронина Л.Н Стандарты и практики инженерного образования для новой индустриализации: региональный опыт / Материалы 2-го м/н образовательного форума «Алтай-Азия -2014: Евразийское образовательное пространство- новые вызовы и лучшие практики» Барнаул, Алтайский государственный университет , 25-26. 09.2014 ( принято в печать).

Проект РФФИ-«Урал» № 13-06-96017

## **МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕГИОНАЛЬНОЙ СЕТИ ГОРОДОВ В ГЛОБАЛЬНОМ КОНТЕКСТЕ ГОРОДСКОГО РАЗВИТИЯ**

Мартьянов В.С., Иванова Е.А., Ильченко М.С., Панкевич Н.В.

*Институт философии и права Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 16  
E-mail: martianovy@rambler.ru*

*Целью проекта* является исследование проблемы модернизации региональных сетей городов. Исследование ориентировано на выявление потенциала внутренних ресурсов развития региона, прежде всего внеэкономических факторов интенсификации межгородских связей.

Общей задачей проекта является выявление эффективных направлений и принципов модернизации региональной городской сети в национальном и глобальном контексте с учетом исторической специфики предшествующего развития уральских городов. В проекте производится анализ вызовов и возможностей для развития сети региональных городов, связанных с объективно возрастающей включенностью регионального кластера городов в сети ресурсного взаимодействия более высокого уровня - макрорегиональные, национальные, глобальные.

Методологическая основа исследования связана с использованием подхода, основанного на отказе от анализа процессов модернизации урбанистических сетей в качестве нижнего уровня в системе государственного управления в пользу их концептуализации в качестве стремительно автономизирующейся структуры, имеющей собственную, несводимую к субгосударственному образованию организационную природу и целевые функции. Основной объем анализа осуществлен в логике подхода, ориентированного на денационализированную политическую и управленческую повестку. Использование данного подхода позволяет осуществить учет общемировых тенденций в преломлении к региональным экономическим, политическим, социальным процессам.

В ходе промежуточного этапа исследования в 2014 году были получены следующие важнейшие результаты.

1. Обосновано, что основной структурной единицей, способной эффективно встраиваться в коммуникации мирового уровня является не отдельный город (независимо от его величины), но региональная сеть. Показано, что только такое включение может быть социально оправданным с минимизированными рисками.

2. Обоснован вывод, что города и их сети, исторически породившие современный социально-политический и экономический порядок, в условиях ослабления территориальных государств вновь становятся важной институциональной формой позднего Модерна. Транснациональные, национальные и региональные сети городов, формально относясь к уровню местного самоуправления, де-факто аккумулируют подавляющую часть креативных людей, экономических ресурсов и центров принятия решений, влияя на стратегические приоритеты общественного развития.

3. На эмпирическом материале уральских городов показано, что популярные концепции решения проблем городского развития постиндустриальных обществ (креативный город, джентрификация) часто оказываются неприменимы в силу исторической неодновременности человечества и асимметрии капиталистической миросистемы. В то же время взрывообразно растущие города периферии мирозкономики демонстрируют накопление нерешаемых социальных задач, к которым в силу разных факторов и причин неприменимы решения городских проблем, выработанные в постиндустриальном ареале миросистемы.



4. Проанализирована общая проблема автономии системы местного самоуправления, связанная с его амбивалентным статусом включенности/исключенности из системы государственного управления. Обоснован тезис о том, что в существующих структурных условиях, кодируемых государственным принципом формирования политических единств, и в силу специфики институционализации местного самоуправления за счет его территориализации широкая автономия местного самоуправления в российских условиях практически нереализуема.

5. Рассмотрены возможные направления эволюции российских городов как единиц местного уровня и выявлены две альтернативы. Первая связана с тенденцией к прогрессирующей автономизации части единиц муниципального уровня и формирования ими политической формы в виде трансграничной сети на основе глобальных городов. Вторая альтернатива, характерная для большинства российских городов, представляет все более глубокую интеграцию ставшихся единиц муниципального уровня в структуру государственных систем с дальнейшей утратой потенциала и потребности в автономии. Показано, что и в том, и в другом случае данная трансформация будет неизбежно означать утрату муниципалитетами двойственного, пограничного статуса, который был им свойственен в течение длительного времени.

6. Аргументирован вывод о том, что в настоящее время фактически происходит перераспределение совокупности уральских городов между двумя структурными возможностями, что, в свою очередь, позволяет выдвигать тезис о возникновении нового поля политического действия и конфликта.

7. Комплексно рассмотрена трансформация конкуренции политических форм в современном мире как конфликтующих принципов сочетания компонентов, которые необходимо присутствуют во всех политических системах на любом этапе существования социума, а именно – территории, как материального субстрата, который обеспечивает реализацию политического отношения, политического сообщества, в интересах которого развивается политический процесс, и властного аппарата, который осуществляет управленческую и координирующую функции.

8. Обоснована гипотеза, что государства и урбанистические сети выступают в качестве носителей альтернативных системных принципов. При этом постоянное перераспределение городов и/или муниципалитетов между двумя структурными возможностями автономизации/инкорпорации по отношению к государству можно рассматривать в качестве процесса стратегического перераспределения ресурсов в ходе конкурентного процесса и институциональной трансформации.

Полученные промежуточные результаты проекта вносят вклад в научное осмысление факторов, определяющих появление и функционирование новых организационных логик, формирующих разнообразные пространственные конфигурации сетей городов, становление соответствующих им институтов управления и нормативных порядков. Представленные результаты позволяют прояснить современные политические дилеммы городского развития в России, осуществить выбор оптимального режима и минимизации социальных рисков в процессе включения российских урбанистических центров в структуры надгосударственного уровня.

Новизна полученных результатов связана с разработкой конструктивистского объяснительного подхода к исследованию заявленной проблемы городского развития. В проекте произведена сознательная радикализация авторской исследовательской программы, выходящей за рамки традиционного странового анализа в логике исследования взаимодействий и распределения компетенций между государственным и муниципальным уровнями управления в целях модернизации региональных городских центров. Новизна результатов проекта заключается и в том, что они центрированы на решении комплекса вопросов, связанных с оценкой перспектив и рисков встраивания российских городов из кластера второго и третьего эшелона в мировые сети.

Результаты выполнения проекта ориентированы на практические проблемы институциональной адаптации городов в целях эффективного функционирования и оптимизации их положения в рамках новых организационных структур глобального уровня, максимальной реализации потенциала российских городских сообществ в мировом разделении труда. При этом особенное внимание было уделено практическому аспекту перехода региональных индустриальных центров к стратегии взаимоувязанного сетевого развития.

По итогам проведенных исследований выработаны практические рекомендации органам власти по развитию отдельных региональных городов и их сетей с учетом международного опыта. Данные рекомендации обоснованы с учетом необходимости модернизации социальной, административной, политической сфер городского управления. Показаны перспективные направления модернизации связанные с возможностью реформы системы взаимодействия муниципалитет – регион – государство. Обозначены практические меры по стимулированию сетевого эффекта городского развития, связанные с установлением режима эффективной трудовой миграции, постоянным повышением качества демографического и социального капитала городов региона.

Сформулированы практические предложения, направленные на расширение возможностей участия жителей региона в выработке стратегии городского развития на местном, региональном и федеральном уровнях. В ходе продолжения проекта данные смысловые блоки программы модернизации сети региональных урбанистических центров и оценка перспектив эффективного и социально приемлемого формата ее интеграции в сетевые структуры более высокого уровня (национального и мирового) будут переработаны в единый комплекс.

На основании полученных результатов могут быть разработаны рекомендации для федеральных и региональных органов власти, касающиеся повышения эффективности государственного управления в области регионального развития, программ модернизации городского (муниципального управления). Материалы исследования могут быть использованы для выработки долгосрочной стратегии развития региональных и субрегиональных городских центров как единой взаимосвязанной сети.

Промежуточные результаты выполнения проекта отражены в 5-ти научных публикациях, в том числе в 3-х публикациях в журналах из ВАКовского перечня. Участники проекта представили отдельные результаты своих исследований на 5-ти международных и всероссийских научных конференциях.

*Основные публикации по проекту*

1. Мартьянов В.С. *Стратегия городского развития в Арктическом регионе России* // ЭКО. 2013. №5. С. 125-137.
2. Мартьянов В.С. *Стратегия развития российских мегаполисов (на примере Екатеринбурга)* // Вестник Пермского университета. Серия: Политология. 2013. №1. С. 151-162.
3. Мартьянов В.С. *Трансформация факторов развития северных городов России: внутренние миграции и диверсификация ресурсов* // Дискурс-Пи: Науч. журнал. 2013. Выпуск 13. С. 66–73.
4. Мартьянов В.С. *Города в глобальном Модерне: противоречия развития и утопии постиндустриализма* // Современный город: социальность, культуры, жизнь людей: материалы XVII Международной научно-практической конференции Гуманитарного университета, 14-15 апреля 2014 года : доклады / редкол.: Л.Закс и др.: в 2-х т. – Екатеринбург: Гуманитарный университет, 2014. – Т.1. – 650 с. – С. 38-43.

5. Панкевич Н.В. Местное самоуправление в системе организации государственной власти: эволюционные альтернативы в глобальном мире // ПОЛИС. 2015.– 1,1 п.л. (в печати).

Проект РФФИ-«Урал» №13-06-96028

## ВЛИЯНИЕ ЭЭГ-БИОУПРАВЛЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЕРБАЛЬНОЙ РАБОЧЕЙ ПАМЯТИ

Павлов Ю.Г.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.  
E-mail: jury.pavlov@urfu.ru

*Цель проекта.* Выявить роль регуляторных составляющих РП в обеспечении ее эффективности, используя модель формирующего электрофизиологического эксперимента, основанного на применении БОС-тренинга, направленного на активизацию различных мозговых модулирующих систем.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта. Испытуемые.* В общей сложности в исследовании приняли участие 102 человека (70 женщин и 32 мужчины; возраст  $M=21.32$ ,  $SD=3.50$ ). Первоначальная выборка испытуемых участвовала в части исследования, направленной на изучение продуктивности их рабочей памяти. Далее для отработки процедуры тренинга из полной выборки случайным образом были отобраны 20 испытуемых (9 мужчин,  $M=20$ ,  $SD=0.92$ ). Данная подвыборка была разделена на контрольную и экспериментальную группы по 10 человек. Группы были сбалансированы по возрасту, тренируемому показателю (средняя мощность высокочастотного альфа ритма в отведениях O1 и O2) и успешности выполнения теста на рабочую память.

В исследовании участвовали студенты и сотрудники УрФУ, курсанты Уральского юридического института МВД. Испытуемые имели нормальное или скорректированное до нормального зрение; не имели психических или неврологических отклонений в анамнезе.

*Поведенческое исследование.* Для составления протокола предъявления стимулов использовалось ПО PsyTask. Модель эксперимента представлена в виде последовательности событий, объединенных в блоки (рис. 1).



Рис. 1. Примеры последовательностей стимулов в одной пробе

Модель предусматривала решение двух типов заданий, предполагающих различную степень нагрузки на регуляторные компоненты РП: испытуемый запоминал предъявленный набор букв либо в неизменном виде (инструкция «прямой порядок»), либо

в алфавитном порядке. В качестве меры успешности выполнения теста фиксировался процент правильных ответов.

*Электрофизиологическое исследование.* Для регистрации и записи биоэлектрической активности головного мозга применялся электроэнцефалограф «Мицар-ЭЭГ-ВП-24/8», ПО «WinEEG» и EEG Studio. Электроды располагались в 19 стандартных отведениях согласно системе «10-20». Регистрация и усиление электрической активности производилось с частотой опроса 250 Гц и полосой пропускания усилителей 0,5-70 Гц.

Перед началом поведенческого эксперимента на протяжении 3 минут производилась регистрация ЭЭГ в фоновом состоянии с закрытыми глазами, 1 минуты в состоянии с открытыми глазами, затем запись осуществлялась во время удержания стимула в рабочей памяти после инструкции (6 секунд в пределах каждой пробы) и в состоянии поддержания неспецифического внимания (3 секунды). Для оценки индивидуальных особенностей распределения ритмической активности головного мозга в состоянии спокойного бодрствования был применен расчет спектральной мощности ритмов ЭЭГ в тета-, альфа- и бета1- и бета2-диапазонах частот, а также индивидуальная частота альфа-ритма (IAF).

*Тренинг с биологической обратной связью.* Для проведения процедуры тренинга был использован прибор «Реакор» и специализированное программное обеспечение производства НПКФ «Медиком МТД» (г. Таганрог).

Тренинг проводился с участниками экспериментальной группы (10 чел.). В ходе тренинга участники эксперимента находились в положении сидя в состоянии спокойного бодрствования с закрытыми глазами. Каждому испытуемому перед первым сеансом были объяснены базовые принципы биологической обратной связи и процедура эксперимента. Затем давалась инструкция стараться сделать сигнал положительной обратной (приятная расслабляющая музыка) связи как можно чище, а его звучание повторялось как можно чаще; в то же время испытуемые должны были стараться снизить громкость сигнала отрицательной обратной связи (белый шум).

Каждый из участников тренинга прошел от 6 до 8 сеансов. Продолжительность каждого сеанса составляла приблизительно 26 минут и включала в себя 5 тренинговых этапов по 3 минуты каждый, а также исходный и итоговый фон той же продолжительности и периоды отдыха и инструктажа между этапами общей продолжительностью около 5 минут. Во время каждого из сеансов на этапе исходного фона формировался порог для контролируемого параметра. По завершении тренинга через 1-3 дня проводилось повторное обследование рабочей памяти. Участники контрольной группы проходили повторное тестирование параллельно с экспериментальной группой.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* По результатам прохождения тест на РП средняя успешность запоминания у испытуемых составила  $78,4 \pm 2,2\%$ . Для анализа влияния факторов ПОРЯДОК (2 уровня: прямой vs. алфавитный) и ОБЪЕМ (3 уровня: наборы из 5, 6 или 7 букв) был применен дисперсионный анализ с повторными измерениями (RM ANOVA). Было показано влияние факторов ОБЪЕМ и ПОРЯДОК, а также взаимодействие факторов ( $p < 0.0001$ ). Группы по продуктивности были сформированы как результат деления по медиане проранжированной по успешности запоминания выборки. Различия между представителями 2 групп по продуктивности также оказались статистически значимы ( $p < 0.00001$ ). Средняя успешность запоминания «низкопродуктивных» испытуемых составила  $70,9 \pm 1,4\%$ , а «высокопродуктивных»  $84,9 \pm 0,5\%$ .

Сравнение мощности ритмов ЭЭГ представителей двух групп продемонстрировало картину множественных различий в альфа2 и альфа3 диапазонах в различных отведениях и в среднем по всей поверхности коры для групп с различной степенью успешности решения задач на РП. Таким образом, сравнительный анализ электрической активности мозга испытуемых с различным уровнем продуктивности РП показал, что полученные

различия не имеют четко выраженной локализации и лежат в пределах классического альфа-диапазона (IAF-2 Гц – IAF+2 Гц).

В результате проведения тренинга с БОС было обнаружено отсутствие значимого взаимодействия факторов ВРЕМЯ (2 уровня: до и после тренинга) и ГРУППА (экспериментальная или контрольная) при оценке их влияния на показатели рабочей памяти. Таким образом, можно заключить, что данная разновидность тренинга не оказывает значимого влияния на продуктивность РП.

*Практическая значимость полученных результатов.* Новые экспериментальные данные, полученные в ходе исследования, дают ценную информацию о мозговых механизмах протекания процессов РП. Получены новые данные о половых различиях в протекании процессов рабочей памяти. Впервые применен подход, в котором был реализован принцип использования БОС-тренинга как исследовательского приема при изучении когнитивных процессов. Показано, что существуют различия в эффектах тренинга высокочастотного альфа-ритма (upper alpha) при закрытых и открытых глазах.

Полученные результаты дают ценную информацию для разработки протокола непосредственной стимуляции мозговых структур, ответственных за способность удерживать одновременно в сознании наибольшее количество информации и эффективно манипулировать ей. Разработка немедикаментозного метода воздействия на рабочую память и тесно взаимосвязанные с ней управляющие функции мозга может расширить спектр возможных средств для помощи детям с СДВГ и пожилым людям, страдающим от надвигающегося возрастного когнитивного дефицита.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Pavlov Y.G. Midline frontal theta in rest state predicts working memory performance // *Psychophysiology*. 2014. Т. 51. № S11. С. S37–S37.
2. Павлов Ю.Г., Туленина Н.В. Экспериментальная модель изучения функциональной организации рабочей памяти у лиц с различным уровнем ее продуктивности // *Шестая международная конференция по когнитивной науке: Тезисы докладов.* , 2014. С. 476–477.
3. Pavlov Y.G. Experimental model for research of functional organization of verbal working memory in adult humans with various level of performance // *Applied neuroscience and social well-being. Abstract book.* , 2013. С. 35–36.
4. Pavlov Y.G. The influence of alpha neurofeedback training on personality and emotion. // *Psychophysiology*. 2013. № 50(SI). p. 35.

Проект РФФИ – «Урал» № 13 – 06 – 96024

## **ИНСТИТУЦИОНАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗВИТИЯ ЭКОНОМИКИ ЗНАНИЙ НА РЕГИОНАЛЬНОМ УРОВНЕ**

Попов Е.В., Власов М.В., Паникарова С.В., Кац И.С.

*Институт экономики Уральского отделения РАН,  
620014, г. Екатеринбург, ул. Московская, 29.  
E-mail: epopov@mail.ru*

Цель работы – построение институциональной модели регионального развития экономики знаний.

Методология включает в себя институциональное моделирование развития экономики знаний на региональном уровне, важное актуальное направление исследований, позволяющее моделировать институциональные взаимодействия генерации

знаний экономическими системами с учетом цикла Деминга с целью обеспечения необходимого качества институтов экономической систем.

Разработан показатель количественной оценки эффективности конкурсного финансирования научных исследований научными организациями. Доказано наличие прямой пропорциональной зависимости доли опубликованных статей по результатам фундаментальных исследований от доли выигранного конкурсного финансирования по заданным программам исследований по всем видам конкурсного финансирования. Это свидетельствует о высокой значимости конкурсного финансирования для эффективного развития науки. получено, что чем выше значение коэффициента корреляция динамики финансирования и опубликованных работ в рамках выполнения проекта, тем выше индекс научной результативности.

Для численной оценки эффективности конкурсного финансирования научных исследований авторы предлагают ввести Индекс научной результативности ScRI (Science Result Index), показывающий изменение генерации новых знаний при изменении финансирования на одну денежную единицу.

При этом Индекс научной результативности может быть рассчитан по следующей формуле:

$$ScRI = dK/dF$$

где:

ScRI – Индекс научной результативности

dK – увеличение/уменьшение генерации новых знаний

dF – изменение финансирования научной деятельности.

Определена специфика институционального проектирования генерации знаний на уровне государственных предприятий.

На коммерческих предприятиях генерация оперативных знаний сопровождается определением самой проблемы. Осуществляется обработка и анализ информации, в частности, выявление причин возникновения проблемной ситуации, анализ предпочтений потребителей, рассмотрение бизнес-процессов и другие вопросы, требующие оперативных решений руководителя.

Переход к генерации структурных знаний происходит в том случае, если на этапе создания и воплощения оперативных знаний задача не решена. Здесь происходит в основном изменение трудовых ресурсов, что связано с усовершенствованием управленческой деятельности.

В том случае, если это не привело к решению проблемы, создаются функциональные знания, при этом происходит значительное изменение технологических процессов и материальных ресурсов.

Специфика процедуры принятия решения о создании новых знаний государственным предприятием заключается в необходимости выполнения госзаказа. Выполнение госзаказа, в свою очередь, представляет собой жизненный цикл изделия и является основой для создания инновационных институтов. Рассмотрим более подробно этапы генерации знаний на государственных предприятиях.

Этап генерации оперативных знаний сопровождается проведением маркетинговых исследований, моделированием, обработкой алгоритмов. Осуществляются научно-исследовательские работы, результатом которых является разработка технических заданий.

На этапе создания структурных знаний формируются системы схмотехнической разработки и программирования, производится конструкторско-технологическая подготовка производства. Осуществляются опытно-конструкторские работы, результатом которых является разработка программного обеспечения, конструкторской и технологической документации.

При создании функциональных знаний формируются производственные модули, линии и комплексы, системы настройки, контроля и испытания изделий. Как результат, изделия изготавливают, проводят испытания и сдают в эксплуатацию.

Отличительная черта государственных предприятий – необходимость обеспечения опережающих темпов развития институциональной среды генерации знаний, что обусловлено достаточно продолжительными сроками создания сложнейших образцов новой техники и директивными сроками их производства.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Институциональная среда коммерческого и государственного предприятия значительно различаются. Базовое отличие состоит в различных целях: у коммерческого предприятия основной целью является получение прибыли, у государственного предприятия – выполнение государственного заказа.

2. Вследствие высокой наукоемкости производства вопрос об организации институциональной среды генерации знаний на государственных предприятиях стоит особо остро.

3. Институциональная среда генерации знаний государственным предприятием остается мало изученной областью и требует предварительного анализа, а так же учета различных особенностей создаваемых знаний.

Теоретическая и практическая значимость проведенных исследований состоит в развитии и углублении теории и методологии институционального проектирования применительно к деятельности по генерации знаний государственными предприятиями. Результаты данного исследования могут быть использованы для построения схемы генерации знаний на государственных предприятиях.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Власов М.В. *Формирование стратегии развития организации на основе новых знаний // Экономический анализ: теория и практика. 2014. № 9.*
2. Попов Е.В., Власов М.В., Счастливец Е.В. *Конкурсное финансирование исследований // Экономический анализ: теория и практика. 2014. № 22. С. 2-8.*
3. Попов Е.В., Власов М.В., Шишкина А.Ю. *Приоритеты генерации знаний на государственных предприятиях // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. 2014. № 26. С. 2-11.*
4. Попов Е.В. *Институты: Трансакционная теория // Экономические системы. 2014. №1. С. 14-20.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-06-96033 p\_урал\_a

### **РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЦЕПОЧЕК ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТИ ПРОЦЕССОВ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ УРАЛА**

Романова О.А., Акбердина В.В., Душин А.В., Брянцева О.С.

*Институт экономики УрО РАН,  
620014, г. Екатеринбург, ул. Московская, 29  
E-mail: econ@uran.ru*

*Целью проекта является разработка и апробация методологии оценки влияния новых технологий на изменение цепочек добавленной стоимости процессов добычи и переработки минерального сырья на предприятиях Урала. **Фундаментальной задачей***

рамках исследуемой проблемы являлась проверка основных гипотез: 1) гипотеза о существенном влиянии технологического развития на изменение цепочек добавленной стоимости в процессе переработки минерального сырья; 2) гипотеза о структуре цепочек добавленной стоимости в процессе переработки минерального сырья; 3) гипотеза об управляемости процесса создания добавленной стоимости в процессе переработки минерального сырья, формулируемая в виде принципов институционального обеспечения рационального недропользования, построенного на знаниях и передовых информационных технологиях. Разработанная методология позволяет, с одной стороны, решить задачу по созданию новых высокотехнологичных материалов в металлургии и в других отраслях, а с другой стороны, наглядно продемонстрирует возможности создания высокотехнологических мест для целей неоиндустриализации Урала.

*В ходе исследований получены следующие результаты:*

1) разработаны основные положения методологии оценки влияния технологического развития на изменение цепочек добавленной стоимости в процессе переработки минерального сырья, включающей в себя:

а) алгоритм технологического Форсайта и перечень ключевых технологий переработки минерального сырья, в т.ч. и техногенного (проведен Форсайт технологий добычи и переработки минерального сырья, составлен перечень ключевых технологий, дана экспертная оценка их влияния на социально-экономическое положение Свердловской области);

б) методику оценки добавленной стоимости в процессе переработки сырья и влияния на нее новых технологий, а также определения управляющего звена в цепочке;

в) методику определения высокотехнологичного рабочего места в сфере переработки минерального сырья, в т.ч. и техногенного;

2) проведены расчеты по оценке влияния технологического развития на изменение цепочек добавленной стоимости в процессе переработки минерального сырья на основе сформированной базы данных (представлены тренды и прогнозы развития добывающего сектора и металлургического производства, оценка эффективности рабочих мест по цепочке добавленной стоимости);

3) разработаны концептуальные положения по институциональному обеспечению рационального недропользования, построенного на знаниях и передовых информационных технологиях.

4) разработаны концептуальные положения государственного регулирования воспроизводства минерально-сырьевой базы с позиции институционального подхода, основу которых формируют механизмы воздействия на институциональные риски; выявлен феномен существования институциональной ловушки воспроизводства минерально-сырьевой базы, возникшей в результате спонтанной трансформации институциональной среды недропользования;

5) разработан методологический подход к экономической оценке минеральных ресурсов, предполагающий многоуровневое выполнение оценочных процедур, обусловленное различиями объекта оценки, полнотой информации и целью ее осуществления;

6) развиты методические основы оценки экономической эффективности воспроизводства минерально-сырьевой базы как целостного процесса воссоздания социально-экономической формы минерально-сырьевой базы на макроэкономическом уровне.

Важным этапом при решении поставленных задач по проверке гипотез был отбор индикаторов как для оценки влияния технологического развития на изменение цепочек добавленной стоимости в процессе переработки минерального сырья, так и для оценки возможностей создания высокотехнологичных рабочих мест в данном секторе. Отдельной задачей является обоснование механизмов реализации регионального минерально-сырьевого потенциала в условиях неоиндустриализации, включая изменения в отрасли



недропользования в результате внедрения передовых технологических укладов и сфер постиндустриальной экономики в соответствии с новыми приоритетами социально-экономической, научно-технологической и кадровой политики Урала.

*Основные научные подходы:* воспроизводственный, неоклассический, институционально-эволюционный, трансакционных издержек, кластерный, сетевой, синергетический, саморегулирования, системы национальных счетов. Методы исследования: экспертные оценки, форсайт, методы системного и ситуационного анализа, приемы систематизации, обобщения, сопоставления, методы многомерной статистики и методы дифференциации.

Полученные результаты *внедрены* при разработке Программы создания и модернизации рабочих мест на территории Свердловской области на период до 2020 года.

Определение структуры цепочек добавленной стоимости в процессе переработки минерального сырья позволит выявить сектора, в которых возможно создание высокотехнологичных и высокопроизводительных рабочих мест, а также сектора, в которых объективно требуется система ликвидации неэффективных рабочих мест. Данные расчеты и обоснования *могут быть использованы при:*

- 1) обосновании прямого финансирования и мер косвенной государственной поддержки предприятиям горно-металлургического комплекса;
- 2) обосновании включения инвестиционных проектов предприятий горно-металлургического комплекса в государственные программы;
- 3) разработке региональной стратегии развития горно-металлургического комплекса Свердловской области.

*Основные публикации по проекту*

1. Романова О.А., Брянцева О.С., Позднякова Е.А. Ресурсный потенциал реиндустриализации старопромышленного региона. Екатеринбург: Институт экономики УрО РАН, 2013. – 256 с.
2. Романова О.А., Акбердина В.В. Методология и практика формирования высокотехнологичного сектора экономики и создания новых рабочих мест в индустриальном регионе. Экономика региона. – 2013. - № 3. – С. 152-161
3. Романова О.А., Бухвалов Н.Ю. Реиндустриализация как определяющая тенденция экономического развития промышленных территорий. Фундаментальные исследования, 2014, № 6 (ч.1), С. 151-155
4. Романова О.А. Естехина И. Стратегии развития интегрированной структуры на основе анализа портфеля реальных опционов. Журнал экономической теории. – 2014. – № 3.
5. Акбердина В.В., Брянцева О.С., Душин А.В. Формирование методологии оценки влияния технологического развития на изменение цепочек добавленной стоимости в процессе переработки минерального сырья. Вестник ЗабГУ. - 2014. - № 2. - С. 94-107.
6. Романова О.А. Инновационное развитие промышленного региона в контексте новой индустриализации. Материалы Третьей Международной научно-практической конференции «Шумпетеровские чтения», 22-23 ноября 2013 г., Пермь.
7. Akberdina V. Growth pole theory: determinants and trends in old-industrial regions. North-East Asia Academic Forum, Harbin, 1-4 of December, 2013.
8. Брянцева О.С. Систематизация методологических подходов к анализу цепочек добавленной стоимости. Труды Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы экономики, права, образования: история и современность», Каменск-Уральский, 6.11.2013 г.

9. *Брянцева О.С. Анализ цепочки создания стоимости в производстве цинка в РФ. Труды VI Всероссийской Зимней школы по институциональной экономике, Екатеринбург, 16-17 ноября 2013 г.*
10. *Душин А.В. Проблемы институционального обеспечения недропользования в России. Труды VI Всероссийской Зимней школы по институциональной экономике, Екатеринбург, 16-17 ноября 2013 г.*
11. *Акбердина В.В. Особенности анализа региональных отраслевых рынков на примере рынка металлургической продукции. Материалы Международного научно-практического форума «Инновации в современном мире: цели, приоритеты, решения», Екатеринбург, 22-25 апреля 2014. - С. 158-165.*
12. *Акбердина В.В. Управление инновациями в цепочках добавленной стоимости. Материалы МНПК «Региональное развитие: стратегии и человеческий капитал», Екатеринбург, 10-11 апреля 2014 г.*

Проект РФФИ-«Урал» № 13-06-96004

## ГЛОБАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕГИОНАЛЬНОЙ ИДЕНТИЧНОСТИ

Руденко В.Н., Киселев К.В., Мартьянов В.С., Назукина М.В.,  
Панкевич Н.В., Щербаков А.Ю.

*Институт философии и права Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 16  
E-mail: rudenkovn@yandex.ru*

Проект представляет собой комплексное исследование трансформации механизмов, потенциала и ресурсов идентичности российских регионов. Общей задачей проекта является анализ и разработка стратегических оснований региональной идентичности в глобальном мире. Задача решается путем поиска, анализа и оценки ресурсов региональной идентичности способствующих развитию Свердловской области, ее узнаваемости (символический капитал), продвижению интересов региона на межрегиональном, национальном и международном уровнях. Выработка и легитимация такой идентичности, формирование механизмов ее поддержания и трансляции вовне представляется одной из наиболее актуальных междисциплинарных задач обществоведов и гуманитариев Свердловской области.

Для решения поставленной задачи использованы разнообразные методы сбора и анализа данных по идентичности региона: анализ нормативных актов (в частности стратегий регионального развития, программ по развитию туристической базы территории, законов о региональной символике и т.д.), дискурсивный, семантический и метафорический анализ региональных СМИ, презентационных материалов, «визитных карточек» регионов. Для соотнесения с межрегиональным, национальным и глобальным контекстом выполнен сбор и анализ информации об историческом и социально-экономическом развитии ряда российских регионов. В проекте задействованы методы количественного социологического исследования, теоретического моделирования, кроссрегионального сравнительного анализа, метод case-study.

На промежуточном этапе исследований в 2014 году получены следующие важные результаты.

Выделены основные факторы, оказывающие влияние на формирование макрорегиональной идентичности российских регионов, определены акторы, влияющие на возникновение макрорегиональных идентичностей, а также определение и изменение их административных и символических границ. Проанализировано историческое

изменение символических границ территориальной идентичности на примере Уральского макрорегиона.

Обоснован важный вывод о том, что применительно к современной России наиболее актуальным является вопрос об иерархии идентичностей – соотношении различных уровней институционального типа идентичности (национальный, макрорегиональный, региональный, локальный). В настоящее время в российской практике имеют место случаи доминирования локальной идентичности над региональной (обычно преобладает идентичность городская, в частности, региональной столицы, например в Пермском крае, Архангельской и Ивановской областях и др.). Более того, социологические опросы по проблеме территориальной идентичности на постсоветском пространстве, показывают, что Россия остается страной с наиболее высоким показателем локальной идентичности из стран бывшего СССР.

В ходе исследований показано, что аккумуляция практического эффекта от использования региональных особенностей осуществляется за счет разработки различных региональных брендов, в том числе туристических, определения новых региональных символов и эмблем при праздновании юбилейных событий в региональной жизни. Используя конкурсные формы и привлекая зачастую внешних специалистов для разработки имиджевых выразителей региональной уникальности, региональные власти стараются усилить символический капитал региона, представив его в виде узнаваемых меток исключительности.

Исследованы разнообразные новации в практиках конструирования региональной идентичности в России. Определено, что базовой тенденцией политики идентичности становится инструментальный взгляд, возрастающая рационализация и стремление упорядочить и направить практики конструирования региональной особенности в нужное для управленческих целей русло; осознание идентичности как ресурса развития территории, в частности это находит проявление в повсеместном поиске региональных брендов и организации конкурсов на выработку новой региональной символики.

Проанализированы принципы позиционирования региональных особенностей, которое проявляется в участии в проектах, инициируемых внешними акторами (конкурсы – «Семь чудес России», «Россия 10», имиджевые мероприятия, в частности Олимпиада в Сочи и др.). В рамках подобного тренда выделяются две модели политики идентичности – традиционная и инновационная. Первая предполагает опору на закрепившиеся символические атрибуты региональной уникальности, вторая связана с поиском новых выразителей особенности, символов, современным искусством и арт-практиками.

Проведен комплексный анализ проблем становления и развития региональной идентичности в Свердловской области. Выделены основные тенденции и периоды развития системы региональных идентификаторов. Прослеживается корреляция процессов формирования региональной идентичности и политических процессов, связанных с противостоянием региональных и федеральных элит, различием региональных и федеральных интересов. Определено содержание сложившейся системы региональных идентификаторов Свердловской области. Показано, что особую роль в процессах становления региональной идентичности сыграл конкурентный дизайн политической системы Свердловской области, нормативно закрепленный в Уставе Свердловской области и иных региональных законах.

На материалах сводного анализа региональной символики утверждается положение, что элиты Свердловской области в своем позиционировании опираются не только на символы собственно региональной идентификации (например, местные топонимы, имеющие символическое значение: Свердловск, Екатеринбург, Ирбитская ярмарка и иные; или экономические идентификаторы: металлургия, танкостроение и т.д.), но и основные символы субрегионального значения. К таковым идентификаторам относится, прежде всего, принадлежность к Уралу, «уральскость». Обоснован тезис об усложнении и трансформации первоначального символического набора идентичности

Свердловской области, при этом сложность и разветвленность системы идентификаторов есть безусловное благо для развития региональной идентичности, ибо есть свидетельство и гарантия ее устойчивости.

Выдвинута и обоснована гипотеза о формировании в Свердловской области системы идентификаторов, способной к саморазвитию и не требующей сколько-нибудь значимого вмешательства региональной власти. С другой стороны, показано, что анализ идентификационной динамики Свердловской области позволяет сформулировать альтернативную пессимистическую гипотезу: Свердловская область и Екатеринбург имеют некоторый запас «идентификационной» прочности: производятся смыслы, совершенствуются практики. Екатеринбург и Свердловская область пока самостоятельно, без поддержки федеральной власти, но вопреки ее унифицирующему влиянию, отвечают на современные вызовы идентичности. Показано, что вскоре может сложиться ситуация, когда сопротивление естественного организма будет сломлено политическими методами, а от региональной идентичности останутся лишь воспоминания.

В результатах исследования показано, что создание и поддержка комплекса символов и брендов региональной идентичности является технологической задачей любых субнациональных регионов. Методами качественной социологии на материале Челябинской области апробированы выработанные участниками проекта подходы к рассмотрению особенностей развития региональной идентичности на современном этапе, проанализированы действия региональных элит по обеспечению собственной легитимности и по созданию символов и образов территории.

Полученные результаты вписаны в новейших контекст мировых исследований в данной области. Участники коллектива проекта имеют приоритет в России в разработке предметной области символической политики как эффективного механизма конструирования и продвижения региональной идентичности и территориального брендинга региона (К.В. Киселев, М.В. Назукина).

По итогам проведенных работ выработаны практические рекомендации органам власти по конструированию региональных идентификаторов, механизмам организации политики идентичности и символического брендинга на уровне региона. Материалы исследования могут быть использованы для выработки долгосрочной зонтичной стратегии регионального брендинга Среднего Урала. Практики сознательного конструирования региональной идентичности связаны с общемировой тенденцией: осознанием экономического эффекта, вытекающего из эффективного использования возможностей подобных инструментов. Сформулированы практические рекомендации, направленные на расширение возможностей участия жителей региона в выработке стратегии развития региональной идентичности. Процесс регионального брендинга неизбежно разделяет сообщество на тех, кто поддерживает общий курс на маркирование местной уникальности и тех, кто критикует (чаще визуальный выразитель и идею бренда). Это позволяет сделать рекомендательный вывод о повышении важности работы с региональным сообществом в целях, как выбора адекватного бренда, так и облегчения его институционализации. Гражданское участие и общественные обсуждения, связанные с разработкой стратегии региональной идентичности, могут быть направлены не только на выработку элементов комплексной региональной идентичности, но и на предотвращение непреднамеренных ошибок законодательной и исполнительной власти региона.

Промежуточные результаты выполнения проекта отражены в 7-ми научных публикациях в журналах, входящих в систему «Российский индекс цитирования» (РИНЦ), в том числе в 4-х публикациях в журналах ВАКовского перечня. Участники проекта выступили с результирующими докладами по различным аспектам проекта на 7-ми международных и всероссийских конференциях.

*Основные публикации по проекту*

1. Киселев К.В., Щербаков А.Ю. Региональная идентичность в социологическом измерении: челябинский случай // *Научный ежегодник Института философии и права УрО РАН*. 2013. Т. 13. № 4. – С. 107-118.
2. Киселев К.В. К вопросу об идентичности Свердловской области // *Научный журнал «Дискурс-Пи»*. 2014. Вып. 2-3. С. 206-210.
3. Мартыянов В.С. Контуры постнациональных идентичностей в глобальном Модерне // *Вопросы политологии и социологии*. 2012. №2. – С. 24-33.
4. Назукина М.В. Брендинг как часть политики идентичности: опыт российских регионов // *Вестник Пермского государственного университета. Серия «Политология»*. 2013. №4. – С.20-32.
5. Назукина М.В. Новые тенденции в политике идентичности на региональном уровне в России: акторы, специфика, тренды // *Научный ежегодник Института философии и права УрО РАН*. 2014. Т 14. № 3. – (в печати).
6. Щербаков А.Ю. Становление региональной идентичности Челябинской области: проблема периодизации // *Социум и власть*. 2014. №4. – С. 65-75.
7. Щербаков А.Ю. Символические границы макрорегиональной идентичности: Уральский случай // *Научный журнал «Дискурс-Пи»*. 2014. Вып. 2-3. С. 202-205.

Проект РФФИ-Урал 13-06-9623

**УРАЛЬСКИЙ ВНЕШНЕЭКОНОМИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС:  
ИСТОРИЧЕСКАЯ ПРЕЕМСТВЕННОСТЬ СТРАТЕГИЙ РАЗВИТИЯ**

Тимошенко В.П.

*Институт истории и археологии Уральского отделения РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 16.  
E-mail: vpt@k66.ru*

Исследование направлено на изучение комплекса проблем, связанных с ретроспективным анализом подходов центральных и местных органов власти к выбору внешнеэкономических стратегий и их реализации.

Цель - изучение процесса развития регионального внешнеэкономического комплекса в разных социально-экономических условиях, извлечение и оценка исторического опыта государственного регулирования этой сферы хозяйствования для постсоветского развития с точки зрения стратегических национальных интересов и современной социальной практики.

Задачи:

- выявление долговременных тенденций, масштабов и характера участия региона в мирохозяйственном процессе;
- изучение особенностей отраслевой и территориальной структуры внешнеэкономических связей региона, динамики и экономической эффективности;
- определение стратегических приоритетов внешнеэкономической деятельности с учетом исторического опыта

Исследования долговременных тенденций развития внешнеэкономического комплекса в широком историческом и геополитическом контексте дают возможность получить результаты, которые могут и должны стать отправной точкой при разработке прогнозных оценок и практических рекомендаций в рамках стратегического планирования внешнеэкономической деятельности на региональном и общегосударственном уровне.

Предлагаемый предметно-тематический ракурс исследования, в основе которого – эволюция моделей региональной политики в отношении внешнеэкономической деятельности, достаточно хорошо сопрягается с перспективами использования современных методологических подходов. Однако, учитывая сложную и достаточно специфичную траекторию развития регионального внешнеэкономического комплекса, существенные отклонения от общего хода, темпа и характера социально-исторических трансформаций, происходивших в России в целом, представляется оптимальным принять за основу исследования максимально широкую и гибкую в своих конкретно-исторических вариациях *модернизационную парадигму* исследования.

Преимущества использования данного методологического подхода заключаются, во-первых, в том, что модернизационная перспектива истории имеет свой четкий вектор прогрессивных изменений (переход от традиционного общества к современному, индустриальному). Во-вторых, данный подход в постановке вопроса об акторах модернизационного процесса удачно соединяет субъективный и объективный аспекты исторического действия, позволяет совместить проективный и реальный планы истории. Учитывая, что формирование и развитие регионального внешнеэкономического комплекса *происходило в XX веке при определяющем воздействии государства и, как правило, более или менее отчетливо формулировалось в терминах соответствующей региональной политики*, модернизационная схема анализа исторических процессов представляет этой особенности удачное соответствие. В-третьих, как определенная политическая проекция, модернизация не может быть сведена к жестким детерминистским подходам, ставящим в зависимость от одной сферы жизнедеятельности общества все остальные. Напротив, модернизационный подход допускает такие исторические ситуации, когда экономические факторы развития уступают первенство административно-политическим и социокультурным.

*Важнейшие результаты реализации проекта:*

- Выявлены как общие закономерности, так и региональные особенности внешнеэкономического комплекса Урала в сравнительной исторической перспективе.
- 1. Раскрыты региональные особенности участия Урала в реализации общегосударственных интересов в мирохозяйственном обмене.
- 2. Обозначены механизмы территориальной организации внешнеэкономической деятельности.
- 3. Определены организационно-управленческие принципы региональной внешнеэкономической политики.
- 4. Предложены меры по оптимизации реформы комплекса в среднесрочной перспективе.

Можно утверждать, что вариант «прагматического» регулирования внешнеэкономической деятельности в России и СССР в исторической ретроспективе несет в себе черты поучительного опыта для современной практики:

1. с точки зрения современных процессов крайне ценен опыт координации, взаимоувязывания вроде бы безнадежно противоречивых интересов участников мирохозяйственных связей;
2. для закрепления на мировом рынке отечественных производителей неизбежна передача части национальных прерогатив, искони считавшихся неотъемлимой принадлежностью суверенитета, в общую систему отношений между государствами-участниками торгово-экономических отношений;
3. разрушает догмы, отрицающие возможность и целесообразность сильных регулирующих механизмов во всемирном рыночном хозяйстве.

В мировом хозяйстве внешняя торговля и в прошлом и настоящем относится к одной из самых регулируемых областей хозяйственной жизни. Западные страны, постоянно декларируя свою приверженность нормам свободной торговли и действительно стремясь к либерализации международных хозяйственных отношений, на практике

придерживаются весьма взвешенного и прагматичного подхода к регулированию этих отношений, неизменно отдавая приоритет совершенно конкретным национальным хозяйственным задачам и интересам в тех случаях, когда они вступают в конфликт с идеалами экономического либерализма.

*Новизна, научно-техническая и практическая значимость* проведенных исследований состоит в расширении объема научных знаний в пределах изучения основополагающей для индустриального Урала сферы социально-экономического, институционально-политического развития; в углублении оценочных характеристик исследуемых проблем. Ретроспектива стратегий внешнеэкономической деятельности представляет собой поучительный предмет исследований региональной политики и практической её реализации, поскольку затрагивает огромное богатство мотиваций, идей, аргументов, рациональных соображений, связанных с выбором стратегических решений, на длительный период определяющих траекторию регионального развития. Речь идет о модернизационном потенциале региона. Стратегические идеи и возникавшие вокруг них дискуссии в недавнем прошлом представляют громадный интерес для современности. В таком предметно-тематическом ракурсе региональная внешнеэкономическая деятельность в научной литературе не представлена.

Научная новизна работы заключается в приоритетной постановке и решении задачи комплексного ретроспективного анализа развития регионального внешнеэкономического комплекса Урала. Впервые предпринята попытка концептуального осмысления условий, предпосылок и ограничителей реализации интересов регионального сообщества в процессе взаимодействия с мировым рынком.

Результаты исследований могут быть положены в основу выработки долговременной стратегии развития внешнеэкономической деятельности, как на региональном, так и на государственном уровне; они также позволят полнее выявить на перспективу потенциал межрегионального сотрудничества, возможности расширения его географии и перехода на качественно более высокую стадию создания и развития инновационных форм экономики. В этом отношении исследования представляют интерес для администраций наиболее экономически развитых российских регионов, обладающих значительным научно-технологическим потенциалом.

В учебном процессе в высшей школе результаты исследования могут быть использованы при чтении курсов по истории Урала. Научное использование результатов возможно при написании обобщающих трудов по истории Урала.

*Основные публикации по проекту*

1. Тимошенко В.П. Промышленная революция в России: пределы внешнеэкономического либерализма // Уральский исторический вестник. 2013. №1
2. Тимошенко В.П. Россия и мировой рынок: выбор стратегий развития в XX веке // Региональные аспекты цивилизационного развития российского общества в XX столетии: проблемы индустриализации и урбанизации. Материалы межрегиональной научной конференции. 6–7 июня 2013 года. Новосибирск: Параллель, 2013
3. Тимошенко В.П. Императивы внешнеэкономической политики России. Век XX // Известия Уральского государственного экономического университета. 2014. №1(51) С.84-91.
4. Тимошенко В.П. Конфронтация и сотрудничество (советский опыт международного сотрудничества в освоении Севера // Уральский исторический вестник. 2014. №2(43). С.115-124.
5. Тимошенко В.П. Карпов В.П. Западно-Сибирский нефтегазовый комплекс в орбите международных отношений: обретения и потери // Горные ведомости. 2014. №4(119). С.82-90.

6. Тимошенко В.П. Концессионный капитал в индустриализации Советского Урала: несостоявшийся источник накопления (в печати).
7. Тимошенко В.П. Советский опыт управления региональными внешнеэкономическими комплексами (в печати)

Проект РФФИ – «Урал» №13-06-96038 р\_Урал\_a

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНСТИТУЦИОНАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ МЕХАНИЗМОВ ЭФФЕКТИВНОГО  
ПАРТНЕРСТВА ГОСУДАРСТВА И БИЗНЕСА В СТЕЙКХОЛДЕРСКОЙ  
МОДЕЛИ КОРПОРАТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ:  
МИКРОЭКОНОМИЧЕСКИЙ И РЕГИОНАЛЬНЫЙ АСПЕКТ**

Ткаченко И.Н., Евсеева М.В., Пахальчак Г.Ю., Потапов А.В., Савченко Я.В.,  
Стариков Е.Н., Соколовская О.Е.

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет»  
620000, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62.

E-mail: Tkachenko@usue.ru

*Цель проекта.* Цель исследовательского проекта на весь период (2013-2015гг.) состоит в разработке концептуальных основ функционирования социально-экономических и управленческих механизмов эффективного взаимодействия государства и бизнеса на основе моделирования интересов участников государственно-частного партнерства в рамках стейкхолдерской модели корпоративного управления. На отчетный 2014 год основной упор в исследовании был сделан на выработку исследовательского, управленческого и прикладного инструментария, подходов и механизмов, позволяющих прояснить экономико-управленческое и организационное содержание отношений в государственно - частном партнерстве.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Методология и инструментально-методический аппарат исследования базируются на использовании широкого спектра методов научного познания: методов функционального, системного, структурного, факторного анализа, метода сравнений, группировок, логического, экспертного, социально-экономического анализа; прикладного применения технологий проектного и портфельного управления; методов статистической обработки информации, стоимостного управления, управления рисками. В проекте использованы подходы институциональной теории, синергетической теории, стейкхолдерской теории. Исследование базируется как на открытых источниках, так на данных эмпирических исследований участников проекта.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период:*

1. Выделены особенности развития регионально-промышленного комплекса Свердловской области, обоснована роль государственно-частного партнерства в реализации промышленной и экологической политики региона.
2. Разработана типология рисков государственно-частного партнерства, предложены основные принципы распределения рисков.
3. Разработаны алгоритмы распределения рисков в ГЧП-проектах и проведения мониторинга факторов возникновения рисков ГЧП.
4. Разработана концептуальная схема процедуры отбора проектов государственно-частного партнерства для реализации.
5. Выработан методический подход к оценке эффективности и инвестиционной привлекательности проектов ГЧП, основанный на поэтапном измерении эффекта и эффективности для муниципальных образований и региона в целом.



6. Определены составляющие синергетического эффекта от интеграции государства, бизнеса, общества в рамках проектов государственно-частного партнерства.

7. Разработана матрица выбора модели цепочки создания ценности для конкретных проектов ГЧП на основе использования на стадии инициации проектов инструментария институционально – стоимостного подхода.

8. Выработан организационно-методологический подход к управлению системой ГЧП на региональном уровне с использованием проектного и процессного методов.

9. Сформирован методический инструментарий стратегического мониторинга уровня развития государственно-частного партнерства в Свердловской области, основанный на выборе целевых наблюдаемых показателей.

*Практическая значимость полученных результатов.* Область применения результатов исследования лежит в сфере выстраивания цивилизованных отношений равноправного партнерства государства и бизнеса, что коррелирует с решением задачи социально-экономической трансформации и общественного потенциала гуманитарных и экономических наук (общероссийский и региональный аспект) в рамках Приоритетных направлений научных исследований для Свердловской области. Результаты промежуточного этапа проекта НИР и выработанные рекомендации могут быть представлены как пакет комплексных рекомендаций для органов законодательной и исполнительной власти Свердловской области по эффективному функционированию социально-экономических и управленческих механизмов государственно-частного партнерства, а также использованы другими участниками партнерства. Теоретические и методические разработки авторов исследовательского проекта могут найти отражение в конкретных научно-прикладных рекомендациях, которые могут быть представлены:

- *в деятельности законодательных органов власти, Законодательного Собрания Свердловской области,* в частности, в качестве законотворческой инициативы при доработке Закона Свердловской области «Об участии Свердловской области в государственно-частном партнерстве» от 23.05.2011 №28-ОЗ, приведении его в соответствие с Федеральным Законом о государственно-частном партнерстве (который в настоящее время существует в виде проекта); взаимоувязке с другими нормативно-законодательными актами на территории субъекта Федерации – Свердловская область;

- *в деятельности исполнительных органов власти Свердловской области* по эффективному функционированию социально-экономических и управленческих механизмов государственно-частного партнерства.

Рекомендации, представленные в рамках данного проекта могут быть использованы при актуализации Стратегии социально-экономического развития Свердловской области на период до 2030 года, плана мероприятий по её реализации, а также Инвестиционной стратегии до 2030 года, определении долгосрочных целей и задач развития региона, механизмов их достижения.

Разработки и рекомендации, выработанные участниками проекта НИР, могут быть использованы исполнительными органами государственной власти Свердловской области, муниципальными образованиями, расположенными на территории Свердловской области, в целях реализации областных целевых программ, таких как: «Повышение инвестиционной привлекательности Свердловской области» на 2011 - 2015 годы (от 11.10.2010 № 1482-ПП); «Развитие субъектов малого и среднего предпринимательства в Свердловской области на 2011 - 2015 годы» (от 11.10.2010 № 1483-ПП); «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии и инноваций в Свердловской области на 2011 - 2015 годы» (от 11.10.2010 № 1485-ПП); «Развитие жилищного комплекса в Свердловской области на 2011 - 2015 годы» (от 11.10.2010 № 1487-ПП), и других. Рекомендации также могут быть использованы в целях совершенствования программно-целевого метода бюджетного планирования, государственных программ Свердловской области. Предложения по развитию государственно-частного партнерства в экологической сфере

могут быть использованы Министерством природных ресурсов и экологии Свердловской области для разработки плана мероприятий по реализации Стратегии по обращению с отходами производства в Свердловской области до 2030 года.

- *в деятельности бизнес-организаций как участника партнерства ГЧП:* Рекомендации могут быть полезны для инвесторов в лице корпораций и предприятий, которые вкладывают собственные средства на реализацию инвестиционных проектов, на каждый рубль, предоставленный в виде государственной поддержки или бюджетных инвестиций в рамках софинансирования проектов ГЧП.

- *Для государственных органов и бизнес-организаций:* предложенный в НИР исследовательский инструментарий управления взаимодействием государства и бизнеса, может быть использован менеджментом бизнес-организаций и руководителями государственных органов власти как ключевых участников ГЧП для повышения обоснованности выбора проектов партнерства.

- *в научных исследованиях,* проводимых в академических институтах РАН и в Уральском государственном экономическом университете по проблемам взаимодействия государства и бизнеса, государственно-частного партнерства;

- *в учебном процессе* подготовки специалистов экономических и управленческих профилей в Уральском государственном экономическом университете и в ряде вузов г. Екатеринбурга при разработке и чтении учебных курсов «Государственно-частное партнерство» и «Управление проектами государственно-частного партнерства», а также в системе бизнес-образования и в системе повышения квалификации государственных служащих.

#### *Основные публикации по проекту*

1. *Ткаченко И.Н., Евсеева М.В. Стейкхолдерская модель корпоративного управления в проектах государственно-частного партнерства // «Управленческие науки». Научно-практический журнал №1(10) 2014г с.26-33, Москва, изд-во Финансового университета при Правительстве РФ (РИНЦ).*
2. *Ткаченко И.Н. Использование методологии корпоративного управления для анализа стейкхолдеров в проектах государственно-частного партнерства // Сборник докладов научной конференции "Управленческие науки в современной России", к 95-летию Финансового университета при Правительстве Российской Федерации, Москва, т.1, 2014, с.40-44 (РИНЦ).*
3. *Раменская Л.А. Методический инструментарий управления портфелем проектов государственно-частного партнерства // «Известия Уральского государственного экономического университета». – 2014. – № 4 (54), с. 79-87 (статья в журнале из списка ВАК).*
4. *Ткаченко И.Н., Савченко Я.В., Евсеева М.В. Методология отбора и оценки эффективности проектов государственно-частного партнерства с учетом интересов стейкхолдеров // «Дискуссия» №8 (49). 2014, с.81 – 90 (статья в журнале из списка ВАК).*
5. *Пахальчак Г.Ю. Роль партнерства государства и бизнеса в экономическом регулировании приоритетных экологических проблем // «Дискуссия» №8 (49). 2014, с. 74- 81 (статья в журнале из списка ВАК).*
6. *Савченко Я.В., Евсеева М.В. Особенности управления государственно-частным партнерством на региональном уровне с использованием проектного и процессного подходов // «Управленец» № 6 (52), 2014 (статья в журнале из списка ВАК).*
7. *Стариков Е.Н. Промышленная политика Свердловской области: особенности современного этапа // Региональная экономика: теория и практика», октябрь, 2014 (статья в журнале из списка ВАК).*

8. Евсеева М.В. Актуальность проектного менеджмента при реализации инвестиционных проектов в Свердловской области // Сборник трудов «Устойчивое будущее России: креативная модель возможна?», Материалы 12-го Всероссийского молодежного форума, Екатеринбург, Апрель, 2014, УрАГС, ч.2, с. 240-244 (РИНЦ).
9. Евсеева М.В. Особенности управления проектами государственно-частного партнерства // Глава в учебном пособии «Управление проектами», Екатеринбург, издательство УрГЭУ, 2014, 110с. (РИНЦ).
10. Ткаченко И.Н. Оценка возможностей создания синергетического эффекта в системе государственно-частного партнерства // Сборник трудов «Государственно-частное партнерство в России: теория, законодательство, практика», СПб, изд-во Политехн. Ун-та, 2014.
11. Евсеева М.В. Система факторов развития государственно-частного партнерства в регионе // Сборник трудов «Государственно-частное партнерство в России: теория, законодательство, практика», СПб, изд-во Политехн. Ун-та, 2014.
12. Потапов А.В. Обоснование возможности использования институционально-стоимостного подхода и формирования цепочки создания стоимости (ценности) на предпроектной стадии проекта ГЧП // Сборник трудов «Государственно-частное партнерство в России: теория, законодательство, практика», СПб, изд-во Политехн. Ун-та, 2014.
13. Савченко Я.В. Исследование информационной прозрачности в сфере государственно-частного партнерства в регионах // Сборник трудов «Государственно-частное партнерство в России: теория, законодательство, практика», СПб, изд-во Политехн. Ун-та, 2014.
14. Соколовская О.Е. К вопросу о разработке типологии рисков государственно-частного партнерства // Сборник трудов «Государственно-частное партнерство в России: теория, законодательство, практика», СПб, изд-во Политехн. Ун-та, 2014.
15. Коллективная монография «Исследование институциональных особенностей формирования и развития механизма государственно-частного партнерства» (на примере промышленного комплекса Свердловской области), коллектив авторов, научный редактор И.Н. Ткаченко, Екатеринбург, изд-во Урал. гос. экон. ун-та, 2014 – 202 с. (РИНЦ).

**Раздел**  
**«ИНФОКОММУНИКАЦИОННЫЕ**  
**ТЕХНОЛОГИИ**  
**И**  
**ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ**  
**СИСТЕМЫ»**

Проект РФФИ – «Урал» № 13-07-96006

## РАЗРАБОТКА КОНЦЕПЦИИ РАЗВИТИЯ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНОГО ЦЕНТРА ИММ УРО РАН

Гольдштейн М.Л., Созыкин А.В., Ермаков Г.Д., Черноскутов М.А., Усталов Д.А.

Институт математики и механики им. Н.Н. Красовского  
Уральского отделения РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 16.  
E-mail: mlg@imm.uran.ru

*Цель проекта:* Формирование актуальной основы концепции развития современного суперкомпьютерного центра (СКЦ) на основе инструментария и методологии системно-интеграционного подхода (СИП), современных ИТ и ИС. В качестве основных составляющих концепции развития СКЦ взяты (см. результаты предыдущего года):

1. Системно-интеграционный подход как стратегическая основа концепции развития СКЦ.
2. Пятиуровневая технология как основа деятельности по обеспечению жизненного цикла (ЖЦ) СКЦ.
3. Триада «модификация/инжиниринг-моделирование-анализ» как средство развития СКЦ.
4. Параллельные вычислительные технологии, многопроцессорные вычислительные системы, телекоммуникационная транспортная система распределённого сервиса, концепция конвергенции вычислительных, информационных и коммуникационных мощностей как техническая основа современного СКЦ.

Чтобы корректно применить СИП к формированию концепции развития СКЦ необходимо в соответствии с современными знаниями, технологиями и веяниями актуализировать методологию (МСИП) и инструментарий (ИСИП) для решения проблематики обеспечения ЖЦ СКЦ.

В рамках работ 2014 г. была поставлена задача – актуализировать состав моделей методологии (МСИП) и инструментария (ИСИП) СИП на проблематику, связанную с развитием СКЦ.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта:* системно-интеграционный подход как процесс по разрешению реальных проблемных ситуаций (ПС) на основе реализации жизненного цикла трех подсистем: - сообщества подготовленных и оснащенных лиц, принимающих решения; - репозитария знаний о ПС; - диалоговой подсистемы. Направленность этого процесса – снижение неопределенностей и нечёткостей всех видов и системно-профильное разрешение ПС, связанных с переводом СКЦ в новое качество. Триада «инжиниринг – моделирование – анализ» как средство развития СКЦ. Методологический треугольник «объект-модель объекта-свойства объекта» пристыковывается к реально существующей паре «предметная деятельность – СКЦ».

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период:* Системно-интеграционный подход, на наш взгляд, это именно тот инструмент, который позволяет обеспечивать (без стратегических просчетов и тактических ошибок) динамичное развитие СКЦ и всей ИТ инфраструктуры УрО РАН. Техническая задача - актуализация МСИП и ИСИП на проблематику связанную с развитием СКЦ. Напомним состав МСИП и ИСИП:

$$\text{МСИП} = \langle \{ \text{СВД}_i \}, \{ \text{ПРЦ}_j \}, \{ \text{ДСИ}_k \}, \{ \text{ПСИ}_l \}, \{ \text{СИМ}_m \}, \{ \text{МСИ}_n \}; R1 \rangle,$$

где  $\{ \text{СВД}_i \}$ -совокупность типов и видов деятельности;  $\{ \text{ПРЦ}_j \}$ -совокупность системно-информационных принципов;  $\{ \text{ДСИ}_k \}$ -совокупность типов и видов диалогов по

разрешению ситуации на объекте;  $\{ПСИ_l\}$ -совокупность подсказок от системно-информациологического подхода;  $\{СИМ_m\}$ -совокупность системно-информационных методологий;  $\{МСИ_n\}$ -совокупность методов системной интеграции;

$$ИСИП = \langle \{СРМ\}_l, \{СРП\}_j, \{СРР\}_k, \{СПЛ\}_l, \{СРУ\}_m, \{ССП\}_n, \{СПП\}_p; R2 \rangle$$

где  $\{СРМ\}_l$  – совокупность средств моделирования;  $\{СРП\}_j$  – совокупность средств проектирования;  $\{СРР\}_k$  -совокупность средств реализации;  $\{СПЛ\}_l$  – совокупность средств планирования;  $\{СРУ\}_m$ -совокупность средств управления, в т.ч. знаниями;  $\{ССП\}_n$  – совокупность средств ситуационной поддержки;  $\{СПП\}_p$  – совокупность рыночных программных продуктов;  $R1, R2$ -матрицы связи.

В рамках работ 2014г. нами дополнена и детализирована модификационная модель (М) развития информационной системы на базе СКЦ. Ранее она была сведена к совокупности подсистем (подпространств):

$$M = \langle M1, M2, M3, M4, M5; R \rangle,$$

где подсистемы:  $M1$  – управления;  $M2$  – информационного сопровождения;  $M3$  – интеллектуального сопровождения;  $M4$  – технологическая;  $M5$  – образовательная;  $R$  – матрица связи между подпространствами,

$$M1 = \langle M11, M12; R1 \rangle,$$

где блоки:  $M11$  – управления;  $M12$  – планирования,

$$M2 = \langle M21, M22, M23; R2 \rangle,$$

где блоки:  $M21$  – сбора информации;  $M22$  – структуризация контента по информационным секторам;  $M23$  – формирование целевого предметно-ориентированного контента;

$$M3 = \langle M31, M32, M33; R3 \rangle,$$

где блоки:  $M31$  – организации систем, основанных на знаниях;  $M32$  – репозитария проблемных ситуаций;  $M33$  – диалога “эксперт – лицо, принимающее решение – тезаурусная система знаний – разработчик”;

$$M4 = \langle M41, M42, M43; R4 \rangle,$$

где блоки:  $M41$  – моделирования;  $M42$  – проектирования;  $M43$  – обеспечения ЖЦ,

$$M5 = \langle M51, M52, M53, M54; R5 \rangle,$$

где модели:  $M51$  – контингента обучаемых;  $M52$  – предмета обучения;  $M53$  – технологии обучения;  $M54$  – технической базы.  $R1 \div R5$  – матрицы связи.

Детально рассмотрен состав подпространств и предложена методика поиска решений внутри независимых подпространств путем последовательного продвижения от одного уровня разрешения ПС (подпространства решений) к другому. На каждом уровне выделяем подмножество “эффективных” вариантов, которые анализируем на последующем (более детальном) уровне описания альтернатив. Понижение размерности задачи (разрешение ПС) в этой схеме происходит за счет последовательной отбраковки неэффективных вариантов на разных уровнях иерархии, вследствие чего на самом детальном уровне остается относительно небольшое число альтернатив. Для ситуаций невысокой сложности пригодны методы отбраковки, основанные на теории принятия решений, а при нарастании сложности - диалоги ЛПР с объектом, разработчиком, экспертом, системным подсказчиком. Технология диалогов включает:

1.Оценку фактического состояния объекта, а также связанного с этим перечня задач и исходных материалов, их структуризацию, достаточность, полноту, релевантность и вероятность успешного исхода к разрешению ПС. ЛПР судит о текущем состоянии объекта произвольным образом, например, по ситуационной диаграмме для набора основных групп характеристик функциональность, сложность, надежность, стоимость.

2.Рассмотрение проблемы на трех уровнях: макро, мезо и микро. Макро – уровень включает: объект, пользователя, разработчика, эксперта и интеллектуального компьютерного подсказчика. Мезо – уровень, как детализация системы знаний, отражает

память состояний объекта, например, в виде ситуационной диаграммы; базы данных, базы знаний и системный монитор.

3. Оценку качества диалога. Накопление знаний, умений и навыков в ходе диалогов способствует разрешению ПС, но не приводит к нему автоматически; требуется обеспечить жизненный цикл тезаурусной системы знаний (ТСЗ).

Рассмотрена ТСЗ. Исходные материалы для наполнения ТСЗ с целью разрешения ПС представлены в виде совокупности подпространств:

$$P = \langle \{P1i\}, \{P2j\}, \{P3k\}, \{P4l\}, \{P5m\}, \{P6n\}, \{P7p\}, P8r \rangle; R6,$$

где  $\{P1i\}$  – набор основных характеристик (НХ); совокупность средств:  $\{P2j\}$  – формирования данных;  $\{P3k\}$  – вычислительных;  $\{P4l\}$  – информационно-технических;  $\{P5m\}$  – коллективного теледоступа к вычислительным и информационным ресурсам;  $\{P6n\}$  – инженерных;  $\{P7p\}$  – сервис-среды;  $\{P8r\}$  – ресурсов (материальных, энергетических, людских, финансовых, временных, информационных);  $R6$  – матрица связи между подпространствами.

*Теоретические результаты:*

– выполнена техническая задача – актуализирован состав методологии и инструментария системно-интеграционного подхода на проблематику, связанную с развитием СКЦ.

– дополнена и детализирована модификационная модель развития информационной системы на базе СКЦ.

– предложена технология ведения диалогов ЛПР с объектом, разработчиком, экспертом, системным подсказчиком, с целью принятия решений при нарастании сложности проблемной ситуации.

– рассмотрена технология формирования ЖЦ тезаурусной системы знаний и отмечено, что следует проводить ее по всем этапам (создание, функционирование, поддержка функционирования, развитие, замена), т.к. компьютерная область знаний является динамичной, быстро развиваемой, и полезность от использования тезаурусной системы знаний напрямую зависит от её актуализации.

– предложена методика определения рационального пути поиска частных решений в поиске пространств решений путем определения порядка подпространств.

– детализирована модель подсистемы образовательного обеспечения, входящая составной частью в модификационную модель развития информационной системы на базе СКЦ.

*Практическая значимость полученных результатов.* Практические результаты: суперкомпьютер “УРАН” (главный вычислительный ресурс СКЦ) продолжает развиваться и по-прежнему остается в десятке лидеров наиболее мощных компьютеров СНГ. Ресурсы СКЦ внедрены в научно-практическую деятельность ученых и специалистов УрО РАН, вузов и промышленных предприятий Свердловской области. Обеспечена круглосуточная вычислительная поддержка фундаментальных и прикладных научных и практических исследований институтов УрО РАН, вузов и промышленных предприятий г. Екатеринбурга, г. Перми, Свердловской области.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Суперкомпьютерный центр Института математики и механики УрО РАН / М.Л. Гольдштейн, А.В. Созыкин // Вестник ПНЦ. 2014. №1. – С. 42-48.
2. Концепция развития суперкомпьютерного центра УрО РАН / М.Л. Гольдштейн, Д.Г. Ермаков, Д.А. Усталов, М.А. Чернокутов // Научное обозрение. 2014. № 9. – С. 428-434.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-07-96005 p\_урал\_a

## **РАЗРАБОТКА КОНЦЕПЦИИ И ДЕЙСТВУЮЩЕГО ПРОТОТИПА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОВКИ НА ПРЕССАХ**

Коновалов А.В., Арзамасцев С.В., Канюков С.И.,  
Муйземнек О.Ю., Халевицкий Ю.В.

*Институт машиноведения Уральского отделения РАН  
620046, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.  
E-mail: avk@imach.uran.ru*

*Цель проекта.* Фундаментальной задачей проекта является разработка концепции построения интеллектуальной системы автоматизированного проектирования технологических процессов (САПР ТП) ковки поковок на прессах.

Для создания и реализации концепции построения интеллектуальной САПР ТП ковки поковок на прессах разработать и формализовать в виде алгоритмов и программ стратегию управления процессом проектирования технологии ковки на прессах на основе теории нечетких множеств, приближенных рассуждений и нечеткого управления, которая:

- обеспечит получение множества альтернативных решений даже при "незначительных" нарушениях технологических ограничений;
- позволит выбирать из множества альтернативных решений наиболее приемлемое.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Проектирование технологического процесса ковки на прессах с помощью САПР в автоматическом режиме (проектирование по генерирующей схеме) осуществляется в условиях неопределенности границ технологических ограничений на параметры проектирования. Неопределенность границ обусловлена недостаточной формализацией предметной области, в следствие чего решения, касающиеся процесса проектирования, не только различны на разных предприятиях, но и в рамках одного предприятия зачастую не однозначны и даже противоречивы.

Задача автоматизации проектирования технологии ковки на прессах в условиях неопределенности при принятии решений решается путем повышения интеллектуальности системы за счет применения современных подходов искусственного интеллекта на основе аппарата теории нечетких множеств и приближенных рассуждений, теории нечеткого управления.

Разработан и реализован в виде алгоритмов и программ новый подход к созданию САПР технологических процессов ковки валов на прессах в условиях неопределенности, заключающийся в том, что при проектировании технологического процесса ковки валов на прессах по генерирующей схеме перебираются все слитки, входящие в номенклатуру предприятия, и для каждого подходящего по весу слитка проектируется технологический процесс. Результатом проектирования технологического процесса, таким образом, является конечное множество альтернативных решений, которое в свою очередь состоит из двух конечных не пересекающихся подмножеств корректных (без нарушений) и некорректных (с допустимыми нарушениями) решений соответственно.

Каждое некорректное решение из подмножества некорректных решений характеризуется конечным набором параметров проектирования, значения которых вышли за границы технологических ограничений, но не вышли за пределы допустимых нарушений технологических ограничений. Решена задача определения границ технологических ограничений и пределов допустимых нарушений этих границ, а также разработана методика расчета значения критерия оценки качества спроектированного технологического процесса. Новизна заключается в том, что неопределенность границ



технологических ограничений формализована с помощью аппарата теории нечетких множеств и нечетких рассуждений, введены и наполнены физическим смыслом понятия функции принадлежности и критерия качества спроектированного технологического процесса.

Процесс формирования пространства альтернативных решений завершается выбором из этого пространства единственного решения. Решение каждой задачи проектирования технологического процесса заканчивается определением значений технологических параметров процессаковки. Значению каждого технологического параметра соответствует определенное значение трапецеидальной функции принадлежности. Введение в систему понятия функции принадлежности позволило получить количественную оценку качества спроектированного технологического процесса.

Разработаны: стратегия выбора подходящего решения в пространстве альтернативных решений, построенная на основе теории нечетких множеств, приближенных рассуждений и нечеткого управления и формализованная с использованием аппарата математической логики; а также алгоритмы и программы расчета критериев оценки качества альтернативных решений и выбора наиболее подходящего решения.

Система автоматизированного проектирования технологических процессовковки валов на прессах предусматривает возможность внесения пользователями корректировок в результаты проектирования, полученные в автоматическом режиме. При этом результаты проектирования представляют собой набор технологических параметров, отраженных в карте технологического процессаковки, и корректировка любого из них, как правило, требует повторного перепроектирования всего технологического процесса с учетом внесенных ранее корректировок. В этом смысле речь идет об управлении пользователем процессом проектирования, вносимые корректировки можно считать управляющими воздействиями, а карту технологического процессаковки – объектом управления.

Каждое управляющее воздействие подвергается проверке блоком принятия решений на корректность в двух аспектах. Во-первых, проводится проверка на синтаксис, когда воздействие представляет собой значение, набранное пользователем, а не выбранное из предложенного системой списка. Во-вторых, каждое воздействие проверяется на попадание в соответствующий ему доверительный интервал своих значений, который отражается в выпадающем меню. Если любое оказанное воздействие в результате проверки признается некорректным, то оно отвергается. В противном случае информация о воздействии передается в блок реализации решений, который осуществляет перепроектирование технологического процесса с учетом всех оказанных на данный момент воздействий.

Разработаны алгоритмы и программы обработки управляющих воздействий пользователя на всю совокупность корректируемых параметров, определяемых в процессе проектирования. Построена система классификации множества возможных воздействий и определена значимость каждого. Формализована и реализована в программном виде концепция согласованного поведения системы и управляющих воздействий пользователя.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* В результате исследования разработаны алгоритмы проектирования технологииковки валов на прессах, позволяющие сформировать множество альтернативных решений даже при "незначительных" нарушениях технологических ограничений; стратегия выбора подходящего решения в пространстве альтернативных решений, алгоритмы расчета критериев оценки качества альтернативных решений и выбора наиболее подходящего решения; концепции согласованного поведения управляющих воздействий пользователя в режиме его активного диалога с ЭВМ и реакции системы на эти воздействия; алгоритмы обработки управляющих воздействий пользователя на корректируемые параметры.

*Практическая значимость полученных результатов.* Результаты работы можно использовать для создания интеллектуальных САПР ТПковки различных типов поковок на прессах на базе прототипа интеллектуальной системы дляковки поковок валов, который будет получен по окончанию проекта. Эти системы можно внедрять на машиностроительных предприятиях Свердловской области и Российской Федерации, имеющих кузнечнопрессовые цехи.

*Основные публикации по проекту*

1. Канюков С.И., Коновалов А.В. *Корректировка решений САПР технологических процессовковки с использованием аппарата теории нечетких множеств // Программные продукты и системы. 2014. № 2. С. 176 – 181.*
2. Канюков С.И., Коновалов А.В. *Концепция управления процессом проектирования в САПР ТПковки // Программные продукты и системы. 2014. № 3. С. 126-131.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-07-96002

## **ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ГЛОНАСС В ХОЗЯЙСТВЕННУЮ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

Корнилов И.Н., Ергашев Н.В.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента РФ Б.Н. Ельцина»,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.  
E-mail: ilya238@rambler.ru*

*Цель проекта* – повышение точности навигационного обеспечения потребителей в системах спутниковой навигации ГЛОНАСС/GPS на территории Свердловской области путём внедрения технологии дифференциальных измерений.

В настоящее время массово доступные приёмники потребителя глобальных навигационных спутниковых систем (ГНСС) позволяют получить координаты потребителя с погрешностью 5...10 метров. Такой точности недостаточно для многих хозяйственных применений спутниковой навигации.

Обеспечить точными координатными определениями потребителей ГНСС можно создав локальную дифференциальную систему. В России существует несколько десятков подобных систем, охватывающих месторождения, бассейны рек, участки железных дорог, мосты. Но подавляющее большинство этих систем является ведомственными и поэтому доступны ограниченному числу людей, а также такие системы используют дорогостоящую зарубежную аппаратуру и программное обеспечение.

На территории города Екатеринбурга создаётся пилотный проект локальной дифференциальной подсистемы (ЛДПС) на базе отечественной навигационной аппаратуры производства Российского института радионавигации и времени (РИРВ) г. Санкт-Петербург. Эта система создаётся на базе Уральского Федерального Университета (УрФУ) совместно с местным оператором сотовой связи «Мотив». Преимуществом создаваемой системы является её доступность для населения.

На территории УрФУ установлена геодезическая контрольно-корректирующая станция (ККС) производства РИРВ. Антенна ККС установлена на крыше здания. Структура создаваемой ЛДПС показана на рис. 1.

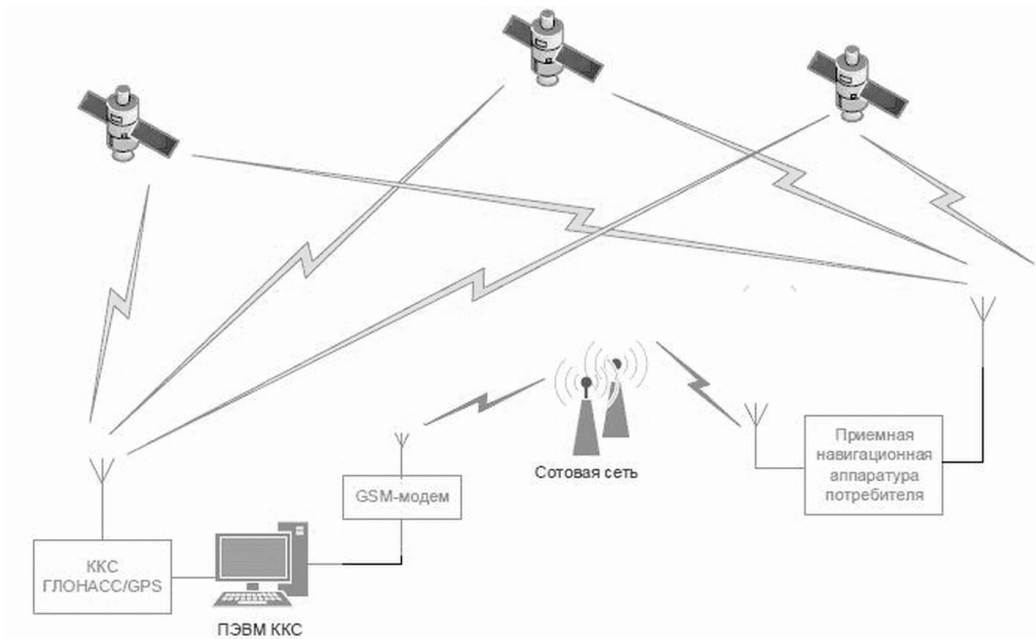


Рис. 1. Структура создаваемой ЛДПС

Осуществлены работы по настройке и точной координатной привязке антенны ККС. Для осуществления координатной привязки станция в течение 12 часов принимала сигналы диапазонов L1 и L2 от навигационных спутников ГЛОНАСС и GPS. Было получено несколько точек координатных измерений. Накопленные координатные определения в виде файлов с расширением \*.prj станция передавала на персональный компьютер (ПК). На ПК при помощи файлового менеджера ККС осуществлялось преобразование файлов измерений \*.prj в формат BL DS/Leica. После чего в программе BL-GEO for Windows осуществлялся импорт файлов из BL DS/Leica формата. Далее в режиме постобработки данных программой BL-GEO осуществлялось определение точных координат фазового центра антенны ККС. Полученные координаты фазового центра антенны в системе WGS-84 в формате XYZ:  $X = 1714023,7056$  м,  $Y = 3048156,1566$  м,  $Z = 5316452,9981$  м, и пересчитаны в формат BLN:  $B = 56^{\circ}50'26.2402''$ ,  $L = 60^{\circ}39'01.0883''$ ,  $H = 286.5327$  м. Вычисленные таким образом координаты введены в ККС в качестве шаблона.

После точной привязки ККС включается в дифференциальном режиме. При этом станция формирует корректирующую информацию (КИ), предназначенную для потребителей, находящихся в зоне 30 км от станции. Информация с ККС собирается в центре управления оператора сотовой связи. Потребитель по запросу, который он посылает в центр управления, получает КИ из этого центра по каналу GSM. С учётом КИ точность определения местоположения стандартной аппаратурой потребителя повышается до нескольких дециметров.

В создаваемой системе оператор сотовой связи может доставлять КИ до каждого абонента сети, желающего иметь услугу точного позиционирования. Абонент сотовой сети, желающий иметь такую услугу, должен иметь навигационный приёмник (НП) и специальный модем, позволяющий посылать в сеть запросы на приём КИ и принимать КИ в предусмотренном формате (рис. 2). Специальный модем, должен состоять из GSM модема и микроконтроллера. Задачами микроконтроллера (МК) являются управление GSM модемом и формирование запросов на приём КИ.

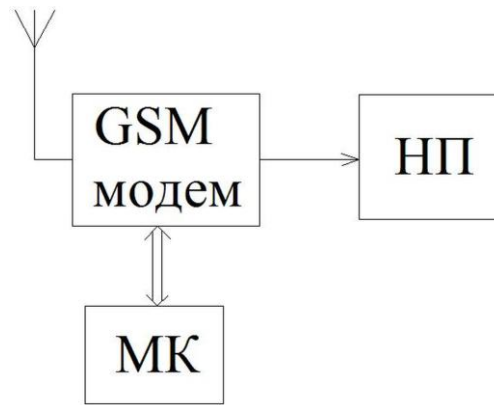


Рис. 2

В результате были получены следующие результаты:

1. Разработан проект ЛДПС на базе ККС отечественного производства и сотовой сети «Мотив».

2. Для реализации ЛДПС заключён договор между Уральским федеральным университетом и оператором сети «Мотив». По этому договору ЛДПС создаётся на базе Уральского федерального университета. Оборудование для ЛДПС приобретается оператором сети «Мотив».

3. ЛДПС введена в эксплуатацию и позволяет предоставлять услуги точного позиционирования жителям города Екатеринбурга. На данном этапе ККС функционирует и формирует КИ. Любой потребитель, имеющий необходимую приёмную аппаратуру, может воспользоваться КИ для уточнения своего местоположения.

4. Исследованы потенциальные возможности повышения точности определения местоположения аппаратурой потребителя ГЛОНАСС/GPS. Проведённые эксперименты показали, что можно повысить точность определения координат аппаратурой потребителя в 7,8 раза. При этом погрешность определения координат потребителя не превышает 1 метра.

5. Была разработана структура и выбраны составляющие аппаратуры потребителя, способной работать с такой ЛДПС.

6. На следующем этапе проекта планируется:

- внедрить ЛДПС в структуру сети оператора связи «Мотив», чтобы одновременно услугой высокоточного определения местоположения могло пользоваться большое количество людей;

- создать дополнительный блок, подключаемый к навигационной аппаратуре потребителя, позволяющий посылать запросы на получение КИ и осуществлять её приём.

- провести экспериментальные исследования повышения точности определения координат модернизированной аппаратурой потребителя.

С реализацией проекта станет возможным получение услуги точного позиционирования любым пользователем сигналов ГЛОНАСС/GPS, являющимся абонентом сети «Мотив», находящимся в городе Екатеринбурге. Услуги точного позиционирования могут быть востребованы для выполнения работ, связанных с кадастровым учётом, геодезическими измерениями, топографическими съёмками, инженерными изысканиями. А также при обслуживании визуально скрытых коммуникаций, описания границ различных природных и техногенных образований, в строительных работах. Повышенная точность местоопределения может пригодиться и на транспорте. Станет возможным фиксировать положение автомобиля на стоянках, в ДТП, на полосе движения.

Основные публикации по проекту

1. Валеев В.Г., Корнилов И.Н. “Применение GSM сетей для оказания услуг точного позиционирования”. Институт Радиотехники и Электроники им. В.А.Котельникова РАН. Доклады 7-ой Всероссийской конференции “Радиолокация и радиосвязь” 25-27 ноября, 2013.
2. Валеев В.Г., Метенева Н.В., Плохих О.В. “Исследование точности измерения высоты аэрологического зонда средствами ГЛОНАСС с учётом динамики его полёта”. Компания National Instruments. Статья в сборнике трудов XII ежегодной конференции компании National Instruments 28-29 ноября, 2013.
3. GSM сеть с услугой точного позиционирования абонентов. Заявка на полезную модель. Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина.
4. Валеев В.Г., Корнилов И.Н., Иванов В.Э. “Повышение точности позиционирования по сигналам ГНСС на региональном уровне”. Севастопольский Технический Университет. Статья в сборнике трудов 24 Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» - КрыМиКо'2014.
5. Корнилов И.Н. “Создание локальной дифференциальной системы ГНСС для массового использования”. НИИ «Радиосвязь». Статья в сборнике трудов всероссийской научно-технической конференции «Системы связи и радионавигации», 2-3 октября, 2014.
6. Корнилов И.Н. “Создание локальной дифференциальной системы ГНСС для массового использования”. Журнал ВАК “Успехи современной радиоэлектроники” №1, 2015 (статья в печати).

**Раздел**  
**«ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ**  
**ИНЖЕНЕРНЫХ НАУК»**

Проект РФФИ – «Урал» № 13-08-96039

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРОЦЕССОВ В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЯХ**

Байдаков В.Г., Гришина К.А., Каверин А.М.,  
Панков А.С., Хотяенкова М.Н.

*Институт теплофизики Уральского отделения РАН  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 107а.  
E-mail: baidakov@itp.uran.ru*

Проблема метастабильности при фазовых переходах жидкость – газ непосредственно связана с проблемой безопасности при использовании нового, перспективного для Свердловской области источника энергии – сжиженного природного газа (СПГ). Сжиженный природный газ представляет собой сложный по составу раствор многих компонентов, в основном, углеводородов – метана, этана, пропана, бутана и других веществ, в первую очередь – гелия и азота. Небольшие изменения в составе СПГ могут приводить к кардинальному изменению в его теплофизических свойствах. В связи с этим, широкомасштабное использование сжиженного природного газа в промышленном производстве предполагает комплексные изучения его теплофизических свойств и процессов с участием его компонентов.

Объектом исследования в 2014 году являлся раствор компонентов сжиженного природного газа – пропана и гелия.

*Цель проекта.* Данная работа представляет собой вторую часть трехлетней программы работ по исследованию свойств и процессов в углеводородах. Целью работы является получение информации о теплофизических свойствах раствора пропан–гелий. В том числе:

1. Измерение капиллярной постоянной раствора пропан–гелий в интервале температур 120 – 180 К и давлениях до 4 МПа.
2. Составление уравнений для расчета давления насыщенных паров и ортобарических плотностей раствора пропан–гелий по заданным значениям температуры и концентрации компонентов раствора.
3. Определение поверхностного натяжения раствора пропан–гелий по полученным значениям капиллярной постоянной и ортобарических плотностей.
4. Аппроксимация капиллярной постоянной и поверхностного натяжения раствора пропан–гелий аналитическими зависимостями от температуры и концентрации компонентов.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Для определения поверхностного натяжения раствора использован классический метод капиллярного поднятия. Реализован дифференциальный вариант метода, в котором капиллярная постоянная исследуемого вещества находится по разности высот поднятия менисков в нескольких капиллярах различного диаметра. Для повышения надежности данных в наших опытах применялась сборка из трех капилляров, что позволяло получить два независимых результата измерений. Составление аппроксимационных зависимостей проводились с использованием современных методов многомерного регрессионного анализа. Использован метод наименьших квадратов, позволяющий аппроксимировать двухпараметрические зависимости экспериментальных данных. Итоговые уравнения составлялись с использованием метода последовательного зануления наименее значимого коэффициента. Все полученные данные имеют необходимые метрологические характеристики.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* В интервале температур 120 – 180 К при давлениях до 4 МПа измерена капиллярная постоянная  $a^2$  раствора пропан–гелий. В опытах исследовались вещества высокой чистоты. Паспортная чистота пропана составляла 99.95, гелия – 99.995 объемных %. Погрешность полученных значений  $a^2$  не превышает 1 – 1.5 %. Измерения проведены по трём изотермам. Показано, что во всем исследованном диапазоне параметров состояния капиллярная постоянная раствора пропан–гелий является возрастающей функцией давления и концентрации гелия в жидкой фазе. Растворение гелия до концентрации, соответствующей равновесному давлению 4 МПа, приводит к возрастанию капиллярной постоянной раствора по сравнению с  $a^2$  чистого пропана при той же температуре на 1 – 1.5 %. Зависимости  $a^2$  от концентрации гелия и давления близки к линейным.

В исследованных термодинамических состояниях рассчитаны ортобарические плотности раствора пропан–гелий. Плотности жидкости рассчитывались по молекулярному весу раствора в предположении постоянства молярного объема жидкой фазы. Плотности газа – по уравнению состояния с использованием вторых вириальных коэффициентов. Составлены уравнения, аппроксимирующие температурные и концентрационные зависимости ортобарических плотностей и давления насыщения (литературные данные) раствора пропан–гелий.

Полученные значения капиллярной постоянной и ортобарических плотностей использованы для определения поверхностного натяжения исследуемого раствора. Показано, что добавление гелия в раствор практически не изменяет значение поверхностного натяжения.

Результаты измерений капиллярной постоянной и поверхностного натяжения раствора пропан–гелий в интервале температур 120 – 180 К аппроксимированы аналитическими зависимостями. Для чистого пропана они удовлетворительно согласуются с имеющимися литературными данными. Измерения  $a^2$  и  $\sigma$  раствора пропан–гелий проведены впервые.

Все запланированные в проекте «Экспериментальное исследование теплофизических свойств и процессов в жидких углеводородах – перспективных для Свердловской области энергоносителях» на 2014 год работы выполнены.

*Практическая значимость полученных результатов.* Полученные в проводимом исследовании экспериментальные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов с участием компонентов сжиженного природного газа. Особое значение они будут иметь для процессов, связанных с фазовыми превращениями (вскипанием) компонентов СПГ.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Байдаков В.Г., Каверин А.М., Гришина К.А. Поверхностное натяжение диметилового эфира в интервале температур от 120 до 214 К // Журнал физической химии, принята к опубликованию.
2. Каверин А.М., Андбаева В.Н., Байдаков В.Г. Достижимые перегревы растворов кислород–азот–гелий // Теплофизика и аэромеханика, принята к опубликованию.
3. Байдаков В.Г., Хотиенкова М.Н., Гришина К.А. Поверхностное натяжение криогенных жидкостей и их растворов // Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ, Казань, 15-17.10.2014. Т.1, с. 289-292.
4. Каверин А.М., Байдаков В.Г., Панков А.С., Максимов А.О. Кинетика вскипания перегретого раствора этан–азот // Материалы VI Российской национальной конференции по теплообмену, Москва, 27-31.10.2014. Доклад С4-15, 4 с.
5. Байдаков В.Г., Хотиенкова М.Н., Гришина К.А., Каверин А.М. Поверхностное натяжение диметилового эфира и раствора пропан–гелий в интервале температур 120 – 290 К // Доклад на всероссийской конференции XXXI «Сибирский



*теплофизический семинар», Новосибирск, 17-19.11.2014, 3 с., доклад включен в программу конференции.*

6. *Андбаева В.Н., Хотиенкова М.Н., Каверин А.М. Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение растворов метан–азот–гелий и кислород–азот–гелий // Доклад на всероссийской конференции XXXI «Сибирский теплофизический семинар», Новосибирск, 17-19.11.2014, 3 с., доклад включен в программу конференции.*
7. *Хотиенкова М.Н., Гришина К.А. Поверхностное натяжение раствора пропан–гелий // Тезисы доклада на XV Всероссийской школе – семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 13-20. 11. 2014, 1 с., доклад включен в программу конференции.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-08-96050

## **НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ СРЕДСТВ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ ЗАЩИТЫ (ОКСИДАНТНОГО СТРЕССА) ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА**

Брайнина Х.З., Гальперин Л.Г., Захаров А.С., Маркина М.Г., Стожко Н.Ю.,  
Судакова Л.А., Фирсов В.В., Ходос М.Я.

*ФГБОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет»,  
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62.  
E-mail: baz@usue.ru*

*Целью проекта* является формулирование научных основ создания автоматизированных средств оценки оксидант/антиоксидантной активности (ОА/АОА), создание физической и математической моделей, теоретическое и экспериментальное рассмотрение процессов, определяющих аналитический сигнал, что послужит основой для практического создания измерительных систем, использование предложенного нами ранее потенциометрического метода определения ОА/АОА кожи человека в мониторинге этого параметра и разработке средств для такого мониторинга.

В 2014 году выполнены следующие исследования:

Решена задача, описывающая процесс извлечения антиоксидантов из кожи в реакционную среду, постановка которой приведена в отчёте за 2013 год. На основании теоретических и экспериментальных исследований выбраны условия формирования хорошо выраженного, воспроизводимого измеряемого аналитического сигнала. Источником информации служит сдвиг потенциала электрода, который наблюдается, когда исследуемый участок кожи вводят в контакт со средой, содержащей медиаторную систему.

Выбраны электроды, служащие датчиками информации для потенциометрического неинвазивного определения оксидант/антиоксидантного состояния кожи человека. В первом варианте датчика используется пара платиновый-измерительный и ECG electrode Agbo-электрод сравнения. Во втором варианте реализована система, состоящая из двух платиновых электродов.

Выбрана медиаторная система, состоящая из смеси  $K_3[Fe(CN)_6]+K_4[Fe(CN)_6]$  в соотношении  $0,001 \text{ моль/дм}^3 : 0,00001 \text{ моль/дм}^3$  и электропроводящего геля, содержащего  $0,75 \text{ моль/дм}^3 \text{ KCl}$ .

Анализ модельных систем, содержащих оксиданты и антиоксиданты, показал правильность получаемых результатов.

Разработан алгоритм выполнения определений оксидант/антиоксидантного состояния кожи человека и интерфейс прибора.

Изготовлен и испытан опытный образец прибора для реализации неинвазивного метода определения оксидант/антиоксидантного состояния кожи человека.

Изготовлен и испытан опытный образец прибора для реализации неинвазивного метода определения оксидант/антиоксидантного состояния кожи человека (рис. 1).

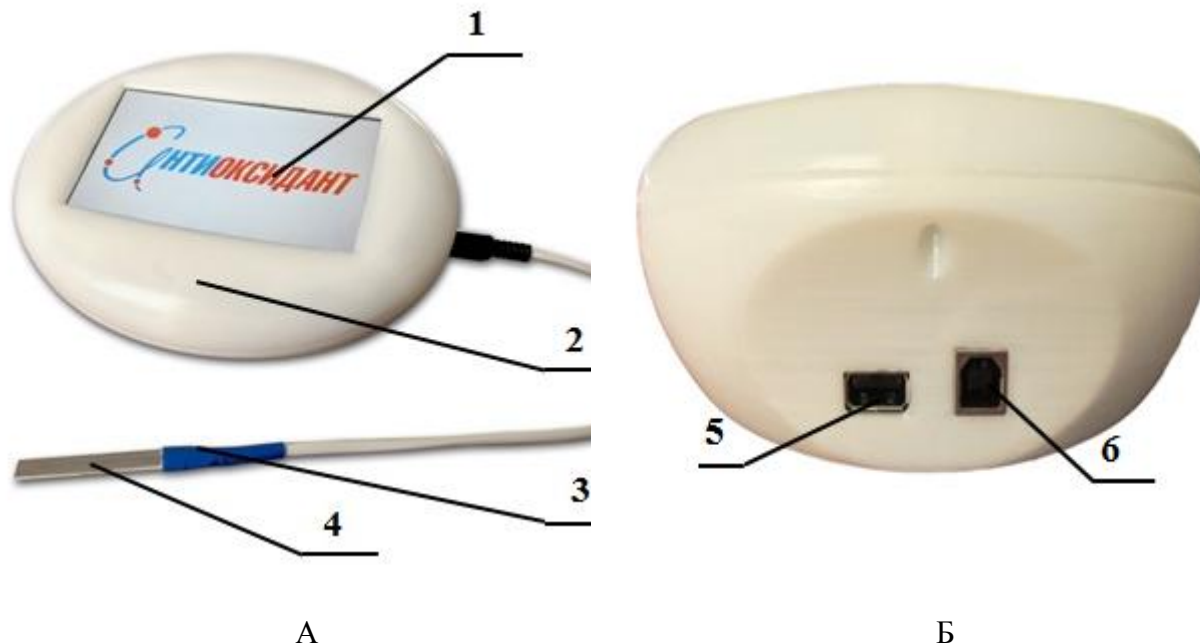


Рис. 1. Опытный образец диагностической системы для реализации неинвазивного метода определения оксидант/антиоксидантного состояния кожи человека. Передняя (А) и задняя (Б) панель: 1 – дисплей; 2 – место нанесения поверительного клейма или знака поверки в виде наклейки; 3 – контакт для измерительных электродов; 4 – измерительные электроды; 5 – USB разъем; 6 – разъем для подключения к сети.

Значимость выполненных работ заключается в новом способе измерений, применении оригинального комплекта сенсоров и среды, создании прибора для реализации метода.

Результаты (разработка автоматизированной системы мониторинга ОА/АОА кожи, базирующейся на научных основах, которые будут сформулированы в настоящем проекте) завершеного проекта в прикладной области, позволят:

- в разы сократить время и затраты на проведение медицинских мероприятий, осуществляемых лечебными учреждениями в целях своевременной диагностики, лечения и профилактики заболеваний (диспансеризация населения);
- увеличить пропускную способность медицинских учреждений, благодаря первичному отсеву пациентов, не нуждающихся в более детальных исследованиях и анализах;
- исключить вероятность инфицирования пациентов (метод неинвазивный);
- проводить исследования любых возрастных групп населения (даже маленьких детей) благодаря безболезненности метода;
- проводить выездные скрининговые исследования, например, на производстве, в школах, детских садах благодаря мобильности прибора;
- оптимизировать состав и технологию производства косметических средств для кожи различных возрастных групп потребителей.

Последующий специальный математический анализ взаимных корреляций уровня АОА, глюкозы, холестерина, артериального давления откроет широкие возможности для

ранней индивидуальной профилактики сердечно-сосудистых заболеваний, что представляет несомненный и существенный интерес для промышленно насыщенной Свердловской области.

*Основные публикации по проекту*

1. Brainina, Kh.Z. *Mathematical modelling and numerical simulation of the processes in noninvasive potentiometric method of evaluating antioxidant/oxidant state of skin* [Текст] / Kh.Z. Brainina, L.G. Galperin, M.G. Markina, N.Yu. Stozhko // *Advances in Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 3. – № 3A. – P. 1-8.
2. Brainina, Kh.Z. *Noninvasive Method of Determining Skin Antioxidant/Oxidant Activity: Clinical and Cosmetics Applications* [Текст] / Kh.Z. Brainina, E.L. Gerasimova, D.P. Varzakova, Y.E. Kazakov, L.G. Galperin // *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*. – 2013. – V. 5. – № 5. – P. 528-542.
3. Ivanova, A.V. *Potentiometric study of antioxidant activity. Development and Prospects* [Текст] / A.V. Ivanova, E.L. Gerasimova, Kh.Z. Brainina // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – DOI 10.1080/10408347.2014.910443.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-08-96081

**РАЗРАБОТКА МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОГО ПОДХОДА К ДИАГНОСТИКЕ ТЕКУЩЕГО СОСТОЯНИЯ И ОЦЕНКЕ РЕСУРСА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Горкунов Э.С., Смирнов С.В., Задворкин С.М., Саврай Р.А., Макаров А.В.,  
Поволоцкая А.М., Малыгина И.Ю., Коновалов Д.А.,  
Веретенникова И.А., Путилова Е.А.

*Институт машиноведения Уральского отделения РАН,  
620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, д.34.  
E-mail: ges@imach.uran.ru*

*Цель проекта.* Проект направлен на решение проблемы, связанной с разработкой научно-обоснованных методов диагностирования и прогнозирования ресурса сварных металлоконструкций. Основной задачей проекта является разработка междисциплинарного подхода, сочетающего подходы материаловедения, механики материалов и неразрушающих физических методов контроля, к прогнозированию остаточного ресурса сварных соединений при эксплуатации на основе комплексного металлофизического анализа, создания моделей механики поврежденности и диагностики неразрушающими физическими методами сварных соединений, подвергнутых различным видам нагружения. При этом значительное внимание уделяется решению задач по определению структурно-напряженного состояния и механических характеристик сварных соединений конструкционных сталей, в том числе подвергнутых ультразвуковым обработкам по особым режимам, деградации свойств и прогнозированию остаточного ресурса сварных конструкций, подвергаемых в условиях эксплуатации статическому и циклическому нагружению.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Исследовали структуру и физико-механические свойства металла различных зон сварных стальных труб классов прочности К60 и К65 по ГОСТ 20295-85 (Х70 и Х80, соответственно, по классификации Американского института нефти). Испытание на одноосное растяжение (ГОСТ 1497-84) проводили на десятикратных цилиндрических образцах, для испытаний на кручение (ГОСТ 3565-80) и комбинированное нагружение использовали полые цилиндрические образцы. Испытания на растяжение и кручение проводили до разрушения

образца, при комбинированном нагружении (растяжение/сжатие - кручение) - только в упругой области деформирования. Основные магнитные характеристики определяли на магнитоизмерительном комплексе Remagraph C-500.

Диагностику прочностных свойств материала в разных зонах сварных соединений проводили методом кинетического индентирования с использованием стационарной системы для измерения микротвердости FISHERSCOPE 2000 хум и мобильного автоматизированного измерительно-вычислительного комплекса (ИВК) «Индентор 2.0». ИВК «Индентор 2.0», разработанный в Институте машиноведения УрО РАН, предназначен для исследования состояний и диагностики материалов конструкций непосредственно на элементах конструкций контролируемых объектов.

Ультразвуковую обработку поверхности сварного соединения трубы большого диаметра из низкоуглеродистой конструкционной стали 09Г2 проводили с использованием ультразвуковой установки Ил-4/1-2.0, снабженной магнитострикционным преобразователем с экспоненциальным акустическим трансформатором и координатным столом с числовым программным управлением. Измерения электромагнитных параметров различных зон сварного соединения тонкостенной трубы из стали 09Г2 выполняли на промышленном дефектоскопе «Вектор».

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.*

1. Показано, что материалы швов сварных труб классов прочности К60 и К65 обладают большей дисперсностью по отношению к основному металлу и тем более к материалу околошовной зоны, в которой происходит формирование крупнозернистой структуры. Для материала околошовной зоны трубы класса прочности К60 отношение условного предела текучести к временному сопротивлению ( $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ ), характеризующее способность материала к деформационному упрочнению, больше, чем для основного металла и материала шва. Из этого следует, что металл околошовной зоны обладает меньшей способностью к деформационному упрочнению, чем основной металл и материал шва, а, следовательно, возрастает вероятность хрупкого разрушения именно в этой зоне трубы. Различные зоны трубы из стали класса прочности К65 характеризуются практически одинаковыми значениями отношения  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ . Однако этот параметр для всех трех зон сварного соединения трубы класса прочности К65 выше, чем для К60, что свидетельствует о снижении запаса пластичности первой.

2. Полученные экспериментальные результаты по влиянию различных схем нагружения (растяжение/сжатие, кручение и комбинированное нагружение) на магнитные характеристики трубных сталей К60 и К65 показали снижение чувствительности последних в условиях приложения касательных нагрузок. В то время как при уровне нормальных напряжений от -200 до 200 МПа, не превышающих 0,4 от предела текучести, коэрцитивная сила, остаточная индукция и максимальная магнитная проницаемость ведут себя однозначно, что позволяет использовать их в качестве параметров для оценки напряженно-деформированного состояния отдельных зон сварных соединений труб большого диаметра.

3. Установлено, что значения поля максимума дифференциальной магнитной проницаемости на полевых зависимостях коррелируют с различным структурным состоянием и уровнем физико-механических свойств отдельных зон сварных соединений трубных сталей К60 и К65. Это может являться основой для дальнейшей разработки методики диагностики отклонения структуры и уровня физико-механических свойств материала от требуемого состояния и выявления наиболее опасных, с точки зрения возможности протекания хрупкого разрушения, зон сварного соединения.

4. Разработана методика диагностики прочностных свойств материала в разных зонах сварных соединений методом кинетического индентирования. Для реализации серийных испытаний, которые требуют проведение множественных индентирований в областях сварного соединения, была разработана конструкция устройства пространственного базирования портативных твердомеров, инструментов подготовки и

визуального контроля на испытываемой поверхности для исследований механических характеристик на объекте. На конструкцию устройства было получено положительное решение по заявке на выдачу патента РФ на полезную модель. С использованием разработанной методики, осуществлено определение механических свойств во всех зонах сварного соединения, выполненного встык на листовых образцах. С помощью численного моделирования поведения сварного соединения в условиях циклического нагружения, показано, что учет фактического распределения модуля упругости в зоне сварного шва позволяет уточнить величину амплитудных значений упругих деформаций.

5. Исследована эффективность применения ультразвуковых обработок по особым режимам, обеспечивающим более эффективное накопление деформации, на прочностные, упругие характеристики и шероховатость поверхности спирального сварного соединения трубы большого диаметра из низкоуглеродистой конструкционной стали 09Г2 с исходным неравномерным распределением микротвердости по различным зонам (сварной шов, зона термического влияния ЗТВ и основной металл). Показано, что стандартная ультразвуковая ударная обработка обеспечивает распределение микротвердости по различным зонам на уровнях микротвердости 260-270 HV<sub>0,025</sub> у материала основы, 270-280 HV<sub>0,025</sub> в ЗТВ и 280-290 HV<sub>0,025</sub> у материала шва. При этом ЗТВ характеризуется наличием отдельных разупрочненных участков с микротвердостью 195-230 HV<sub>0,025</sub>, которая ниже микротвердости основного металла. После ультразвуковой обработки по особым режимам достигается упрочнение материала основы и ЗТВ до уровня 420-440 HV<sub>0,025</sub> и шва – до уровня 470-500 HV<sub>0,025</sub> и равномерное распределение микротвердости по различным зонам.

6. Показана возможность контроля ультразвуковых обработок различных зон сварного соединения методом вихревых токов. Установлено, что более чувствительной к изменению состояния поверхности является амплитуда сигнала, определяемая прибором. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности применения вихретокового метода для контроля качества ультразвуковых обработок с использованием промышленного дефектоскопа «Вектор».

*Практическая значимость полученных результатов.* Результаты работы соответствуют приоритетному для Свердловской области направлению научных исследований «Научные основы создания перспективных технологий и новых материалов». Разработаны методики и получены экспериментальные данные, направленные на создание научно-обоснованных методов диагностирования и прогнозирования ресурса сварных металлоконструкций, а также технологий модифицирования структуры и свойств металла сварных соединений с помощью ультразвуковых обработок. Показано, что учет фактического распределения модуля упругости в зоне сварного шва позволяет уточнить величину амплитудных значений упругих деформаций. Методика кинетического индентирования может быть использована при поверочных исследованиях прочности сварных соединений при продлении сроков эксплуатации элементов конструкций. Подана заявка на патент «Способ неразрушающего контроля» №2013152470/28(081912) от 26.11.2013 г. Предложенные новые подходы существенно расширяют возможности применения ультразвуковой обработки индентором для целенаправленного изменения структурного и напряженного состояния, а также деформационного упрочнения разупрочненных участков сварных соединений.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Горкунов Э.С., Путилова Е.А., Задворкин С.М. Применение магнитных методов для контроля текущего состояния сварных соединений // Доклады XX Всероссийской научно-технической конференции по неразрушающему контролю и технической диагностике с международным участием, Москва, 3-6 марта, 2014. – М.: Издательский дом “Спектр”, 2014. – [CD], вкладка “Секция 12”. Статья № 1. – ISBN 978-5-4442-0064-3. – 2с.

2. *Evgenya A. Putilova, Eduard S. Gorkunov, Sergey M. Zadvorkin, Anna M. Povolotskaya. Application of Magnetic NDT Methods to Evaluating the Stress-Strain State of the Individual Zones of Welded Joints // In CD-Proceedings of the 11th European Conference on Non-Destructive Testing (ECNDT 2014), Czech Republic, Prague, October 6-10, 2014.*
3. *Gorkunov E.S., Zadvorkin S.M., Putilova E.A., Savrai R.A. Effect of the Structure and Stress State on the Magnetic Properties of Metal in Different Zones of Welded Pipes of Large Diameter // The Physics of Metals and Metallography. – 2014. – Vol. 115. – No. 10. – P. 949-956.*
4. *Смирнов С.В., Выскребенцев С.В., Перунов Е.Н., Коновалов Д.А. Применение устройства пространственного базирования для исследования текущих механических свойств материалов в лабораторных и полевых условиях с помощью портативных твердомеров // Научни известия на НТСМ. – Година XXII. – Брой 1 (150). – Юни 2014. – С. 461-464.*
5. *Выскребенцев С.В., Перунов Е.Н., Смирнов С.В., Коновалов Д.А. Применение мобильного ИВК «Индентор» для исследования механических характеристик элементов металлоконструкций // Тезисы VIII Российской научно-технической конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций». – Екатеринбург: ИМАШ УрО РАН, 2014. – С. 156.*

Проект РФФИ-«Урал» № 13-08-96010

## **ПОВЕРХНОСТЬ ЖИДКОСТИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ИЛИ МАГНИТНОМ ПОЛЕ: РАВНОВЕСНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ, ВОЛНЫ, НЕУСТОЙЧИВОСТЬ**

Зубарева О.В., Бобров К.Е., Болтачев Г.Ш., Зубарев Н.М., Кочурин Е.А.

*Институт электрофизики Уральского отделения РАН,  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106.  
E-mail: olga@iep.uran.ru*

Проект направлен на

- исследование поведения поверхности жидкостей в электрическом или магнитном полях;
- численное моделирование динамики границы диэлектрической жидкости в горизонтальном электрическом поле;
- изучение динамики формирования особенностей (точек с бесконечной кривизной) на поверхности раздела идеальных жидкостей в результате развития неустойчивости Кельвина-Гельмгольца;
- построение и анализ точных решений для динамики пузырей и капель в идеальной диэлектрической жидкости в однородном внешнем электрическом поле;

Для анализа динамики поверхности раздела жидкостей во внешнем электрическом поле использовался гамильтоновский формализм, что позволило значительно упростить вывод уравнений движения границы раздела в терминах канонических переменных, где роль координаты играет функция, задающая форму границы, а роль импульса – суперпозиция потенциалов скорости верхней и нижней жидкостей на границе. Численное моделирование динамики границы диэлектрической жидкости в сильном горизонтальном электрическом поле проводилось на основе метода динамических конформных преобразований. Разработанный нами оригинальный подход, основанный на рассмотрении особого режима течения жидкости, для которого линии тока совпадают с силовыми линиями электрического поля, позволил получить точные решения для

динамики пузырей и капель в идеальной диэлектрической жидкости в однородном внешнем электрическом поле.

За отчетный период были получены следующие важнейшие результаты.

1. Проведено исследование динамики формирования особенностей на поверхности раздела идеальных жидкостей в результате развития неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. Показано, что уравнения движения, получаемые в мало-угловом приближении, без учета капиллярных и гравитационных сил, допускают точные решения в неявном виде. Анализ этих решений показал, что в ситуации общего положения на границе за конечное время формируются слабые корневые особенности, для которых кривизна обращается в бесконечность, а характерные углы наклона остаются малыми. Для чисел Атвуда, близких по абсолютному значению к единице, кривизна поверхности вблизи особенности имеет определенный знак, с деформацией границы в сторону легкой жидкости. Для жидкостей со сравнимыми плотностями кривизна меняет знак в особой точке. В частном случае жидкостей с одинаковой плотностью полученные результаты согласуются с результатами Мура, полученными на основе анализа уравнения Биркгофа-Ротта [1].

2. Было продемонстрировано, что при взаимодействии распространяющихся в противоположном направлении уединенных волн произвольной геометрии энергия и горизонтальный импульс каждой волны сохраняется, т.е. оно является упругим (рис. 1). При этом, как показало численное решение уравнений движения с использованием конформных переменных, форма волн меняется, в частности для волн с положительной амплитудой возникает тенденция к укручению заднего фронта. Продемонстрировано, что деформация волн определяется нелинейностью четвертого порядка. Этот процесс носит накопительный характер (рис. 2): при многократном столкновении волн наблюдается тенденция к формированию особенностей – точек со значительной кривизной поверхности [2].

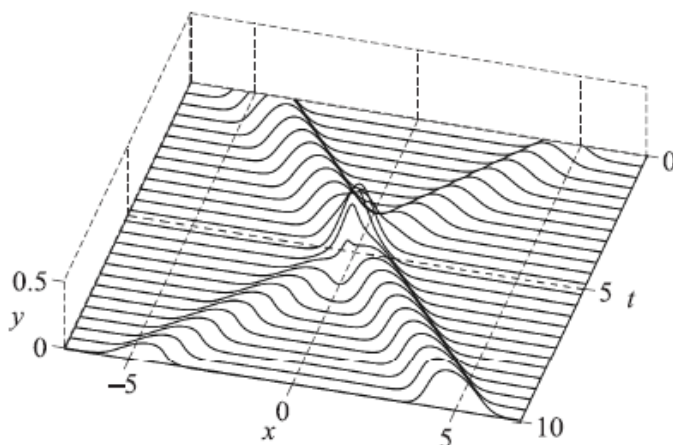


Рис. 1. Эволюция поверхности жидкости при столкновении уединенных волн с амплитудами  $a^+ = 0.30$  и  $a^- = 0.15$ .

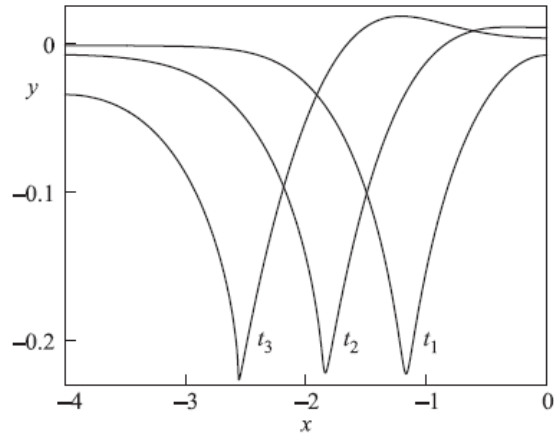


Рис. 2. Профиль движущейся налево уединенной волны с  $a^- = -0.2$  после одного, трех и пяти столкновений со встречной волной той же формы (моменты времени  $t_1 = 1.2$ ,  $t_2 = 10.1$  и  $t_3 = 19.05$ ).

3. Изучена эволюция пузыря, находящегося в диэлектрической жидкости во внешнем однородном электрическом поле. Предполагалось, что поверхность пузыря - проводящая, а время релаксации заряда - малое. В этом случае, электростатические силы приводят к вытягиванию пузыря вдоль направления электрического поля. В ситуации, когда пузырь движется в жидкости, давление обтекающего потока тоже влияет на поведение пузыря. Как показано, в случае, когда движение пузыря определяется только электростатическими силами, возможно возникновение особого режима движения, при котором потенциалы скорости и электрического поля связаны линейно. Это позволяет уменьшить число уравнений, требуемых для описания эволюции поверхности. Отметим, что редукция может быть выполнена в общем трехмерном случае.

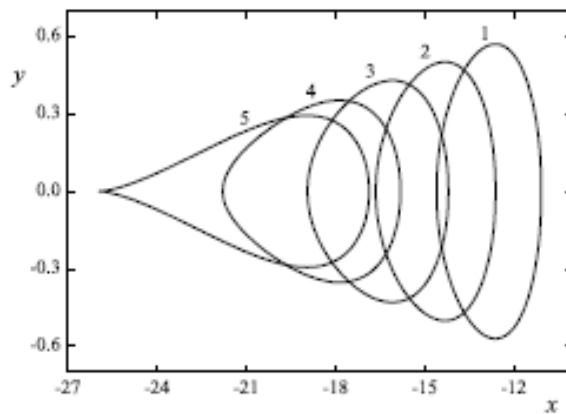


Рис. 3. Эволюция границы пузыря во внешнем электрическом поле, соответствующая точным решениям (3.27), (3.29) – (3.31), где  $s = 1$ ,  $k = -0.02$ ,  $t_1 = -11$ ,  $\alpha_1 = 0$  и рассматривалась ветвь решений, соответствующая верхнему знаку "+". Форма границы приведена для последовательных моментов времени  $t = 0$ ,  $t = 0.5$ ,  $t = 0.9$ ,  $t = 1.2$ , and  $t = t_c \approx 1.341$ .

В частном случае двумерного пузыря, когда удобно использовать конформные переменные, задача может быть сведена к уравнению типа уравнения лапласовского роста, которое, в свою очередь, можно редуцировать к конечному числу обыкновенных дифференциальных уравнений. Их точное решение можно найти аналитически. Простейшее квазистационарное решение соответствует эллиптическому пузырю,



движущемуся с постоянной скоростью в направлении внешнего поля. Полученные нетривиальные решения описывают развитие неустойчивости поверхности пузыря (см. рис. 3). При небольшом начальном отклонении от эллиптической формы поверхность пузыря начинает асимметрично деформироваться, в результате чего на одном из его концов за конечное время возникает сингулярность – точка заострения [3].

Практическая значимость проведенных исследований связана, в первую очередь, с необходимостью прогнозирования электродинамических неустойчивостей в жидкой фазе, возможность которых следует учитывать при разработке элементов электрофизической аппаратуры с высокими энергетическими характеристиками.

*Основные публикации по проекту*

1. Н.М. Зубарев, Е.А. Кузнецов. Формирование особенностей на поверхности раздела жидкостей при развитии неустойчивости Кельвина-Гельмгольца, ЖЭТФ, том 146, вып. 1(7), с.194-204 (2014).
2. Н.М. Зубарев, Е.А. Кочурин Взаимодействие сильно нелинейных волн на свободной поверхности непроводящей жидкости в горизонтальном электрическом поле. Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 11, с.729-734 (2014).
3. N.M. Zubarev and O.V. Zubareva. Exact solutions for the evolution of a bubble in an ideal liquid in a uniform external electric field. ЖЭТФ, том 147, вып.1, стр. 1-7 (принята в печать).

Проект РФФИ – «Урал» № 13-08-96021

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОЦЕССОВ, ВОЗБУЖДАЕМЫХ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В ПУЛЬПЕ С ПОМОЩЬЮ ИМПУЛЬСОВ ВЫСОКОГО НАПРЯЖЕНИЯ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА ТВЁРДЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С РАЗМЕРАМИ ОБЪЕКТОВ ОТ ЕДИНИЦ ДО СОТЕН МИКРОМЕТРОВ**

Корженевский С.Р., Мотовилов В.А., Парамонов Л.А.,  
Комарский А.А., Чепусов А.С.

*Институт электрофизики Уральского отделения РАН,  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106.  
E-mail: sk@iep.uran.ru*

*Цель проекта.* Исследование воздействия процессов, возбуждаемых при электрическом разряде в пульпе с помощью импульсов высокого напряжения наносекундной длительности, на твердые минеральные материалы с размерами объектов от единиц до сотен микрометров. Исследование взаимодействия ударной волны, возбуждаемой при электрическом разряде в пульпе, с твёрдыми минеральными материалами в зависимости от временных, амплитудных и энергетических параметров импульсов высокого напряжения наносекундной длительности

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Разработка и испытания импульсных наносекундных генераторов электрических импульсов килоамперного диапазона, разработка и оптимизация разрядных ячеек с целью повышения эффективности извлечения рудных остатков при минимальных энергозатратах.

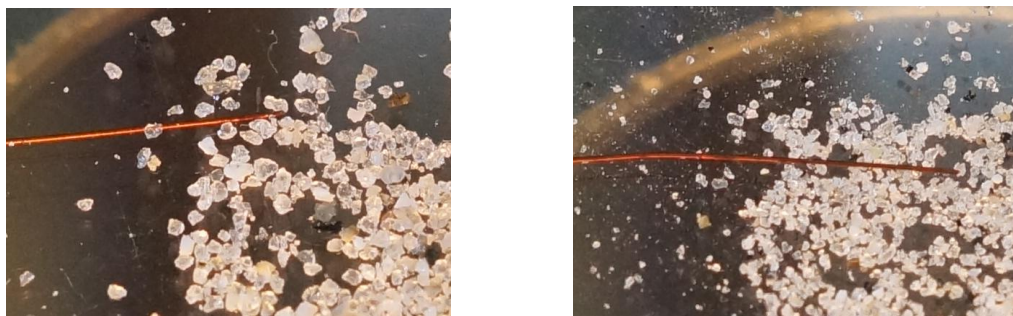
*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* На сегодняшний день в отвалах горно-обрабатывающих комбинатов (ГОК) Урала накопились миллионы тонн минерального сырья в виде частиц с размерами менее 100 мкм. В этих частицах высока

концентрация полезных ископаемых, но их дальнейшее извлечение традиционными методами либо экономически нецелесообразно, либо просто невозможно из-за проблем переработки. В то же время, часто требуется дробить сырьё до частиц определенных размеров, не допуская переизмельчения его. Например, при производстве кварцевого концентрата переизмельчение, истирание сырья до размеров частиц менее 0,1 мм ведет к потере сырья.

Известно, что электрический пробой жидкости создает ударные волны способные разделять рудные конгломераты. Также известно, что минимальный размер тела, которое возможно разрушить ударной волной, создающей усилия сжатия, растяжения и сдвига, определяется произведением времени нарастания давления и скорости звука в твердом теле. Следовательно, исследование воздействия ударных волн, возбуждаемых при электрическом разряде в пульпе с помощью импульсов высокого напряжения наносекундной длительности, на твердые минеральные материалы с размерами объектов от единиц до сотен микрометров, является актуальной задачей для развития минерально-сырьевых ресурсов и комплексного использования минерального сырья, направленной на решения задач экологии и рационального природопользования. В Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук имеется опыт разработки установок для селективного раскрытия тонких включений из твердых минералов с помощью наносекундных высоковольтных генераторов.

Эксперименты по исследованию влияния длительности импульса напряжения на эффективность дробления частиц путем обработки потока пульпы, состоящей из материала, находящегося в жидкости, высоковольтными электрическими импульсами наносекундной длительности в режиме пробоя проводились на кварцевой руде, полученной от ОАО «Кыштымский ГОК». Исходный размер частиц, представляющих собой сростки кварца, отобранных с одного из этапов дробления исходной породы, соответствовал классу крупности -30+10 мм.

Для проведения работы собрана экспериментальная установка с импульсом выходного напряжения амплитудой до 520 кВ, положительной полярности, с возможностью регулировки длительности импульса на полувысоте от 19 нс до 36 нс и времени нарастания импульса от 17 нс до 34 нс. Частота следования импульсов выбрана 250 Гц. В разрядную ячейку цилиндрического типа с диаметром отверстия 40 мм одновременно подавалась вода со скоростью 4л/мин и кварц со скоростью 2 кг/мин. Образовавшаяся таким образом пульпа обрабатывается в разрядной ячейке. Пробы кварца предварительно отмывались от частиц размером менее 1 мм. После обработки в экспериментальной установке пробы высушивались. Далее проводился анализ: материал разделялся на фракции с помощью лабораторных сит У1-ЕСЛ с размером ячеек 0,1 мм, 0,16 мм, 0,25 мм, 0,315 мм и 0,5 мм, рис. 1, 2, 3.



*Рис. 1. Кварц после обработки. Справа: фракция более 0,5 мм.  
Слева: фракция 0,315-0,5 мм. Диаметр проволоки – 0,2 мм*



Рис. 2. Кварц после обработки. Справа: фракция более 0,25-0,315 мм.  
Слева: фракция 0,16-0,25 мм. Диаметр проволоки – 0,2 мм



Рис. 3. Кварц после обработки. Справа: фракция менее 0,16 мм.  
Диаметр проволоки – 0,2 мм

Результаты испытаний показали существенное влияние временных характеристик импульса напряжения на эффективность дробления частиц твердых материалов. При скорости нарастания импульса напряжения 17 нс и длительности импульса на полувысоте 19 нс наибольшую массовую долю составляли фракции размером  $-0,25+0,16$  мм и  $-0,315+0,25$  мм, 49% и 28%, соответственно. Увеличение времени нарастания импульса напряжения до 34 нс и длительности импульса на полувысоте до 36 нс увеличению выхода частиц более крупных фракций. Так наибольшую массовую долю составляли фракции размером  $-0,315+0,25$  мм и  $-0,5+0,315$  мм, 21% и 55%, соответственно. Массовая доля частиц других фракций в обоих случаях составляла незначительную величину. При этом, наблюдается минимальная доля частиц фракции менее 0,1 мм, не более 3%, табл.1.

Таблица 1. Распределение частиц кварца по размерам частиц после обработки

Время нарастания импульса, нс	Массовая доля фракции, %					
	-0,1, мм	-0,16+0,1, мм	-0,25+0,16, мм	-0,315+0,25, мм	-0,5+0,315, мм	-1,0+0,5, мм
17	3	12	49	28	7	1
34	1	5	11	21	55	7

Таким образом, использование в производстве кварцевого концентрата наносекундных ГВИ, формирующих импульсы напряжения со временем нарастания 15-20 нс и длительностью на полувысоте 20-25 нс, обеспечивает более эффективное использование исходного сырья, уменьшая потери из-за переизмельчения при механическом дроблении в 5 раз, с 15% до 3%. Выход товарной фракции с размерами частиц от 0,1 до 0,3 мм достигает 89%. Кроме того, исключается попадание в материал инородных примесей от рабочих тел механических измельчителей, что облегчает очистку готового продукта.

*Практическая значимость полученных результатов.* Результаты данной работы рекомендуется использовать в интересах Свердловской области в следующих приоритетных направлениях развития науки и техники:

- Технологии глубокой переработки горнорудного и техногенного сырья с использованием нетрадиционных методов;
- Технологии разрушения горных пород;
- Развитие минерально-сырьевых ресурсов Урала и комплексное использование минерального сырья;
- Экология и рациональное природопользование.

*Основные публикации по проекту*

1. Борисков Ф.Ф., Корженевский С.Р., Кузнецов В.Л., Мотовилов В.А., Парамонов Л.А. Способ повышения извлечения ценных компонентов из сульфидного сырья электроимпульсной обработкой. № 2014116320, приоритет от 22.04.2014.
2. Борисков Ф.Ф., Корженевский С.Р., Кузнецов В.Л., Мотовилов В.А., Парамонов Л.А. Способ и установка для селективной дезинтеграции твердых материалов. № 2014129700, приоритет от 29.07.2014.

Проект РФФИ – «Урал» № 13-08-9600

**ФОРМИРОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ**

Кухаренко А.И., Жидков И.С., Коротин Д.М., Курмаев Э.З.,  
Скориков Н.А., Судовых Н.И., Чолах С.О.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
E-mail: a.i.kukharenko@urfu.ru*

Необходимым условием формирования биосовместимой поверхности титановых материалов является наличие естественного оксидного слоя, защищающего металл от прямого взаимодействия с телом человека. Для качественного закрепления импланта в костной ткани он должен обладать некоторой эффективной поверхностью. Поскольку жесткая фиксация в ткани сильно зависит от регенерации костной ткани вокруг импланта, желательно, чтобы его поверхность стимулировала процесс биоминерализации. Это может быть достигнуто путем осаждения на поверхность импланта покрытий, по составу схожих с составом костной ткани – гидроксипатитом.

Одним из методов, используемых для модификации поверхности титана, является метод ионной имплантации. В работах [1,2] показано, что имплантация ионов кальция повышает способность титана вызывать образование фосфата кальция. Таким образом, можно ожидать, что двойная (двухступенчатая) имплантация ионов кальция и фосфора, приведет к образованию биологически активной поверхности, напоминающей по составу гидроксипатит.

Цель этапа проекта на 2014 год состояла в анализе влияния имплантации ионами фосфора и кальция на состав и электронную структуру поверхности крупнозернистого и наноструктурированного титана.

Объектами исследования являются микрокристаллический титан (cg-Ti) – коммерчески чистый титан, соответствующий Классу 4 («Grade 4») по американской

(ASTM) и международной (ISO) системе стандартов. Количество примесей, согласно этим стандартам, следующее: С – 0,052%; O<sub>2</sub> – 0,34%; Fe – 0,3%, N – 0,015%. А также наноструктурированные образцы титана (средний размер зерна 150 нм), полученные методом интенсивной пластической деформации с помощью равноканального углового прессования с последующей термомеханической обработкой. Образцы имплантировались ионами P<sup>+</sup> и/или Ca<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ. Продолжительность воздействия составила 38 мин, для которого плотность потока достигла  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>.

Для оптимизации условий приготовления биосовместимых покрытия требуется надежная аттестация их поверхности, которая и является критерием выбора оптимальных условий и режимов обработки металлических имплантов. Это может быть достигнуто путем измерений рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) внутренних (остовных) уровней и валентной зоны. В РФЭС спектрах остовных уровней селективно возбуждаются электроны, заселяющие внутренние уровни, измерение энергий связи которых и их последующее сопоставление со спектрами эталонов, позволит определить их зарядовое состояние. Измерения были выполнены с использованием спектрометра XPS PHI 5000 Versaprobe (ULVAC-Physical Electronics, США). Спектры были откалиброваны с помощью опорного значения энергии остовного уровня углерода E(C1s) = 285,0 эВ.

Измерения показали, что зарядовое состояние ионов Ti и фазовый состав поверхности наноструктурированного титана остаются неизменными, по сравнению с их микрокристаллическими аналогами. Отличительной особенностью наноструктурированных образцов является наличие более толстого защитного слоя диоксида титана на поверхности.

В обзорных РФЭС спектрах образцов титана имплантированных ионами P<sup>+</sup> и/или Ca<sup>+</sup> помимо Ti 2s, Ti 2p и O 1s линий, характерных для природного диоксида титана TiO<sub>2</sub>, обнаружены дополнительные P 2s, P 2p и Ca 2p сигналы. Для образцов имплантированных двумя видами ионов Ti:P,Ca и Ti:Ca,P установлено, что последовательность имплантации очень важна. Для титана, имплантированного сначала фосфором, а затем кальцием (Ti:P,Ca), следов фосфора на поверхности не обнаружено. Полученные РФЭС данные оказываются очень похожи на спектр титана, имплантированного ионами Ca<sup>+</sup> (Ti:Ca). Это можно объяснить тем, что ионы Ca сосредоточены вблизи поверхности, тогда как ионы P имплантируются в более глубокие области. Если имплантация проводится в обратном порядке (Ti:Ca,P), то химический состав поверхности резко меняется: P теперь находится вблизи поверхности, в то время как Ca имплантируется в глубокие слои.

РФЭС валентной зоны (рис. 1) показывает существенные различия между образцами Ti:P; Ti:Ca,P и Ti:Ca, Ti:P,Ca. Чтобы понять эти различия проведено сравнение спектров валентных зон Ti:P и Ti:Ca,P с РФЭС валентной зоны опорного спектра образца TiP [3] и с результатами расчета электронной структуры TiP и гидроксиапатита Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> [4].

Результаты свидетельствуют, что ионная имплантация улучшает состояние поверхности титановых образцов с точки зрения биосовместимости. После анализа спектров образцов с двойной ионной имплантацией (Ti:Ca,P и Ti:P,Ca) стало очевидно, что последовательность имплантации очень важна. Если сначала имплантируются ионы P<sup>+</sup>, а затем Ca<sup>+</sup> (Ti:P,Ca) кальций концентрируется вблизи поверхности, а фосфор имплантируется в глубокие слои. Противоположная ситуация наблюдается для (Ca<sup>+</sup>P<sup>+</sup>) имплантации. Это различие порождает формирование различных соединений на поверхности образцов.

В случае, когда фосфор находится ближе к поверхности, наблюдается формирование (P – Ti) и (P – O) связей, соответствующих образованию TiP и [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>. В случае, когда ближе к поверхности находится кальций, происходит образование Ca<sup>2+</sup> содержащих соединений. Таким образом, на поверхностях коммерчески чистого титана после имплантации ионами P<sup>+</sup> и/или Ca<sup>+</sup> формируются Ca<sup>2+</sup>, Ti – P и [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> структуры,

которые благоприятно влияют на биосовместимость и индуцируют биоактивные участки для последующего формирования гидроксиапатита.

Представленные в данной работе результаты исследования состава и электронной структуры поверхности крупнозернистого и наноструктурированного титана после имплантации ионами фосфора и кальция имеют несомненную практическую значимость. Опираясь на полученные факты, можно проводить дальнейшее совершенствование материалов для медицины, чтобы, в конечном итоге, получить оптимальную поверхность титановых сплавов, необходимую для безопасного внедрения устройств из этих материалов в живой организм.

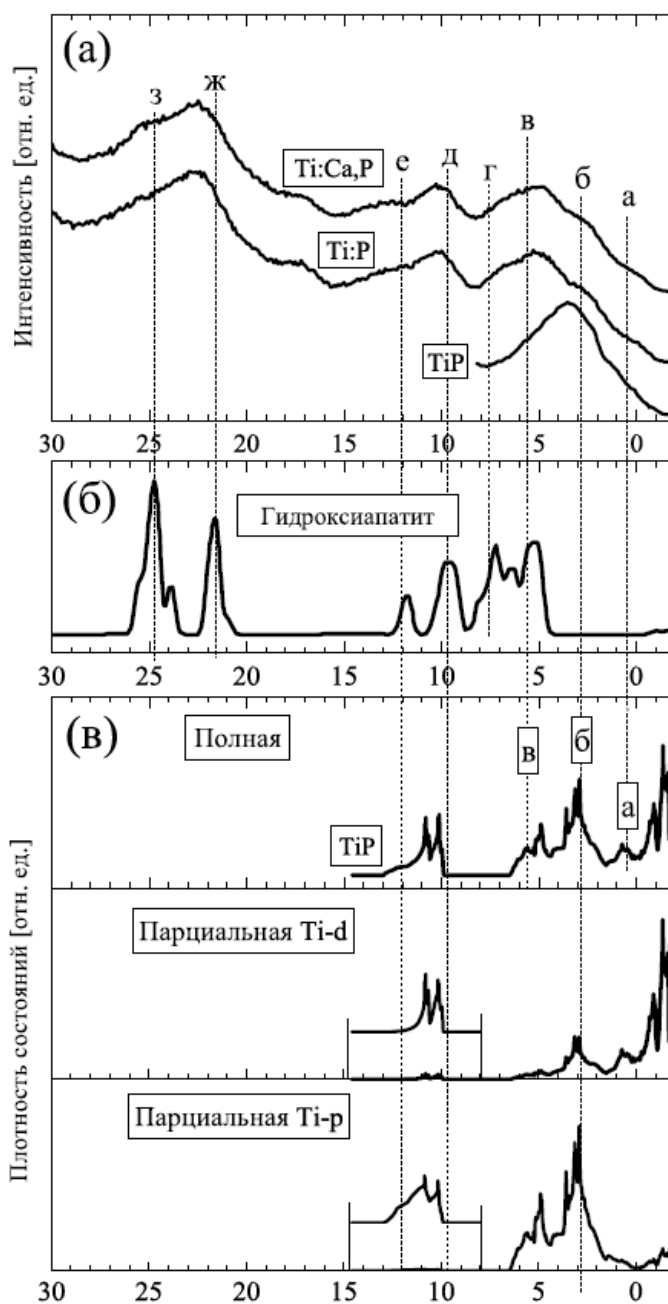


Рис. 1. РФЭС валентной зоны поверхности образцов Ti:P и Ti:Ca,P и опорного спектра TiP (панель а); результаты расчета электронной структуры  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  гидроксиапатита (панель б) и TiP (панель в)

Основные публикации по проекту

1. Surface characterisation of Ti-15Mo alloy modified by a PEO process in various suspensions. Alicja Kazek-Kesik, Grzegorz Dercz, Izabela Kalemba, Katarzyna

- Suchanek, Andrey I. Kukhareno, Danila M. Korotin, Joanna Michalska, Agnieszka Krzakala, Jerzy Piotrowski, Ernst Z. Kurmaev, Seif O. Cholakh, Wojciech Simka. Materials Science and Engineering C 39 (2014) 259–272.*
- Influence of electropolishing and anodic oxidation on morphology, chemical composition and corrosion resistance of niobium. Maciej Sowa, Katarzyna Gren, Andrey I. Kukhareno, Danila M. Korotin, Joanna Michalska, Lilianna Szyk-Warszynska, Michal Mosialek, Jerzy Zak, Elzbieta Pamula, Ernst Z. Kurmaev, Seif O. Cholakh, Wojciech Simka. Materials Science and Engineering C 42 (2014) 529–537.*
  - Formation of biocompatible surface on titanium by ion implantation: combined XPS and DFT study. D.M. Korotin, D.W. Bukhvalov, A.I. Efremov, E.Z. Kurmaev, I.S. Zhidkov, D.V. Gunderov, R.Z. Valiev, N.V. Gavrilov and S.O. Cholakh. Book of Abstract EMRS Spring Meeting 2014, Symposium N: Atomic-scale engineering of multifunctional nano-sized materials and films (26 - 30 May 2014, Lille, France).*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-08-96013

## **НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ СИНТЕЗЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ: ПРОЦЕССЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СПЛАВОВ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ЛЕВИТАТОРАХ И ИСПАРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПАРОВЫХ ГЕНЕРАТОРАХ**

Малыгин А.П., Низовцева И.Г., Иванов А.А., Бритоусова А.В.,  
Стародумов И.О., Александрова И.В., Пинигин Д.А.,  
Шахматов И.С., Дубовой Г.Ю.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.  
E-mail: alexey.malygin@urfu.ru*

*Цель проекта.* Математическое описание структурно-фазовых переходов в материалах, получаемых в процессах кристаллизации и испарения различных веществ, анализ структуры и свойств этих материалов.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* В работе использованы методы отыскания решения в рядах по малым параметрам, теории устойчивости и теории отбора решений из условия микроскопической разрешимости. Применительно к рассматриваемым задачам эти методы ранее не использовались.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* В результате теоретических исследований по проекту в 2014 году были получены точные аналитические решения уравнений квазиравновесной двухфазной зоны (определены температура, концентрация примеси, доля твердой фазы, скорость движения ее границ), на основе которых был определен градиент доли твердой фазы в области фазового перехода. Подстановка этого градиента в соотношение для междендритного расстояния с учетом условия отбора устойчивой скорости роста вершины дендрита позволило определить зависимость междендритного расстояния от параметров процесса кристаллизации (радиуса вершины дендрита, концентрации примеси, температурных градиентов и т.д.). Путем варьирования различных теплофизических и операционных параметров процесса было исследовано их влияние на междендритное расстояние, характеризующее микроструктуру и свойства кристаллических материалов.

В работе показано, что междендритное расстояние уменьшается с увеличением температурного градиента в твердой фазе, который играет роль скорости охлаждения

системы. Кроме того, проведенные расчеты показывают, что междендритное расстояние уменьшается с возрастанием ростового числа Пекле, которое прямо пропорционально скорости дендритного роста. Такое поведение согласуется с известными из литературы экспериментальными данными. Представляется важным отметить то обстоятельство, что развиваемая здесь теория не ограничивается применением в металлургии. Процессы дендритного роста также наблюдаются и в естественных природных условиях. Так, например, развитый здесь аналитический подход может быть использован для расчета междендритного расстояния при эволюции двухфазной зоны в морских льдах.

Важной особенностью развиваемой теории является то обстоятельство, что использованный критерий отбора работает для произвольных значений ростового числа Пекле (а значит, для произвольных скоростей дендритного роста в рамках равновесной теории). Кроме этого, поскольку в литературе известно обобщение использованного критерия отбора на случай вынужденной конвекции, то развиваемая здесь теория обобщается также и на случай течений расплава.

Следующим важным обстоятельством является обобщение развиваемой здесь теории на случай кристаллизации трехкомпонентных (а также многокомпонентных) систем с постоянной скоростью. Развитая теория позволяет определить долю твердой фазы в двухфазной области трехкомпонентной системы, а значит и найти междендритное расстояние в соответствии полученной в настоящей работе формулой. Теоретическое обобщение развиваемого аналитического описания также производится и на нестационарные режимы роста при наличии двухфазной зоны.

*Практическая значимость полученных результатов.* Полученные в ходе выполнения проекта результаты работы могут быть использованы для управления процессами кристаллизации материалов с целью получения оптимальных или заданных свойств таких материалов. Так, например, расчет междендритного расстояния на основе теоретического описания настоящей работы позволяет определять микротвердость и пористость материалов. Установленные теоретически аналитические зависимости между основными параметрами процесса и физико-химическими параметрами кристаллизующихся систем позволяют достигать оптимальных с точки зрения практики условий реализации процесса затвердевания.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Alexandrov D.V., Malygin A.P. *Transient nucleation kinetics of crystal growth at the intermediate stage of bulk phase transitions // Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical.* - 2013. - Vol. 46. - P. 455101-01-16.
2. Александров Д.В., Бритоусова А.В., Вихарев С.В., Иванов А.А., Малыгин А.П., Низовцева И.Г., Стародумов И.О. *Конвективно-кинетическая динамика кристаллизации с областью фазового перехода // Вестник УдГУ.* - 2013. - вып 2. - С. 60-67.
3. Александров Д.В., Бритоусова А.В., Низовцева И.Г. *Решение уравнений двухфазной зоны с учетом конвекции и кинетики в расплаве // Тезисы доклада, XII Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов "Математическое моделирование в естественных науках", 2 - 5 октября 2013 года, г. Пермь, Пермский национальный исследовательский политехнический университет.*
4. Александров Д.В., Вихарев С.В., Иванов А.А., Низовцева И.Г., Малыгин А.П., Стародумов И.О. *Масштабно-инвариантные свойства двухфазной зоны при затвердевании бинарных систем // Тезисы доклада, XII Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов "Математическое моделирование в естественных науках", 2 - 5 октября 2013 года, г. Пермь, Пермский национальный исследовательский политехнический университет.*



5. Александров Д.В., Бритоусова А.В., Низовцева И.Г. Направленное затвердевание с двухфазной зоной при наличии кинетики и конвекции в расплаве // Тезисы доклада, Всероссийская научная конференция по математике и механике, 02-04 октября 2013 года, г. Томск, Национальный исследовательский Томский государственный университет.
6. Александров Д.В., Вихарев С.В., Иванов А.А., Низовцева И.Г., Малыгин А.П., Стародумов И.О. Математическое моделирование фрактальных свойств двухфазной зоны при затвердевании бинарных расплавов // Тезисы доклада, Всероссийская научная конференция по математике и механике, 02-04 октября 2013 года, г. Томск, Национальный исследовательский Томский государственный университет.
7. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Nucleation kinetics and crystal growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*-2014.- Vol. 22.- P. 015003-01-08.
8. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. Nucleation and particle growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions in metastable systems // *Proceedings of the Royal Society A.*- 2014.- Vol. 470.- P. 20130647-01-
9. Александров Д.В., Александрова И.В., Иванов А.А., Малыгин А.П., Низовцева И.Г. Нелинейный анализ устойчивости затвердевания с областью фазового перехода // *Расплавы.*- 2014.- N 2.- С. 27-43.
10. Alexandrov D.V., Britousova A.V. Interdendritic spacing in growth processes with a mushy layer // *AIP Conference Proceedings* (принята к печати).

Проект РФФИ – «Урал» № 13-08-96060

## **ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ**

Патракеев М.В., Леонидов И.А., Марков А.А., Меркулов О.В.,  
Чесноков К.Ю., Ушаков А.Е.

*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН*  
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.  
E-mail: patrakeev@ihim.uran.ru

*Цель проекта* – разработка приемов для целенаправленной коррекции функциональных характеристик материалов кислородных мембран на основе результатов изучения их фундаментальных свойств – кислород-ионной и электронной проводимости, кислородной нестехиометрии, кристаллической и дефектной структуры.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* Наиболее важный подход, позволяющий эффективно работать над задачей по созданию новых мембранных материалов, состоит в выполнении широкого комплекса исследований, включающего следующие стадии:

1. Выбор базовой функциональной характеристики мембранных материалов, требующей оптимизации (кислородная проницаемость, стабильность в восстановительных условиях, стрессоустойчивость).

2. Идентификация особенностей структуры и состава материала, оказывающих влияние на целевую функциональную характеристику. Выбор приемов коррекции характеристики путем изменения состава.

3. Синтез нескольких материалов измененного состава, выполнение фазовой и структурной аттестации.

4. Измерения электрофизических, термодинамических и термомеханических свойств новых материалов.

5. Анализ экспериментальных данных и моделирование на их основе функциональных характеристик новых материалов. Выбор лучших материалов для испытаний в качестве мембран.

6. Изготовление кислородных мембран из новых материалов и их тестирование в реакторе парциального окисления метана с целью оценки эффективности выполненной коррекции функциональных характеристик.

Использование описанного выше комплексного подхода обеспечивает высокую эффективность целенаправленного совершенствования материалов и кратчайший путь от идеи до ее реализации. Возможность использования такого подхода обеспечена наличием у исследовательской группы комплекса измерительных установок для изучения фундаментальных свойств материалов, оборудования для изготовления трубчатых керамических мембран и стенда для испытаний мембран в условиях окислительной конверсии метана.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* В ходе выполнения второго этапа проекта были синтезированы сложные оксиды серии  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  для  $x=0.1, 0.17, 0.25, 0.33$  и изучены их термодинамические, термомеханические и транспортные свойства. Установлено, что частичное замещение железа на марганец значительно уменьшает парциальную мольную энтропию кислорода и увеличивает энергию его связи с кристаллической решеткой оксида. Такое влияние марганца должно способствовать уменьшению термического и химического расширения оксида. Действительно, на рис.1 представлены результаты дилатометрических измерений, которые свидетельствуют о том, что относительное удлинение керамик  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  при нагревании уменьшается с увеличением концентрации марганца.

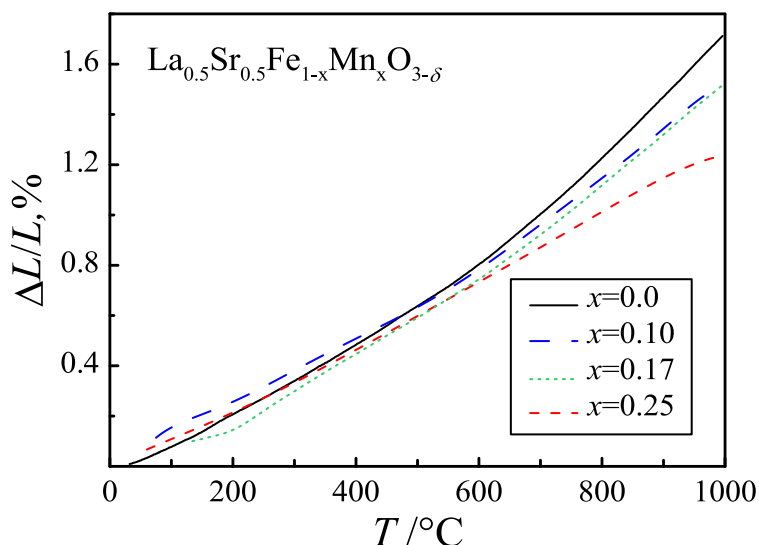


Рис.1. Относительное удлинение керамических образцов  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  при нагревании.

Анализ результатов измерения электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода позволил определить ионную, электронную и дырочную проводимости оксидов. Установлено, что при  $x=0.1$  как ионная так и электронная проводимость оксида уменьшается относительно  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ , но по мере увеличения концентрации марганца обе характеристики начинают возрастать и при  $x=0.33$  электронная проводимость оксида совпадает с характеристикой  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ , а ионная проводимость при 950 °C становится выше, чем в незамещенном феррите. Природа сложного влияния марганца на транспортные свойства феррита требует детального

изучения. Можно предположить, что введение марганца в небольшом количестве приводит к значительным локальным искажениям решетки, что оказывает негативное влияние на подвижность как ионных, так и электронных носителей заряда. Положительное влияние марганца, связанное с подавлением формирования железокислородных тетраэдров, сказывается при значительных концентрациях допанта.

Для оценки возможности использования изученных в работе ферритов в качестве мембранных материалов, кислородная проницаемость мембран из  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от градиента парциальных давлений кислорода была рассчитана на основе полученных экспериментальных данных, согласно известному выражению:

$$j(\text{O}_2) = \frac{RT}{16F^2L} \int_{p''}^{p'} \sigma_{\text{amb}} d \ln p(\text{O}_2) \quad (1)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея,  $L$  – толщина мембраны,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $p'$  и  $p''$  – парциальные давления кислорода со стороны высокого и низкого давления,  $\sigma_{\text{amb}}$  – амбипорлярная проводимость, которая связана с ионной проводимостью и суммарной электронной проводимостью ( $\sigma_{\text{np}}$ ) как:

$$\sigma_{\text{amb}} = \frac{\sigma_i \cdot \sigma_{\text{np}}}{\sigma_i + \sigma_{\text{np}}} \quad (2)$$

На рис.2 показаны расчетные плотности потока кислорода через мембраны из оксидов  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  толщиной 1мм при температуре 950°C в зависимости от парциального давления кислорода на стороне низкого давления, в то время как сторона высокого давления омывается воздухом. Максимальную плотность потока кислорода демонстрирует состав с  $x=0.33$ . Этот материал превосходит по кислородной проницаемости феррит  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ , считавшийся до сих пор лучшим мембранным материалом для парциального окисления метана. Принимая во внимание тот факт, что термическое и химическое расширение оксида  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{3-\delta}$  ниже, чем в незамещенном феррите, можно заключить, что в результате выполнения программы проекта идентифицирован очень перспективный материал для изготовления керамических кислородных мембран.

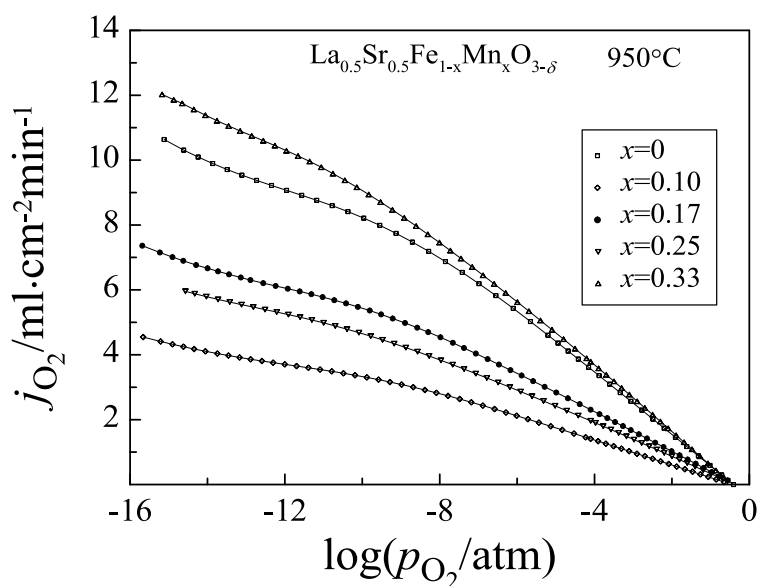


Рис.2. Расчетные зависимости кислородной проницаемости керамических мембран из оксидов  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  толщиной 1 мм от парциального давления кислорода на проникающей стороне, в то время как питающая сторона омывается воздухом.

*Практическая значимость полученных результатов.* В результате изучения кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии, термомеханических и транспортных характеристик сложных оксидов серии  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ , а также моделирования кислородной проницаемости, выполненного с использованием экспериментальных данных, обнаружен новый перспективный материал для изготовления керамических кислородных мембран для каталитических мембранных реакторов парциального окисления метана.

*Основные публикации по проекту*

1. В.Л. Кожевников, И.А. Леонидов, М.В. Патракеев, *Керамические мембраны со смешанной проводимостью и их применение. Успехи химии*, 2013 (82) 772-782.
2. М.В. Патракеев, А.А. Марков, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников. *Новые подходы к переработке природного газа. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции. «Развитие арктики и приполярных регионов» Уральский федеральный университет, 15-16 мая 2014 г., Екатеринбург, стр. 169-172.*
3. А.А. Марков, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников. *Получение водорода с использованием оксидных кислородпроводящих мембран. Труды совещания. 12-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» Институт проблем химической физики Российской академии наук, 3-5 июля 2014 г., Черноголовка, Московская обл, стр. 249-250.*
4. V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev. *Ion transport membrane technology for the primary processing of natural gas. "Energy production and management in the 21st century: The quest for sustainable Energy". Ed. C.A. Brebbia, E.R. Magaril, M.Y. Khodorovsky. Vol.2, WIT Press 2014, p. 809-820.*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-08-96061

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕЖСЛОЙНОГО РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ СВАРКИ ВЗРЫВОМ И ДАВЛЕНИЕМ, ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Смирнов С.В., Веретенникова И.А., Мясникова М.В.,  
Трушина Е.Б., Шихов С.Е.

*Институт машиноведения Уральского отделения РАН,  
620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.  
E-mail: svvs@imach.uran.ru*

*Основной фундаментальной задачей проекта*, на решение которой направлен проект, является установление и описание закономерностей поврежденности и разрушения при пластической деформации зон бездиффузионного соединения металлических материалов.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* При разработке феноменологической модели поврежденности и разрушения по механизму расслоения при пластической деформации был использован положительный опыт, приобретенный авторами проекта при разработке моделей когезионного разрушения (*Journal of Materials Processing Technology*. 1998, v. 74; *International Journal of Fracture*, 2000, v.103; *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*. 2003, 26; *Key Engineering Materials*, v.528 (2013) и др.).

Исследование развития деформационных микродефектов на границе соединения, а также фрактографический анализ поверхностей расслоения, осуществлялись с использованием сканирующей электронной микроскопии и методов локального микрорентгеноспектрального анализа на приборе Tescan VEGA II XMU и интерференционной микроскопии на бесконтактном проилографе-профилометре NT1100. Определение диаграмм сопротивления деформации материала соединительного слоя производилось с использованием оригинальных авторских методик, основанных на анализе результатов диаграмм вдавливания инденторов разной формы (Известия ВУЗов. ЧМ. 2007. №3; Дефектоскопия. 2008. №12) на приборах кинетического индентирования «МИНИТЕСТ –УТ» и «ИНДЕНТОР 2».

В качестве материалов для исследований на данном этапе выполнения проекта были выбраны: слоистые листовые материалы «сталь 08X18H10T+сталь 10», «12X18H10T+сталь 20+12X18H10T» и «медь М1+сталь 20+медь М1», полученное сваркой взрывом; катанка из меди М00К с участками сварки встык методом холодной сварки давлением, биметаллическое соединения «сталь 12X18H10T+сплав АД0+сплав АМГ6», полученное методом совместной горячей прокатки. Выбор слоистых материалов с коррозионостойкой сталью обусловлен их широкими перспективами для применения в промышленности при изготовлении деталей, аппаратов и сосудов, работающих. Метод соединения сваркой встык бунтов из медной катанки используется при волочении кабельной проволоки с целью повышения производительности волочильных станов.

Моделирование напряженно-деформированного состояния при прокатке биметаллической полосы, изготовленной методом сварки взрывом, и волочении проволоки с участком стыковой сварки давлением осуществлялось с использованием программы конечно-элементного анализа ANSYS v.14.0 на многопроцессорном кластере URAN Института математики и механики УрО РАН. Исследование предельных нормальных и сдвиговых деформаций при механических испытаниях на сервогидравлической установке Instron 8801 осуществлялось экспериментально с использованием 3D системы бесконтактного измерения деформации StrainMaster, основанной на методе корреляции цифровых изображений, и с использованием результатов моделирования условий проведения испытаний в программе конечно-элементного анализа ANSYS v.14.0.

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.*

1) Осуществлено конечно-элементное моделирование прокатки однослойной, двухслойной и трехслойной полос. Адекватность моделирования проверена по результатам сравнения экспериментальных и расчетных данных по распределению нормальных напряжений на контактной поверхности металла с валками. Проанализировано полученное при моделировании распределение показателей напряженно-деформированного состояния и накопленной степени деформации сдвига на середине свободной боковой кромки при прокатке однослойной полосы из стали 20 и среднего слоя из стали 20 в материалах «12X18H10T+сталь 20+12X18H10T» и «медь М1+сталь 20+медь М1». В результате было показано, что их отличие является несущественным, поэтому для целей прогнозирования когезионного разрушения при прокатке слоистых материалов можно упростить моделирование, ограничиваясь расчетом параметров напряженно-деформированного состояния для случая прокатки однородной однослойной полосы тех же размеров. Установлено, что для целей прогнозирования расслоения слоистых материалов, полученных сваркой взрывом, при прокатке следует явным образом вводить в конечно – элементную модель граничный соединительный слой с его экспериментально определенными механическими свойствами. Это связано с тем, что значения параметров напряженно-деформированного состояния, рассчитанные для прокатки однородной однослойной полосы и полосы с выделенным граничным слоем, значительно отличаются.

2) Проведено экспериментальное исследование разрушения боковой поверхности двухслойной полосы «08X18H10T+ сталь 10». Установлено, что расслоение при прокатке происходит по механизму сдвига. При дальнейшей прокатке сдвиг слоев полосы при уширении продолжается, и, вследствие неблагоприятного напряженно-деформированного состояния, происходит разрушение свободной боковой кромки слоя из стали 10. Объединение трещин расслоения и трещин на боковой поверхности приводит к возникновению трещины, распространяющейся вглубь полосы, и возникновению поперечного разрыва. Сопоставление результатов расчетов по разработанной модели поврежденности и разрушения слоистых металлических материалов по механизму расслоения с экспериментальными данными, полученными при прокатке биметалла «08X18H10T+сталь 10», показало, что разработанная модель может быть использована для прогнозирования расслоения при прокатке слоистых металлических материалов, полученных сваркой взрывом.

3) Разработана экспериментально-теоретическая методика для исследований локальной адгезионной прочности на сдвиг сцепления слоев в биметаллических соединениях малых размеров с промежуточным плакирующим слоем на основе экспериментальных данных и конечно-элементного моделирования процесса внедрения индентора в зону промежуточного пластичного плакирующего слоя. С использованием разработанной методики была исследована локальная адгезионная прочность на сдвиг сцепления слоев в биметаллических соединениях, полученных методом совместной прокатки листов алюминиевого сплава АМг6 и коррозионно-стойкой стали 12Х18Н10Т с покрытием из алюминиевого сплава АД1. Обработка расчетных данных позволила установить, что адгезионная прочность на сдвиг для данного соединения составляет 63 МПа, что согласуется с результатами испытаний на сдвиг путем растяжения.

4) С использованием оригинальных методик кинетического индентирования инденторами Виккерса и Кнуппа были исследованы сопротивление деформации и пластичность сварных соединений медной катанки марки М00К, полученных методами холодной сварки и холодной сварки с подогревом на ООО «Катур-инвест», которое входит в состав ОАО УГМК. Обработка результатов исследований по растяжению образцов с нанесенными концентраторами в области швов, позволили построить диаграммы предельной пластичности, показывающие зависимость степени деформации сдвига до разрушения от показателя напряженного состояния.

5) Построена конечно-элементная модель волочения медной катанки со сварочным швом, произведен анализ напряженно-деформированного состояния металла в области шва и накопление поврежденности для швов, полученных методами холодной сварки и холодной сварки с подогревом. В результате моделирования установлено, что, несмотря на меньшую деформационную способность шва, разрушение происходит не по шву, а в зоне основного металла, прилегающей к шву. Данное явление возникает вследствие того, что материал шва предварительно упрочнен. Поэтому, в процессе его деформирования за швом в основном металле возникает зона значительных растягивающих напряжений что, в конечном счете, приводит к ее разрушению.

*Практическая значимость полученных результатов.* Актуальность задачи проекта для инженерных наук определяется необходимостью развития перспективного подхода к разработке технологий, когда уже на стадии их проектирования требуется обоснованно ограничить режимы технологической обработки, чтобы не разрушить материал, а для изделий ответственного назначения - не допустить дефектов микрорасслоения, которые потенциально могут являться очагами разрушения при эксплуатации. Созданные на основе результатов проведенных исследований типовые программные модули будут являться инновационным продуктом современного уровня для металлургических и машиностроительных предприятий, производящих и обрабатывающих биметаллические и многослойные соединения. Задачи проекта соответствует приоритетному для

Свердловской области направлению фундаментальных исследований «Новые материалы и технологии».

*Основные публикации по проекту*

1. Смирнов С.В., Веретенникова И.А., Каманцев И.С., Трушина Е.Б. Исследование разрушения границы соединения слоев у полученной сваркой взрывом биметаллической полосы “08X18H10T-Сталь 10” при прокатке // Производство проката. – 2014. – № 7. – С. 14-19.
2. Поврежденность и разрушение при пластической деформации слоистых металлических материалов, полученных сваркой взрывом // Тезисы VIII Российской научно-технической конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций». Екатеринбург: ИМАШ УрО РАН, 2014, с. 142
3. Смирнов С.В., Веретенникова И.А. Модель поврежденности и прогнозирование разрушения расслоением слоистого металлического материалов, полученного сваркой взрывом // Сборник докладов Международной конференции «Успехи механики сплошных сред». Иркутск: ООО «Меганпринт», 2014, с. 448 – 455.
4. Veretennikova I.A., Smirnov S.V. A model of damage and fracture of the intermediate layer in metal materials produced by explosive welding during plastic deformation // Book of Abstracts of XLII Summer School – Conference “Advanced Problems in Mechanics” (Sankt-Petersburg, 30 June – 5 July 2014), p. 129

Проект РФФИ – «Урал» № 13-08-96056

**СОЗДАНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ РАДИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И УСТРОЙСТВ ДЛЯ ИХ РЕАЛИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ПУЧКОВ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА**

Соковнин С.Ю., Мурзакаев А.М., Щербинин С.В., Ильвес В.Г.,  
Балезин М.Е., Батина П.А., Красный О.Д.

*Институт электрофизики Уральского отделения РАН,  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106.  
E-mail: sokovnin@ier.uran.ru*

*Цели проекта.* На основе ускорителя УРТ-1М разрабатывался технологический комплекс для разработки основ радиационных технологий стерилизации различных материалов электронным и тормозным излучением при двустороннем облучении.

Проведение исследований и разработка металлокерамического катода большого размера с высоким ресурсом без изменения эмиссионной способности для использования в радиационных технологиях.

Исследование влияния режима работы ускорителя и вакуумных условий на ресурс работы катода.

Выполнение комплекса мер по повышению ресурса и надежности работы других элементов ускорителя УРТ-1М, прежде всего системы формирования высоковольтного импульса, особенно на высоких частотах работы.

Выполнялась разработка основ перспективных радиационных технологий, в частности получение нанофосфоров сложного состава.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.* В процессе эксплуатации ускорителя электронов УРТ-1 были выявлены некоторые недостатки, которые привели к необходимости его модернизации. Прежде всего, это относится к

компоновке ускорителя, которая требовала для его сборки-разборки помещения, оборудованного грузоподъемником с высотой до крюка ~4 м. Эти недостатки были во много устранены в ускорителе УРТ-1М. Однако новая компоновка ускорителя привела к существенному увеличению объема бака с трансформаторным маслом (на 17%), в котором находится схема формирования высоковольтных импульсов, по сравнению с объемом бака ускорителя УРТ-1.

Для применения в установке «УМО», которая монтируется на шасси высокой проходимости, существенное значение имеет масса и геометрические размеры, а также возможность перевозки ускорителя с сохранением работоспособности. Кроме того, для обеспечения требуемой скорости набора поглощенной дозы при облучении изделий в режиме генератора тормозного излучения, требовалось существенно (примерно в 6 раз) увеличить мощность в пучке электронов. Указанные выше проблемы были решены при создании ускорителя УРТ-1М-300.

Мобильная установка «УМО» предназначена для обеззараживания одежды, обуви, документов и личных вещей от патогенных микроорганизмов в полевых условиях (с плотностью контаминации до  $1 \cdot 10^5$  КОЕ/см<sup>2</sup>), а также для дезинфекции денежных знаков на бумажной основе, почтовых отправлений, стерилизации изделий медицинского назначения, обеззараживания медицинских отходов.

Установка создана на основе четырех модернизированных ускорителей электронов УРТ-1М-300, которые установлены попарно так, чтобы обеспечить геометрию двухстороннего облучения. Ускорители и вспомогательные системы установки имеют встроенную компьютеризированную систему контроля и измерения параметров, при этом дистанционный пульт управления имеет связь установкой по оптоволоконному каналу.

Методом испарения мишени электронным пучком мишеней из поликристаллических фосфоров  $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}:\text{Eu}$  получены нанопорошки (НП) в аморфном состоянии.

Для получения НП вначале были синтезированы соединения  $\text{Ca}_2\text{Y}_{6,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$  ( $\delta$  – нестехиометрия) со структурой оксиапатита. Синтез образцов осуществляли обжигом на воздухе смеси реактивов  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  с содержанием основного вещества не менее 99.99%. Стехиометрические количества исходных компонентов были смешаны в агатовой ступке с добавлением этанола. Затем порошки были помещены в алундовые тигли и обожжены на воздухе в температурном интервале 1000–1450°C, с промежуточным перетиранием шихты. Общее время обжига составило 100 ч. Параметры решетки соединения  $\text{Ca}_2\text{Y}_{6,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ :  $a = 9.34719$ ,  $c = 6.78283$  Å.  $V = 513.220$  Å<sup>3</sup>.

НП получали испарением керамических мишеней, полученных из  $\text{Ca}_2\text{Y}_{6,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ , на воздухе с помощью ИЭП на установке НАНОБИМ-2:  $U = 40$  кВ,  $f = 100$  Гц,  $I = 0,5-0,6$  А. Время эксперимента – 60 мин. Осаждение НП из мишени производили на стекло. Порошки имели белый цвет. Средний размер частиц НП оценивали методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (ВЕТ) и определяли по результатам HR-ТЕМ. Характеристики ВЕТ поверхности и свойства наночастиц:  $S_{\text{уд}}(\text{ВЕТ}) = 232,25$  м<sup>2</sup>/г,  $\rho = 4.38$  г/см<sup>3</sup>,  $d_{\text{ВЕТ}} \approx 6$  нм. По данным HR-ТЕМ  $d_{\text{HR-ТЕМ}} = 15-18$  нм. По данным микроскопии НП практически аморфные (микроскоп JEOL JEM 2100). На рис. 11 представлены ТЕМ снимки НП, полученного на основе  $\text{Ca}_2\text{Y}_{6,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ . НП по данным РФА рентгеноаморфные. Для определения температуры ( $T_{\text{кр}}$ ) начала кристаллизации НП проведен синхронный DSC-TG анализ (нагрев) наночастиц образца. Установлено, что  $T_{\text{кр}} = 300^\circ\text{C}$ .

*Важнейшие результаты, полученные за отчетный период.* На основе ускорителя УРТ-1М (с ускоряющим напряжением до 1 МВ, мощностью пучка электронов 6 кВт, длительностью импульса 100 нс и частотой повторения импульсов до 300 Гц.) создан технологический комплекс из четырех ускорителей в рамках выполнения опытно-конструкторской работы «Разработка мобильной установки для физического обеззараживания одежды, обуви, документов и личных вещей от патогенных



микроорганизмов», шифр «Пингвин» по федеральной целевой программе «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2013 годы)» для нужд Минобороны России в 2011 г.

Для получения электронного пучка шириной до 400 мм разработаны металлодиэлектрический и металлодиэлектрический катоды из нескольких элементов с неравномерностью распределения плотности тока пучка электронов на выходной фольге ~15% и высоким ресурсом ( $10^9$  импульсов) без существенного изменения эмиссионной способности для использования в радиационных технологиях.

Выполнен комплекс мер по повышению ресурса и надежности работы других элементов ускорителя УРТ-1М, прежде всего системы формирования высоковольтного импульса, особенно на высоких частотах работы. Разработаны элементы автоматизированной системы непрерывного контроля распределения плотности тока пучка электронов большого сечения на выходе ускорителя, которая позволит минимизировать риски нарушения режима облучения.

Впервые методом испарения электронным пучком мишени из поликристаллов состава  $\text{Ca}^2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$  получены НП силиката в наноморфном состоянии. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики фосфоров  $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$  в поликристаллическом состоянии и полученном на основе поликристаллов наноморфном состоянии. Обнаружена модификация КР- спектра при уменьшении частиц от микро- до наноразмерного состояния. Обнаружен резонансный перенос энергии возбуждения от ионов  $\text{Eu}^{3+}$  ионам  $\text{Eu}^{2+}$  в микро- и нанофосфорах.

Все разработанные технологии, материалы и образцы оборудования не имеет мировых аналогов, защищены патентами РФ или готовятся заявки на патент РФ.

*Практическая значимость полученных результатов.* Разработанный мобильный комплекс «УМО» вскоре пройдет государственные испытания, а также может быть использован в зонах ЧС. Ускоритель УРТ-1М-300, катоды и другие разработанные элементы могут быть использованы в радиационных технологиях.

#### *Основные публикации по проекту*

1. Ильвес, С.Ю. Соковнин, С.А. Упоров С.А, М.Г.Зуев // *Свойства аморфно-нанокристаллического порошка  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , полученного импульсным электронным испарением* / ФТТ, 2013. т.55.в.6. с. 1171-1178 DOI 10.1134/S1063783413060127
2. В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин // *Влияние допирования железом на структурные и магнитные свойства наночастиц  $\text{ZnO}$ , полученных методом импульсного электронного испарения* / Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 11, с.2201-2211 DOI: 10.1134/S1063783414110110.
3. М.Г. Зуев, С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес // *Нанолюминофоры на основе силикатов РЗЭ / Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под Тверь: Твер. гос. ун-т, □общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. с.104-111. □ Вып. 5. □2013. ISBN 978-5-7609-0877-3*
4. M.G. Zuev, S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves // *New radiopaque contrast agents based on tantalates yttrium and lanthanum in nanodimensional condition* / *Proceedings of the 1st ISN2A, 1st International Symposium on Nanoparticles/Nanomaterials and Applications ISN2 A 2014. Proteomass Scientific Society (Portugal): Caparica, Portugal, 2014. ISBN: 978-989-98415-9-8. p.182-183.*
5. Sokovnin S.Yu., Zuev M.G., Il'ves V.G., Baklanova I.V. // *Spectral characteristics of the nanophosphors, received on the basis of  $\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$  polycrystals* / *International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects : : Publishing House of the IOA SB RAS, 2014. 542 pp. ISBN 978-5-94458-146-4. p. 406.*

6. S.Yu. Sokovnin, M.E. Balezin, S.V.Scherbinin // *Accelerator URT-1M-300 for mobile installation / International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects : : Publishing House of the IOA SB RAS, 2014. 542 pp. ISBN 978-5-94458-146-4. p. 181.*
7. В.Г. Ильвес, М.И. Власов, И.И. Мильман, С.Ю. Соковнин, А.И. Сюрдо // *Способ получения тонкослойного, основанного на эффектах термически и/или оптически стимулированной люминесценции детектора заряженных частиц ядерных излучений на основе оксида алюминия/ Патент РФ № 2507 629 опубликован 20,02,2014, Бюл.№5*
8. Зуев М.Г., Соковнин С.Ю. Ильвес В.Г., Бакланова И.В. // *Сложный силикат редкоземельных элементов в наноморфном состоянии / заявка № 2013118914 положительное решение 2014.07.18*

Проект РФФИ – «Урал» № 13-08-96078

### **ФОРМИРОВАНИЕ СВЕРХМОЩНЫХ ИМПУЛЬСОВ НАПРЯЖЕНИЯ С ПИКОСЕКУНДНЫМ ФРОНТОМ НА ОСНОВЕ ТУННЕЛЬНО-УДАРНОГО ИОНИЗАЦИОННОГО ПРОБОЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

Цыранов С.Н., Любутин С.К., Словиковский Б.Г., Педос М.С., Тимошенко С.П., Бушляков А.И., Гусев А.И., Игнатенко Ю.Г.

*Институт электрофизики Уральского отделения РАН,  
620016, Екатеринбург, Амундсена, 106  
E-mail: serg@ier.uran.ru*

Открытие эффекта сверхбыстрого пробоя высоковольтных диодных структур, основанного на возбуждении и распространении в структуре сверхбыстрого ударно-ионизационного фронта при воздействии на нее короткого импульса обратного напряжения [1], привело к созданию нового класса мощных пикосекундных переключателей, способных коммутировать пиковую мощность  $10^5$ – $10^6$  Вт на один  $p$ – $n$ -переход за время  $\sim 10^{-10}$  с (см. [2] и ссылки в этой работе). При таком механизме пробоя коммутационные характеристики прибора существенным образом зависят от максимальной величины электрического поля в структуре  $E_m$  в процессе возбуждения и распространения фронта ударной ионизации. Так, увеличение  $E_m$  в кремниевой структуре от  $\sim 300$  кВ/см до  $\sim 1$  МВ/см (порог туннелирования, или зинеровского пробоя) приводит к возрастанию концентрации электронно-дырочной плазмы за фронтом ионизации и скорости движения фронта более чем на порядок величины. Это позволяет примерно в это же число раз увеличить плотность тока и снизить время заполнения структуры плотной плазмой (время коммутации).

В работах [3,4] для увеличения быстродействия мощного переключателя с большим количеством последовательно соединенных структур последний был встроен в разрыв внутреннего проводника коаксиальной линии передачи энергии. В таком подходе реализуется механизм последовательного переключения структур из-за резко неоднородного распределения входного импульса напряжения по структурам прибора, при этом время нарастания выходного напряжения определяется процессом переключения нескольких последних структур прибора. На выходе формировались импульсы с фронтом 100 пс при плотности переключаемого тока  $12$  кА/см<sup>2</sup>. Численное моделирование, проведенное в рамках этих же работ, показало, что скорости роста обратного напряжения  $dU/dt$  на единичной структуре достигает 40–80 кВ/нс. Было также показано, что при таких значениях  $dU/dt$  поле  $E_m$  в структуре в процессе прохождения фронта может достигать  $\sim 1$

МВ/см даже в том случае, когда диод содержит технологические примеси с глубокими уровнями ионизации с концентрацией  $N_{PI} < 10^{11} \text{ см}^{-3}$ .

В настоящей работе, являющейся продолжением [3,4], исследуется процесс переключения тока прибором, встроенным в коаксиальную линию и переключающим пиковую мощность более 200 МВт при амплитудном значении плотности тока  $60 \text{ кА/см}^2$  и  $dU/dt$  свыше  $100 \text{ кВ/нс}$ .

В экспериментальной части работы реализован процесс пикосекундной коммутации сверхплотного тока кремниевым диодным коммутатором, встроенным в коаксиальную линию передачи энергии (рис.1). Коммутатор 3 встроен в разрыв внутреннего проводника коаксиальной линии с электродами 1 и 2. Внутренний диаметр наружного проводника линии  $D$  лежит в диапазоне  $15 - 30 \text{ мм}$ . Линия заполнена трансформаторным маслом  $\epsilon = 2.25$ , волновое сопротивление линии  $48 \text{ Ом}$ . Коммутатор выполнен в виде сборки последовательно соединенных диодов. Каждый диод представляет собой молибденовый диск диаметром  $6 \text{ мм}$  и толщиной  $0.7 \text{ мм}$ , на который напаяно 4 последовательные кремниевые структуры  $p^+ - p - n - n^+$ -типа, имеющих сопротивление  $n$ -кремния  $- 50 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , площадь  $S = 0.04 - 0.06 \text{ см}^2$ , толщину структуры  $- 350 \text{ мкм}$ , глубин залегания  $p-n$ -перехода  $- 150 \text{ мкм}$ . Конструкция прибора позволяет изменять количество последовательных диодов в сборке  $N_D$  от 1 до 14 штук. Длина активной части коммутатора при максимальном  $N_D - 33 \text{ мм}$ .

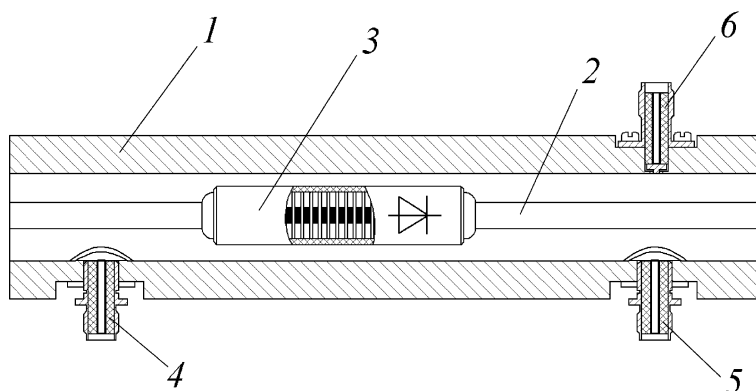


Рис. 1. Конструкция участка линии с исследуемым коммутатором.

Входной импульс напряжения регистрировался емкостным датчиком 4 зонтичного типа, выходной импульс – датчиками 5 (зонтичный) и 6 (штыревой) (рис. 1). В качестве регистратора использовался цифровой осциллограф Tektronix TDS-6154C ( $15 \text{ ГГц}$ , дискретизация  $25 \text{ пс}$ ).

Структуры, составляющие прибор, включаются последовательно друг за другом, а процесс коммутации тока в каждой структуре основан на инициировании и прохождении в ней сверхбыстрого фронта ионизации. В линии с диаметром наружного проводника  $15 \text{ мм}$  получены импульсы с амплитудой более  $100 \text{ кВ}$ , пиковой мощностью  $280 \text{ МВт}$  и фронтом  $40 \text{ пс}$  (рис. 2). Максимальная скорость нарастания выходного напряжения на фронте импульса достигает  $2 \text{ МВ/нс}$  при амплитудном значении плотности коммутируемого тока  $60 \text{ кА/см}^2$ . Для полупроводниковых коммутаторов сочетание полученных параметров реализовано впервые.

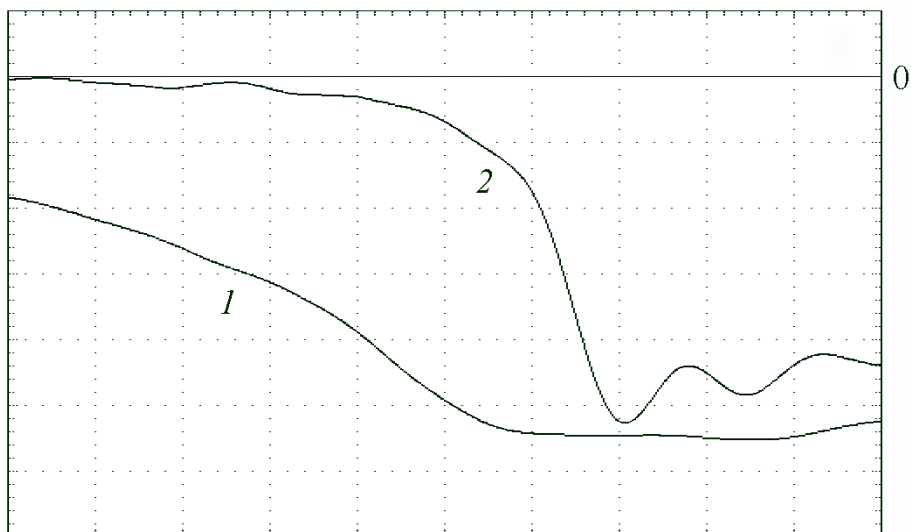


Рис. 2. Осциллограммы импульсов напряжения при  $N_D = 11$ : Входной импульс (кривая 1, датчик 4, амплитуда 145 кВ) и выходной (кривая 2, датчик 6, амплитуда 117 кВ) развертка по времени -50 пс/деление.

Ниже приведены результаты исследований процесса обострения фронта одиночных импульсов напряжения, подаваемых на коммутатор, расположенный в коаксиальных линиях разного диаметра (рис. 3). Для линий всех диаметров зависимости имеют четко выраженную область насыщения при числе диодов  $N_D$  в диапазоне от 9 до 15.

Известно, что коаксиальные линии имеют ограничение по частоте проходящих волн ТЕМ типа, когда длина волны становится сопоставимой с диаметром линии. В этом случае, минимально возможная длительность импульса  $t_{r, \min}$  соответствует возбуждению волн ТЕ типа с частотой  $f_{TE}$ . Соотношение для  $t_{r, \min}$  и  $f_{TE}$  следующее [4]:

$$t_{r, \min} \approx 0.4 / f_{TE} \quad f_{TE} = \frac{2c}{\pi(D+d)\sqrt{\epsilon}} \quad (1)$$

где  $D$  и  $d$  - внешний и внутренний диаметры коаксиальной линии,  $c$  - скорость света в вакууме.

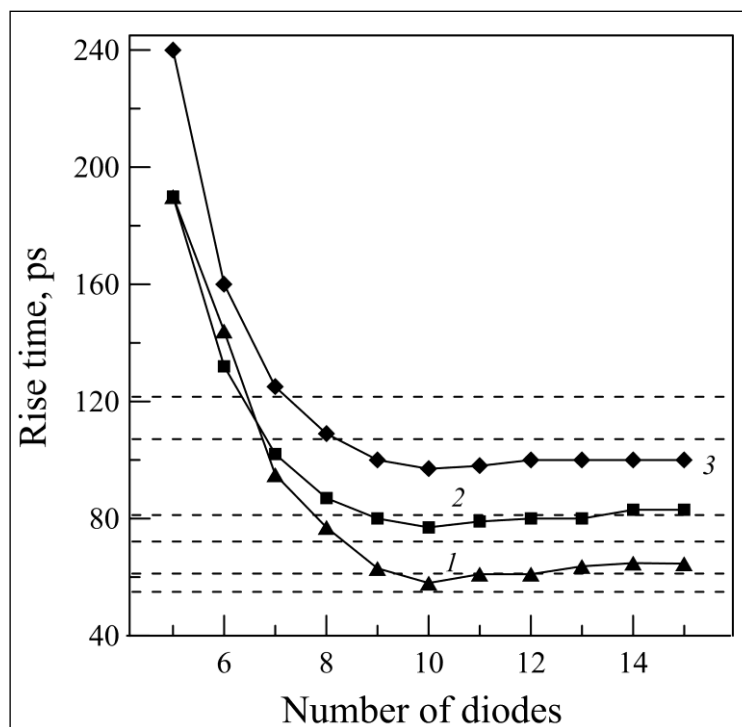


Рис. 3. Зависимость длительности фронта импульса напряжения после переключения (уровень 0.2–0.9) от числа диодов в коммутаторе, размещенном в коаксиальной линии диаметра  $D = 15$  (кривая 1), 20 (кривая 2), and 30 (кривая 3) мм.

Расчетные области для  $t_{r, min}$  показаны на рис. 3 как горизонтальные пунктирные линии для каждой коаксиальной линии. Замечено, что хорошее соглашение между расчетным  $t_{r, min}$  и экспериментальным значением  $t_r$  в области насыщения, достигнуто для линий, имеющих  $D = 15$  и 20 мм. Для 30-миллиметровой линии экспериментальные значения длительности фронта импульса напряжения  $t_r$  приблизительно на 15% ниже, чем расчетные в соответствии с уравнением (1).

Расчеты показали, что в условиях эксперимента  $dU/dt > 80$  кВ/нс и поле  $E_m$  слабо зависит от концентрации примеси с глубокими уровнями  $N_{PI}$  и всегда достигает порога зинеровского пробоя. Так, при  $dU/dt > 100$  кВ/нс и  $N_{PI} = 10^{13}$  см<sup>-3</sup> величина  $E_m$  в процессе распространения фронта лежит в диапазоне 0.9–1.0 МВ/см, а при  $N_{PI} \leq 10^{12}$  см<sup>-3</sup> – в диапазоне 1.0–1.1 МВ/см.

В отличие от других методов коммутации тока в полупроводниках, включая и оптические методы генерации плазмы в структуре, в работе показана возможность формирования импульсов, имеющих длительность фронта короче, чем электрическая длина прибора. Так, при длине прибора 26–33 мм (количестве диодов в коммутаторе от 11 до 14 штук), что соответствует его электрической длине в трансформаторном масле 130–165 пс, формируются импульсы с фронтом 40 пс. Следует также отметить, что исследованный метод коммутации тока позволяет формировать в коаксиальной линии импульсы, длительность фронта которых соответствует условию возбуждения в линии волн высшего типа. Результаты работы представлены в [5, 6].

1. И.В. Грехов, А.Ф. Кардо-Сысоев. Письма ЖТФ, 5, 950 (1979).
2. И.В. Грехов, П.Б. Родин. Письма ЖТФ, 37 (18), 17 (2011).
3. С.К. Любутин, С.Н. Рукин, Б.Г. Словиковский, С.Н. Цыранов. ФТП, 44 (7), 962 (2010)
4. S.K. Lyubutin, S.N. Rukin, B.G. Slovikovsky, S.N. Tsyranov. IEEE Trans. Plasma Sci., PS-38 (10), 2627 (2010).

*Основные публикации по проекту*

1. С.К. Любутин, С.Н. Рукин, Б.Г. Словиковский, С.Н. Цыранов. ФТП, 48 (8), 1095 (2014).
2. А.И. Гусев, С.К. Любутин, С.Н. Рукин, Б.Г. Словиковский, С.Н. Цыранов. Известия высших учебных заведений. Физика. (2014) (в печати).

Проект РФФИ-«Урал» № 13-08-96020-а

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОДНОЙ – ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ С МАЛЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ХИМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ**

Шкерин С.Н., Патракеев М.В., Хрустов В.Р., Строева А.Ю.,  
Гырдасова О.И., Никонов А.В., Кузьмин А.В., Марков А.А.,  
Толкачева А.С., Беляков С.А.

*Институт высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения РАН,  
620990, г.Екатеринбург, ул. Академическая, 20.  
E-mail: shkerin@mail.ru*

*Цель работы* – получение необходимой совокупности знаний для создания мембраны с кислород - ионной и электронной проводимостью, не имеющей катастрофического изменения размеров в поле градиента активности кислорода. Смешанная электронно – ионная проводимость материала достигается тем, что в нем сосуществуют дефекты структуры, обеспечивающие ионную проводимость, и «дефекты», обеспечивающие электронную проводимость. Роль последних исполняют катионы с переменной валентностью, так как именно изменение их степени окисления является источником (стоком) электронных носителей. Изменение линейного размера оксидного материала при изменении давления кислорода над ним имеет два механизма:

- 1) Изменение радиуса катиона при изменении его зарядового состояния (обычно восстановленные катионы имеют больший размер)
- 2) Изменение стехиометрии кислорода (образование кислородных вакансий), в результате чего кристалл сжимается.

Изменение линейного размера оксидного материала является причиной механических напряжений в материале, находящемся в градиенте активности кислорода. Именно эти проблемы с устойчивостью препятствуют внедрению мембран со смешанной проводимостью в практику. Отметим, что такое химическое расширение является фундаментальной характеристикой фаз переменного состава.

Нами развивается возможность решения проблемы за счет использования материалов с уникальной структурой - структурой майенита, которая состоит из кэйджей (англ. cage) – рис. 1. Решетка алюмината кальция не содержит катионов с переменной валентностью – их роль выполняют некие ловушечные уровни кэйджа, как целого. В решетке имеется три структурно различных позиции кислорода. Две из них формируют собственно кэйдж, а третья, O(3), является заполненной существенно меньше, чем наполовину и не входит в состав структурообразующего каркаса. Именно эта третья позиция кислорода и обуславливает кислород-ионную проводимость материала. Эта же позиция участвует в обмене с газовой фазой, поэтому такой обмен не приводит к драматическим изменениям параметра решетки, как это случается с оксидами, имеющими структуру перовскита, в которой позиции кислородных полиэдров участвуют в обмене с газовой фазой. Ожидается, что ОТНОСИТЕЛЬНОЕ изменение концентрации

кислородных вакансий в решетке майенита будет существенно меньше, чем для структур типа перовскита, флюорита и т.д.

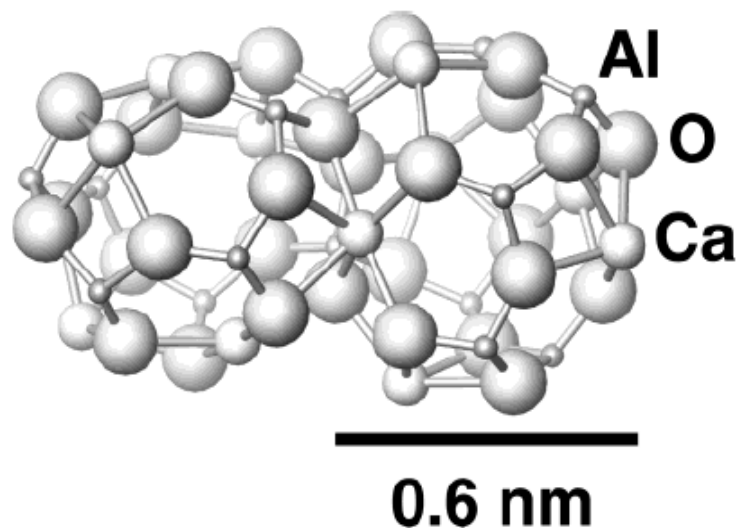


Рис. 1. Иллюстрация строения кэйджа. Цитировано из [1].

До момента начала данного проекта у коллектива уже накоплен опыт получения однофазного майенита и его плотной керамики [2], причем получение плотной керамики защищено патентом [3]. И хотя эти результаты были получены не в рамках данного проекта, они являются его серьезным базисом.

Экспериментальная демонстрация малости изменений размера керамики при варьировании давления кислорода (рис. 2), являлась первоочередной задачей проекта. Этот результат имеет мировой приоритет. Обнаруженное изменение размера при изменении атмосферы минимум на полтора десятичных порядка меньше, чем для других известных керамических материалов со смешанной проводимостью. Наблюдаемая на рис. 2 дискретность связана с аппаратными возможностями.

Уже после работы West [4], из величины энергии активации проводимости, стало понятно, что перенос кислорода между позициями O(3) не может происходить по каналам. Они малы для кислорода, - только гелий может протекать по ним. Ионный перенос идет при посредничестве кислородных вакансий в подсистеме кислорода кэйджа (рис. 3).

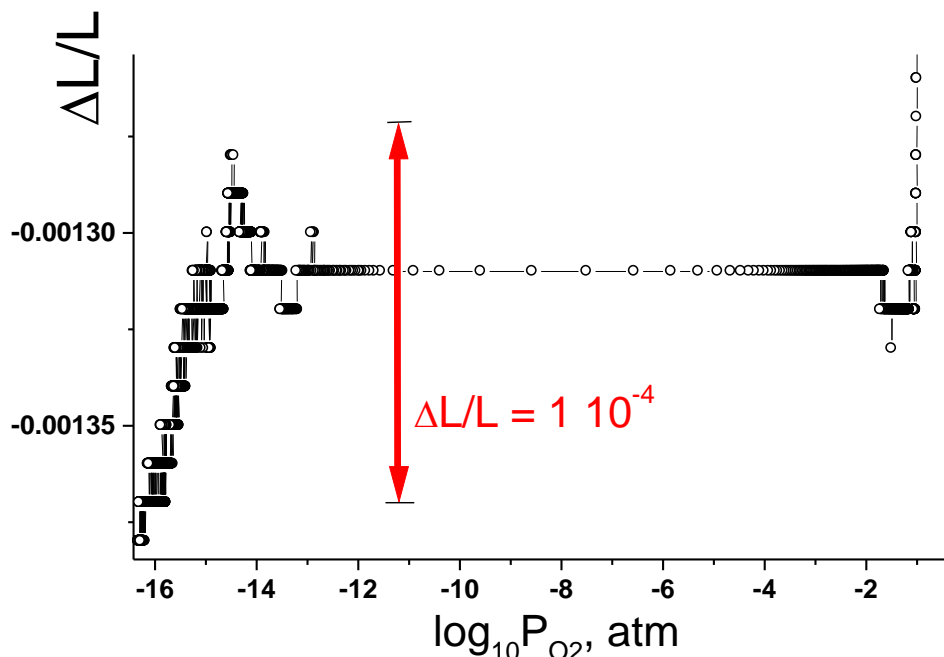


Рис. 2. Относительное изменение размера керамики майенита, определенное дилатометрическим методом, в зависимости от давления кислорода. 900 °С.

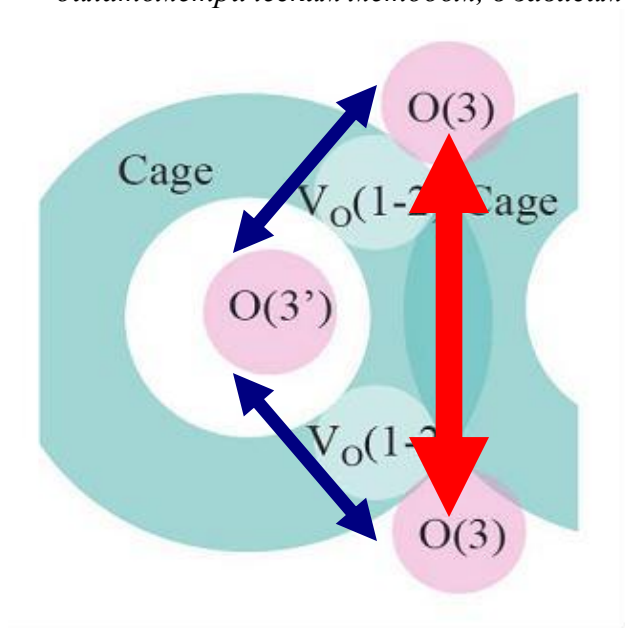


Рис. 3. Схема транспорта в майените.

Большая красная стрелочка отражает перенос по каналам. Две меньшие темно-синие стрелки – перенос через стенки кэйджа, при посредничестве кислородных вакансий в позициях O(1) и/или O(2).

Само строение (тонкая структура) кэйджа ощутимо зависит от примесей. И если взаимодействие майенита с водой известно давно, хотя и тут находятся неожиданности [5], то легирование анионами  $\text{NH}^{2-}$  и азота [6, 7] – это достижение 2014 года. Такой интерес

к азот-содержащим ионам вызван сообщениями о применении майенита при синтезе аммиака, что позволяет существенно смягчить условия процесса.

Проводимое нами систематическое исследование катионного легирования майенита, что является одной из составляющих данного проекта, пока имеет мировой приоритет.

*Практическая значимость полученных результатов.* Полученные результаты подтверждают имеющиеся представления о малом коэффициенте химического расширения структуры майенита, что внушает оптимизм, что в итоге действительно удастся создать как мембраны, так и аноды твердооксидных топливных элементов, обладающие приемлемыми ресурсом и надежностью.



Список цитированных источников

1. Yang S., Kondo J. N., Hayashi K., Hirano M., Domen K., Hosono H. Formation and Desorption of Oxygen Species in Nanoporous Crystal  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 104-110.
2. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Плаксин С.В., Вовкотруб Э.Г., Буланин К.М., Кочедыков В.А., Ординарцев Д.П., Гырдасова О.И., Молчанова Н.Г. Получение плотной керамики однофазного майенита  $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$  // *Журнал прикладной химии.* 2011. Т. 84. №6. С. 881-886.
3. Шкерин С.Н., Толкачева А.С. Способ получения керамики со структурой майенита. Патент RU №2459781, опубликован 27.08.2012 г. Бюл. №24.
4. Lacerda M., Irvine J.T.S., Glasser F.P., West A.R. High oxide ion conductivity in  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  // *Nature.* 1988. V. 332. N. 7. P. 525-526.
5. Hayashi K., Sushko P., Hashimoto Y., Shluger A., Hosono H. Hydride ions in oxide hosts hidden by hydroxide ions // *Nature Communications.* 2014. V.5. P. 4515 (DOI: 10.1038/ncomms4515)
6. Hayashi F., Tomota Y., Kitano M., Toda Y., Yokoyama T., Hosono H.  $\text{NH}_2^-$  dianion entrapped in nanoporous  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal by ammonothermal treatment: reaction pathways, dynamics, and chemical stability // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 11698-11706.
7. Schmidt A., Boysen H., Senyshyn A., Lerch M. New findings on N-mayenite and new kind on anion substituted mayenite:  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{NO}_2)_2$  // *Z. Kristallogr.* 2014. V. 229(6). P. 427-434.

Основные публикации по проекту

1. Shkerin S., Tolkacheva A., Khrustov V., Kuzmin A. The linear expansion of mayenite  $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$  under the change in oxygen activity // *ECS Transactions.* 2014. V. 59 (1) P. 197-200.
2. Толкачева А.С., Федотова Е.А., Яковлева Е.В., Корякин К.Е., Шкерин С.Н. Возможность применения  $\text{Ca}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  в качестве анодного материала для топливных элементов // Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции и выставки работ студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» Екатеринбург 17-20 декабря 2013 г. УРФУ стр. 327.

Сборник аннотационных отчетов по проектам конкурса  
РФФИ-«Урал» в Свердловской области за 2014 г.

Ответственный за выпуск Перминова Н.И.

Составитель Кетова Т.С.

Все материалы публикуются в авторской редакции.