

## СОДЕРЖАНИЕ

---

2014. № 4

---

### МАТЕМАТИКА И МЕХАНИКА

- Sh.U. Galiev, B.R. Mace*  
Lagrangian description of extreme ocean waves ..... 5
- А.Д. Низамова, В.Н. Киреев, С.Ф. Урманчиев*  
О влиянии зависимости вязкости от температуры  
на устойчивость течения жидкости ..... 12
- Е.В. Денисова, И.Ш. Насибуллаев, Э.Ш. Насибуллаева, М.А. Черникова*  
Течение жидкости в канале при малых перепадах давления:  
сравнение уравнений Бернулли и Навье–Стокса ..... 17

---

### ФИЗИКА

- М.Г. Файзуллин, Р.В. Галеев, А.Х. Мамлеев*  
Микроволновая спектроскопия в Уфе ..... 24
- М.В. Муфтахов, Л.З. Хатымова, Р.В. Хатымов, В.А. Мазунов*  
Инструментальный метод масс-спектрометрии резонансного захвата электронов  
для фундаментальных и прикладных исследований органических соединений ..... 38
- Е.С. Шиховцева, А.Н. Миколайчук, О.В. Миколайчук*  
Расчет констант взаимодействия для халькогенидов меди и серебра  
на основе модели двухкомпонентной трехатомной линейной цепочки ..... 50
- Е.М. Пестряев*  
Молекулярно-динамическое исследование клеточного эффекта  
в широком диапазоне плотности ..... 56

---

### БИОЛОГИЯ, БИОХИМИЯ И ГЕНЕТИКА

- Т.Ю. Коршунова, Е.А. Гильванова, А.И. Мелентьев, О.Н. Логинов*  
Уточнение таксономического положения бактерии – продуцента  
циклодекстринглюканотрансферазы молекулярно-генетическими  
и биохимическими методами ..... 66
- А.В. Коробова*  
Распределение цитокининов между побегом и корнем растений пшеницы  
под влиянием засоления и его зависимость от активного транспорта ..... 75

<i>И.Е. Анищенко, О.Ю. Жигунов, Д.Е. Даньшина</i> Сортовые шалфеи в Уфимском ботаническом саду .....	81
<i>Р.Г. Абдуллина, Н.А. Рязанова</i> Сезонный ритм развития рябин ( <i>Sorbus</i> L.) в Ботаническом саду г. Уфы .....	87
<i>Л.Н. Тимергалина</i> Влияние обработки листьев пшеницы зеатином и изопентениладенином на уровень цитокининов в корнях .....	93
<i>Н.В. Полякова, Ф.К. Мурзабулатова, Л.С. Никитина</i> Коллекция чубушников ( <i>Philadelphus</i> L.) Ботанического сада-института Уфимского научного центра РАН .....	101
<i>Г.В. Шарипова</i> Иммунолокализация аквапоринов из семейства HvPIP2 в корнях дефицитного по абсцизовой кислоте мутанта ячменя .....	107

---

## НАУКИ О ЗЕМЛЕ

<i>С.С. Ковалев, С.Г. Ковалев</i> Ресурсный потенциал углеродистых отложений Башкирского мегантиклинория .....	112
---	-----

---

## ИСТОРИЯ, АРХЕОЛОГИЯ, ЭТНОЛОГИЯ

<i>Ф.Г. Галиева</i> Этнография башкир в творчестве Мустая Карима .....	121
---	-----

---

# CONTENTS

---

2014. № 4

---

## MATHEMATICS AND MECHANICS

- Sh.U. Galiev, B.R. Mace*  
Lagrangian description of extreme ocean waves ..... 5
- A.D. Nizamova, V.N. Kireev, S.F. Urmancheev*  
Influence of temperature dependence of viscosity on stability of liquid flows ..... 12
- E.V. Denisova, I.Sh. Nasibullayev, E.Sh. Nasibullaeva, M.A. Chernikova*  
Fluid flow along a channel at low differential pressure: Comparison of Bernoulli's  
and Navier–Stokes equations ..... 17
- 

## PHYSICS

- M.G. Fayzullin, R.V. Galeev, A.Kh. Mamleev*  
Microwave spectroscopy in Ufa ..... 24
- M.V. Muftakhov, L.Z. Khatymova, R.V. Khatymov, V.A. Mazunov*  
Resonant electron capture mass spectrometry as a tool for fundamental  
and applied studies of organic compounds ..... 38
- E.S. Shikhovtseva, A.N. Mikolaychuk, O.V. Mikolaychuk*  
Calculation of interaction constants for Cu and Ag chalcogenides based  
on biocomponential three-atom linear chain model ..... 50
- E.M. Pestryaev*  
Molecular dynamics simulation of the cage effect in a wide density range ..... 56
- 

## BIOLOGY, BIOCHEMISTRY AND GENETICS

- T.Yu. Korshunova, E.A. Gilvanova, A.I. Melentiev, O.N. Loginov*  
Taxonomic revision of cyclodextrin glucanotransferase-producing bacterium  
using molecular genetic and biochemical methods ..... 66
- A.V. Korobova*  
Cytokinin distribution between root and shoot of wheat plant under salinity  
and its dependence on active cytokinin uptake ..... 75
- I.E. Anishchenko, O.Yu. Zhigunov, D.E. Danshina*  
Salvia in the Ufa Botanical Garden ..... 81

<i>R.G. Abdullina, N.A. Ryazanova</i>	
Seasonal rhythm of development of mountain ashes ( <i>Sorbus</i> L.) in the Ufa Botanical Garden .....	87
<i>L.N. Timergalina</i>	
The effect of treating wheat leaves by zeatin and isopentenyl adenine on the level of cytokinins in roots .....	93
<i>N.V. Polyakova, F.K. Murzabulatova, L.S. Nikitina</i>	
Collection of <i>Philadelphus</i> plants in the Botanical Garden-Institute of the Ufa Scientific Centre, RAS .....	101
<i>G.V. Sharipova</i>	
Immunolocalization of aquaporins HvPIP2 in roots of the ABA-deficient barley mutant .....	107

---

### EARTH SCIENCE

<i>S.S. Kovalev, S.G. Kovalev</i>	
Resource potential of carbon deposits in the Bashkirian Meganticlinorium .....	112

---

### HISTORY, ARCHEOLOGY, ETHNOLOGY

<i>F.G. Galieva</i>	
Ethnography of the Bashkirs in the works of Mustai Karim .....	121

---

## LAGRANGIAN DESCRIPTION OF EXTREME OCEAN WAVES

© Sh.U. Galiev, B.R. Mace

Catastrophic (extreme) ocean waves differ from tsunamis. Tsunamis become dangerous only when they come to the coastal zone. On the contrary, catastrophic ocean waves most often arise far from the coast. Only during recent years these waves have drawn the attention of the public and of scientists. Indeed, over the last 20 years more than 200 super-carrier-cargo ships over 200 m long have been lost at sea. Eyewitness reports suggest that many were sunk by high and violent walls of water that rose up out of calm seas. However, many marine scientists clung to statistical models stating that monstrous deviations from the normal sea state occur once every 1000 years.

Engineers, who now are designing ships and building offshore platforms that are further and further from land, obviously require detailed knowledge of structural loads imposed by these extreme waves. A typical wave having 12 m height impacts with six tons weight per square metre. The majority of modern ships can sustain up to 15 tons weight per square metre. In the case of the extreme (catastrophic) waves the pressure on the hull may be much more. The pressure can reach 100 tons weight on per square metre (nearly 980,000 Pascals). The action of overturning (breaking) extreme waves is especially dangerous, because in certain conditions they can produce very short and intense loadings that are similar in character to the pressure time-histories caused from underwater explosions.

An extreme ocean wave is a rare event, and may be recorded only if long-time regular measurements are conducted. Instrumental registrations show the appearance of them in shallow seas where they may be described as shallow, weakly dispersive waves. Much more rarely an extreme wave appears in the deep ocean. In this case they are described by the nonlinear Schrödinger equation. It is stressed that the nonlinear Schrödinger equation is based on the Eulerian approach. Here a theory of nonlinear ocean waves, based on the Lagrangian formulation, is developed.

The paper is organized as follows. Section 1 is Introduction. In Section 2 the starting equations and the depth-averaged process are described. Resulting equations taking into account quadratic and cubic nonlinear effects are derived in Section 3. A solution describing a solitary quadratic nonlinear wave is presented in Section 4. The last Section is a brief conclusion.

Key words: Lagrangian coordinates, nonlinear wave equations, ‘dangerous’ denominators, solitary wave.

### 1. Introduction

The cultures of all seafaring nations have legends of ships being swamped by gigantic waves, and of sightings of waves of unbelievable size. These waves appear suddenly, swallow a ship, and then vanish as quickly as they arise [1]. However, when Captain Dumont d’Urville, a French scientist and naval officer in command of an expedition in 1826, reported encountering waves up to 30 meters high, he was openly ridiculed [1].

Perhaps the *Beagle* met a similar extreme wave near Cape Horn. Charles Darwin wrote ‘... *On the 13<sup>th</sup> the storm raged with its full fury; our horizon was narrowly limited by the sheets of spray borne by the wind.... At noon a great sea broke over us, and filled one of the while-boats,... The poor Beagle trembled at the shock, and for a few minutes would not obey her helm; but soon, like a good ship that she was, she righted and came up to the wind again. Had another sea followed*

GALIEV Shamil Usmanovich – Professor of the University of Auckland, Faculty of Engineering, the University of Auckland, Auckland, New Zealand, e-mail: s.galiyev@auckland.ac.nz

MACE Brian Richard – Professor of the University of Auckland, Faculty of Engineering, the University of Auckland, Auckland, New Zealand, e-mail: b.mace@auckland.ac.nz

*the first, our fate would have been decided soon and for ever...* [2, pp. 264–265].

This description indicates that the *Beagle* met a storm transforming into a hurricane. According to the standard scale of Sir Francis Beaufort, during a storm there are extremely high waves whose crests are blown off in foam. The maximum height of these waves is up to 16 m, an average height is 11.5, while the wind speed is 28.5 – 32.6 m/s. During a hurricane the wind speed may be larger, the air is filled with foam and splashes, and the visibility is very bad. Thus, according to the scale, the storm described by Darwin was a hurricane, for which the ocean around Cape Horn is famous. Huge waves reaching 16 m kept the crew under extreme pressure. However, during such an event, which would not be unfamiliar to the crew, the vessel was shaken by a single huge wave. From Darwin’s description, it appears that this wave may be described as catastrophic. Its height might be much more than 20 meters.

For many years these tales of towering monsters were written off as fantasy; many marine scientists clung to statistical models stating that monstrous deviations from the normal sea state occur once every 1000 years. Even a decade ago researchers considered these waves as legends and the myths of sailors [1].

Here the extreme wave problem is considered as a part of the problem of generation and evolution of nonlinear ocean waves. It is an unsolved problem although there are many researches into these waves. Good account of them may be found in the recent book [1] and many reviews, papers and books [2–21]. In particular, it was found that Ma and Akhmediev soliton-like solutions may be used for modelling extreme waves [17]. Strongly localised extreme waves are described thus in [1, pp. 17–18]: ‘...*Russian kayakers lucky to have observed and taken photos of strange waves 25 km from Cape Olga, Kronotsky Peninsula, about 1–1.5 km offshore. They reported that the weather was calm with only very gently sloping surge waves coming from the open ocean every 15–20 s. About 10 strange waves were observed in the same area with irregular lengths. Freak waves arose, propagated, and collapsed during tens of second.... Wave heights were about 2–4 m... They seem to be a solitary wave variety...*’. We

underline that the length of the wave in Fig. 1 is approximately similar to its height.



Fig. 1. Photo (A.V. Sokolovsky) of strange wave [1]

The aim of this research is to describe similar strange waves. First, we derive new equations for nonlinear ocean waves. Then, the solution describing the solitary wave is presented and discussed.

## 2. A depth-averaged model

It is most common in the literature to model extreme waves using an Eulerian approach. An alternative approach is based on a Lagrangian approach [4–6, 22–27]. Here, we present a theory of nonlinear ocean waves, based on the Lagrangian formulation. The choice of the Lagrangian approach together with suitable assumptions, allows us to derive nonlinear wave equations for extreme waves.

Following [4–6] we write the depth-averaged equation for ocean waves

$$\int_h^0 [u_{tt}(1+u_a) + g\eta_a + w_{tt}w_a]dc = -\int_h^0 \left[ \int_c^0 u_{tt}u_c dc + \int_c^0 w_{tt}(1+w_c)dc \right]_a dc. \quad (1)$$

Here  $u = u(a, c, t)$  and  $w = w(a, c, t)$  are the horizontal and vertical displacements of water particles,  $a$  and  $c$  are the Lagrangian coordinates in the horizontal and vertical directions respectively,  $g$  is the acceleration due to gravity,  $h$  is the depth and  $\eta$  is the water surface elevation. Subscripts  $t$ ,  $a$  and  $c$  indicate derivatives with respect to time and the Lagrangian coordinates. The incompressible model of water is used, therefore the equation of continuity is written in the form

$$1 = (1+w_c)(1+u_a). \quad (2)$$

Now, using different approximations for the variation of  $w$  with  $c$ , we can derive further equations

from (1), (2). Using the result of classical linear analysis [23 we first assume that  $w$  varies with depth as a hyperbolic sine, i. e.

$$w = \eta\beta \sinh k(h-c). \quad (3)$$

Here  $\beta = -[\sinh(kh)]^{-1}$ ,  $k = 2\pi\lambda^{-1}$  and  $\lambda$  is the wavelength. Using (3), we find the following expressions for the terms in Eq. (1) which depend on  $w$ :

$$\int_h^0 \int_c^0 w_{ua} dc dw = \beta k^{-1} (h \cosh kh - k^{-1} \sinh kh) \eta_{ua}, \quad (4)$$

$$\int_h^0 w_a w_u dc = -\frac{1}{2} k^{-1} \beta^2 (\frac{1}{2} \sinh 2kh - kh) \eta_a \eta_u, \quad (5)$$

$$\int_h^0 \left( \int_c^0 w_u w_c dc \right)_a dc = \frac{1}{4} \beta^2 (\frac{1}{2} k^{-1} \sinh 2kh - h \cosh 2kh) (\eta \eta_u)_a. \quad (6)$$

Since  $1 = (1 + w_c)(1 + u_a)$  (2), we can approximately write

$$\begin{aligned} u &= k\beta \cosh k(h-c) \int \eta da + \\ &+ k^2 \beta^2 \cosh^2 k(h-c) \int \eta^2 da + \\ &+ k^3 \beta^3 \cosh^3 k(h-c) \int \eta^3 da \end{aligned} \quad (7)$$

and

$$\begin{aligned} \int_h^0 u_u dc &= -\beta \sinh kh_0 \int \eta_u da - \\ &- \frac{1}{2} k \beta^2 (\frac{1}{2} \sinh 2kh + kh) \int \eta_u^2 da + \\ &+ k^3 \beta^3 \int_h^0 \cosh^3 k(h-c) dc \int \eta_u^3 da, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \int_h^0 u_u u_a dc &= -\frac{1}{2} k \beta^2 (\frac{1}{2} \sinh 2kh + \\ &+ kh) \int \eta_u da \int \eta_a da + \\ &+ k^3 \beta^3 \int_h^0 \cosh^3 k(h-c) dc \times \\ &\times \left( \int \eta_u^2 da \int \eta_a da + \int \eta_u da \int \eta_a^2 da \right), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \int_h^0 \left( \int_c^0 u_u u_c dc \right)_a dc &= \frac{1}{4} k^2 \beta^2 \times \\ &\times (-h \cosh 2kh + \frac{1}{2} k^{-1} \sinh 2kh) \left( \int \eta_u da \int \eta da \right)_a + \\ &+ \frac{1}{3} k^3 \beta^3 \int_h^0 [\cosh^3 kh - \cosh^3 k(h-c)] \times \\ &\times dc \left( \int \eta_u^2 da \int \eta da + 2 \int \eta_u da \int \eta^2 da \right)_a. \end{aligned} \quad (10)$$

In (8)–(10)

$$\begin{aligned} \int_h^0 \cosh^3 k(h-c) dc &= \\ &= -\frac{1}{3} k^{-1} \sinh kh (\cosh^2 kh + 2) \end{aligned} \quad (11)$$

Substituting (7)–(10) into (1) it follows that

$$\begin{aligned} \int \eta_u da - gh \eta_a + \eta_{ua} \beta k^{-2} (kh \cosh kh - \\ - \sinh kh) - \frac{1}{4} k \beta^2 (\sinh 2kh + 2kh) \times \\ \times \left[ \int (\eta^2)_u da + \int \eta_u da \right] - \\ - \frac{1}{9} k^2 \beta^3 \sinh kh (\cosh^2 kh + 2) \times \\ \times \left[ 2 \int (\eta^2)_u da + \int \eta_u da + \right. \\ \left. + 3 \int (\eta^3)_u da - (\eta^2)_u \int \eta da - \right. \\ \left. - 2 \eta_u \int \eta^2 da \right] - \frac{1}{4} \beta^2 (k^{-1} \sinh 2kh - 2h) \eta_a \eta_u = \\ = \frac{1}{8} k \beta^2 (2kh \cosh 2kh - \sinh 2kh) \times \\ \times \left( \int \eta_u da \int \eta da \right)_a \\ + \frac{1}{3} k^3 \beta^3 h \cosh^3 kh \left[ \int (\eta^2)_u da \int \eta da + \right. \\ \left. + 2 \int \eta_u da \int \eta^2 da \right]_a + \frac{1}{8} \beta^2 \times \\ \times (2h \cosh 2kh - k^{-1} \sinh 2kh) (\eta \eta_u)_a. \end{aligned} \quad (12)$$

We recall that the solution (3) approximates the variation of  $w$  with depth according to the hyperbolic sine. Thus, the influence of nonlinearity on this variation is not taken into account. *Linear-dispersive relation*. Let us consider the following linearized version of Eq. (12):

$$\int \eta_u da - gh \eta_a + \eta_{ua} \beta k^{-1} (h \cosh kh - k^{-1} \sinh kh) = 0. \quad (13)$$

Let

$$\eta = \exp i(ka - \omega t). \quad (14)$$

In this case, Eq. (12) yields the classical expression

$$\omega^2 = gk \tanh(kh). \quad (15)$$

This relation describes the interaction between inertia and gravitational forces. (15) may be written in terms of the wave speed  $C$  as

$$C^2 = gk^{-1} \tanh(kh). \quad (16)$$

For a deep ocean  $kh \gg 1$  then relation (16) reduces to

$$C = \sqrt{gk^{-1}}. \quad (17)$$

This means that the phase speed of gravity waves in deep water is proportional to the square root of the wavelength.

### 3. Quadratic and cubic – nonlinear equations for gravity waves in a deep ocean

Let us consider the quadratic and cubic terms of (12) assuming that  $kh \gg 1$ . It is easy to see that for this case

$$\begin{aligned} & \frac{1}{9}k^2\beta^3 \sinh kh(\cosh^2 kh + 2)(2\eta \int \eta_{,u}^2 da + \\ & + \eta^2 \int \eta_{,u} da + 3 \int \eta_{,u}^3 da - \eta_{,u}^2 \int \eta da - \\ & - 2\eta_{,u} \int \eta^2 da) \ll \frac{1}{3}k^3\beta^3 h \cosh^3 kh \times \\ & \times (\int \eta_{,u}^2 da \int \eta da + 2 \int \eta_{,u} da \int \eta^2 da)_a. \end{aligned} \quad (18)$$

Consider first the quadratic terms. It is convenient to introduce dimensionless variables

$$\begin{aligned} a^* &= a/h, \quad t^* = \sqrt{ght}/h = Ct/h, \\ \eta^* &= \eta/A. \end{aligned} \quad (19)$$

Now dimensionless expressions for the terms in Eq. (12) may be introduced. For example,

$$\begin{aligned} \eta_a &= Ah^{-1} \frac{\partial \eta^*}{\partial a^*}, \quad \eta_t = Ah^{-1} C \frac{\partial \eta^*}{\partial t^*}, \\ \eta_{,u} &= \frac{AC^2 \partial \eta / A}{h^2 \partial (Ct/h)^2} = Ah^{-2} C^2 \eta_{,u}^*. \end{aligned} \quad (20)$$

Using the dimensionless variables we rewrite correspondingly the quadratic-nonlinear terms of Eq. (12) in the form

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{4}kh^{-1}\beta^2 A^2 C^2 (\sinh 2kh + 2kh) \times \\ & \times (\int \eta_{,u}^2 da + \eta \int \eta_{,u} da), \end{aligned} \quad (21)$$

$$-\frac{1}{4}k^{-1}h^{-3}\beta^2 A^2 C^2 (\sinh 2kh - 2kh)\eta_a \eta_u, \quad (22)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4}kh^{-1}\beta^2 A^2 C^2 (kh \cosh 2kh - 0.5 \sinh 2kh) \times \\ & \times (\int \eta_{,u} da \int \eta da)_a, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{8}k^{-1}h^{-3} A^2 C^2 \beta^2 (2kh \cosh 2kh - \\ & - \sinh 2kh)(\eta \eta_{,u})_a. \end{aligned} \quad (24)$$

For clarity we drop the asterisks in (21)–(24). It is easy to see that for deep water waves the expression (23) is much larger than (21), (22) and (24). Now taking into account only the most important quadratic and cubic-nonlinear terms, we rewrite Eq. (12) in the form

$$\begin{aligned} & \int \eta_{,u} da - gh\eta_a + \eta_{,uu} \beta k^{-1} (h \cosh kh - \\ & - k^{-1} \sinh kh) = \frac{1}{4}k^2\beta^2 h \cos 2kh (\int \eta_{,u} da \int \eta da)_a + \\ & + \frac{1}{3}k^3\beta^3 h \cosh^3 kh (\int \eta_{,u}^2 da \int \eta da + \\ & + 2 \int \eta_{,u} da \int \eta^2 da)_a. \end{aligned} \quad (25)$$

Since  $kh \gg 1$ , we assume that  $\tanh kh \approx 1$ . In this case, Eq. (25) yields

$$\begin{aligned} & \int \eta_{,u} da - gh\eta_a - hk^{-1}\eta_{,uu} = \frac{1}{2}hk^2 (\int \eta_{,u} da \int \eta da)_a - \\ & - \frac{1}{3}hk^3 (\int \eta_{,u}^2 da \int \eta da + 2 \int \eta_{,u} da \int \eta^2 da)_a. \end{aligned} \quad (26)$$

Finally, we introduce the elevation potential  $\Phi$ , defined such that

$$\eta = \Phi_a \quad (27)$$

and rewrite Eq. (26) in the form

$$\begin{aligned} & \Phi_{,u} - gh\Phi_{,aa} - hk^{-1}\Phi_{,uuu} = \frac{1}{2}hk^2 (\Phi_{,u}\Phi)_{,a} - \\ & - \frac{1}{3}hk^3 [\Phi \int (\Phi_{,a}^2)_{,u} da + 2\Phi_{,u} \int \Phi_{,a}^2 da]_{,a}. \end{aligned} \quad (28)$$

The quadratic-nonlinear version of this equation is

$$\Phi_{,u} - gh\Phi_{,aa} - hk^{-1}\Phi_{,uuu} = \frac{1}{2}hk^2 (\Phi_{,u}\Phi)_{,a}. \quad (29)$$

We shall use the nonlinear wave equation (29) to study the possibility of extreme wave generation. Recent observations show that the probability of generation of extreme large waves in the open ocean is much larger that was expected from ordinary wave-amplitude statistics [1, 10]. Although considerable efforts have been directed towards



understanding this phenomenon, the complete picture remains unclear. However, it is known that the generation of large ocean waves may be explained by the resonant interaction of several surface waves [1, 12].

#### 4. Solitary ocean waves

We assume that the elevation of water has a form of a solitary wave

$$\eta = \Phi_a = A \operatorname{sech}^2(\omega t - ka) \quad (30)$$

Substituting (30) in (29) we obtain

$$\begin{aligned} & (\omega^2 k^{-2} - gh) A \operatorname{sech}^2(\omega t - ka) - \\ & - h\omega^2 k^{-3} [6k^2 A \operatorname{sech}^2(\omega t - ka) \tanh^2(\omega t - ka) - \\ & - 2k^2 A \operatorname{sech}^2(\omega t - ka)] = -h\omega^2 A^2 \operatorname{sech}^2 \times \\ & \times (\omega t - ka) \tanh^2(\omega t - ka) + c. \end{aligned} \quad (31)$$

Here  $c$  is a constant of integration. We assume that

$$c = 0. \quad (32)$$

In this case Eq. (31) determines the dispersion equation in the form

$$(\omega^2 k^{-2} - gh) + 2h\omega^2 k^{-1} = 0 \quad (33)$$

and the wave amplitude

$$A = 6k^{-1} = 3\lambda\pi^{-1}. \quad (34)$$

Here  $\lambda$  is the wavelength. Expressions (30), (33) and (34) describe a solitary wave which exist in deep ocean according to Eq. (29). *According to (34) – the longer the wave length, the higher the amplitude.* We underline that according to the presented theory the length of the wave may be comparable to its height ( $A \approx \lambda$ ). On the whole, this conclusion is supported by Fig.1.

However, the last conclusion is not correct if the amplitude is very large. In that case we should take into account cubic nonlinear effects.

#### 5. Conclusion

“Rogue waves”, “freak waves”, “killer waves” and similar names have been the topic of several recent publications related to giant single waves appearing in the ocean “from nowhere”. Hitherto, we do not have a complete understanding of this phenomenon due to the difficult and risky observational conditions. Those who experience these phenomena while being on a ship would be

busy saving their lives rather than making measurements. It is difficult to explain the high amplitudes that can occur in the open ocean using linear theories based on the superposition principles. Nonlinear theories of ocean waves are more likely than linear theories to explain why the waves can “appear from nowhere”. The reason for the phenomenon can lie in the instability of a certain class of initial conditions that tend to grow exponentially and hence have the possibility of increasing up to very high amplitudes. It was found that the nonlinear Schrödinger equation [28] is applicable in deep water [1], and that solitons can appear there. In this paper, we have presented new equations for nonlinear waves in deep water. It was found that the quadratic nonlinear equation (29) has the precise solution (36) describing a soliton-like wave.

#### References

1. Kharif C., Pelinovsky E., Slunyaev A. Rogue waves in the ocean. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2009.
2. Nikolkina I., Didenkulova I. Rogue waves in 2006–2010. Nat. Hazards Earth Sys Sci., 2011, no. 11, pp. 2913–2924.
3. Darwin C. Journal of researches into the natural history and geology of the countries visited during the voyage of H.M.S. Beagle around the world, under the command of Captain Fitz Roy, R.N. London, T. Nelson and Sons, 1890.
4. Galiev Sh.U. Modelling of Charles Darwin’s earthquake reports as catastrophic wave phenomena. 2009. Available at: [researchspace.auckland.ac.nz/handle/2292/4474](http://researchspace.auckland.ac.nz/handle/2292/4474).
5. Galiev Sh.U. Geofizicheskie soobshcheniya Charlza Darvina kak modeli teorii katastroficheskikh voln [Charles Darwin’s geophysical reports as models of the theory of catastrophic waves). Moscow, Centre of Modern Education, 2011. 655 p. (In Russian)
6. Galiev Sh.U. Darwin, geodynamics and extreme waves. Natural resonators and the birth of the Universe. Springer (in press).
7. Dysthe K.B., Trulsen K. Note on breather type solutions of NLS as model for freak waves. Physica Scripta, 1999, vol. 82, pp. 48–52.
8. Holliday N.P., Yelland M.J., Pascal R., Swail V.R., Taylor P.K., Griffiths C.R., Kent E. Were extreme waves

- in the Rockall Trough the largest ever recorded? *Geophys. Res. Lett.*, 2006, vol. 33, no. 5, pp. L05613.
9. Liu P.C., MacHutchon K.R. Are there different kinds of rogue waves? Proceedings of the 25th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, June 4-6, 2006, Hamburg, Germany. 2006, OMAE2006-92619.
10. Dyachenko A.I., Zakharov V.E. On the formation of freak waves on the surface of deep water. *JETP Lett.*, 2008, vol. 88, pp. 356–359.
11. Dysthe K., Krogstad H.E., Muller P. Oceanic rogue waves. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2008, vol. 40, pp. 287–310.
12. Voronovich V.V., Shrira V., Thomas G. Can bottom friction suppress ‘freak wave’ formation? *J. Fluid Mech.*, 2008, vol. 604, pp. 263–296.
13. Chabchoub A., Kimmoun O., Branger H., Hoffmann N., Proment D., Onorato M., Akhmediev N. Experimental observation of dark solitons on the surface of water. *Physical Review Letters*, 2013, vol. 110, no. 12, pp. 124101.
14. Grelu Ph., Akhmediev N. Dissipative solitons for mode-locked lasers. Review article, *Nature Photonics*, 2012, vol. 6, no. 2, pp. 84–92.
15. Chabchoub A., Hoffmann N., Akhmediev N. Rogue wave observation in a water wave tank. *Physical Review Letters*, 2011, vol. 106, no. 20, pp. 204–502.
16. Kibler B., Fatome J., Finot C., Millot G., Dias F., Genty G., Akhmediev N., Dudley M. The Peregrine soliton in nonlinear fibre optics. *Nature Physics*, 2010, vol. 6, no. 10, pp. 790–795. doi:10.1038/nphys1740.
17. Akhmediev N., Soto-Crespo J., Ankiewicz A. Could rogue waves be used as efficient weapons against enemy ships? *European Physical Journal – Special Topics*, 2010, vol. 185, no. 1, pp. 259–266.
18. Akhmediev N., Soto-Crespo J., Ankiewicz A. Extreme waves that appear from nowhere: On the nature of rogue waves. *Phys. Lett. A*, 2009, vol. 373, pp. 2137–2145.
19. Akhmediev N., Ankiewicz A., Taki M. Waves that appear from nowhere and disappear without a trace. *Phys. Lett. A*, 2009, vol. 373, pp. 675–678.
20. Tamura H., Waseda T., Miyazawa Y. Freakish sea state and swell wind-sea coupling. Numerical study of the *Suwa-Maru* incident. *Geophys. Res. Lett.*, 2009, vol. 36, pp. L01607.
21. Lamb H. *Hydrodynamics*. New York, Dover Publications, 1932.
22. Mei C.C., Stiassnie M.S., Yue D.K.P. *Theory and applications of ocean surface wave*. World Scientific, 2005, Singapore.
23. Galiev Sh.U. The theory of non-linear transresonant wave phenomena and an examination of Charles Darwin’s earthquake reports. *Geophys. J. Inter.*, 2003, vol. 154, pp. 300–354.
24. Galiev Sh.U. Strongly-nonlinear two-speed wave equations for coastal waves and their application. *Physica D*, 2005, vol. 208, pp. 147–171.
25. Fujima K. Tsunami runup in Lagrangian description. *Tsunami and Nonlinear Waves*. A. Kundu (ed.). Berlin Heidelberg New York Springer, 2007, pp. 191–208.
26. Galiev Sh.U. Strongly-nonlinear wave phenomena in restricted liquids and their mathematical description. *New Nonlinear Phenomena Research*. T. Perlidze (ed.). New York, Nova Science Publ., 2008, pp. 109–300.
27. Akhmediev N.N., Ankiewicz A. *Solitons: Non-linear pulses and beams*. London, Charman & Hall, 1997.

## ЛАГРАНЖЕВО ОПИСАНИЕ КАТАСТРОФИЧЕСКИХ ОКЕАНСКИХ ВОЛН

© Ш.У. Галиев, Б.Р. Мейс

Оклендский университет, Окленд, Новая Зеландия  
Private Bag 92019, Auckland, New Zealand

Катастрофические (экстремальные) океанские волны отличаются от цунами. Цунами становятся опасными только в прибрежной зоне. В отличие от них, катастрофические океанские волны чаще всего возникают далеко от берега. Только в последние годы эти волны привлекли внимание общественности и ученых.

За последние 20 лет море поглотило более 200 сверхтяжелых грузовых судов длиной свыше 200 м. По сообщениям очевидцев, многие из них затонули из-за огромных стремительных волн, вставших стеной на поверхности спокойного моря. Однако значительное число ученых-океанологов придерживается статистических моделей, согласно которым подобные чудовищные отклонения от нормального состояния моря происходят только раз в тысячу лет.

Инженеры, проектирующие в настоящее время корабли и строящие морские платформы все дальше от берега, безусловно, нуждаются в детальных сведениях о структурных нагрузках, накладываемых экстремальными волнами. Обычная волна высотой 12 м оказывает давление 6 тонн на квадратный метр. Большинство современных кораблей могут выдержать давление до 15 тонн на квадратный метр. В случае экстремальных (катастрофических) волн давление на корпус судна может быть значительно больше, достигая 100 тонн на квадратный метр (почти 980.000 паскаль). Действие опрокидывающих (разрушающих) экстремальных волн особенно опасно, поскольку в определенных условиях они могут оказывать кратковременные интенсивные нагрузки, сходные по своему характеру с динамикой давления во времени при подводных взрывах.

Экстремальные волны – явление редкое. Они могут быть зарегистрированы только в ходе долговременных регулярных измерений. Инструментальные наблюдения регистрируют их возникновение в мелководных участках моря, где они могут быть описаны как длинные слабодисперсные волны. Реже экстремальные волны возникают в глубоководных участках океана. В этом случае они описываются нелинейным уравнением Шредингера. Подчеркивается, что в основе нелинейного уравнения Шредингера лежит эйлеров подход. Здесь, на основе лагранжевой формулировки, разрабатывается теория нелинейных океанских волн.

Статья включает следующие разделы. Раздел 1 – Введение. В разделе 2 описываются начальные уравнения и осредненный по глубине процесс. В разделе 3 приводятся полученные уравнения с учетом квадратичных и кубических нелинейных эффектов. В разделе 4 дано решение, описывающее одиночную квадратичную нелинейную волну. Последний раздел представляет собой краткое заключение.

Ключевые слова: лагранжевы координаты, нелинейные волновые уравнения, «опасные» знаменатели, одиночная волна.

УДК 532.5.013.4

## О ВЛИЯНИИ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ

© А.Д. Низамова, В.Н. Киреев, С.Ф. Урманчеев

Рассмотрена задача о влиянии температурной зависимости вязкости на устойчивость течения жидкости в плоском канале с неоднородным температурным полем. Получена система двух обыкновенных дифференциальных уравнений для амплитуд возмущений скорости и температуры, которая в случае изотермического течения может быть сведена к уравнению Орра–Зоммерфельда. Численно исследованы спектры собственных значений для течения Пуазейля с различными зависимостями вязкости жидкости от температуры. Показано, что температурная зависимость вязкости оказывает влияние на устойчивость течения жидкости и существуют значительные различия между спектрами собственных значений для течения термовязкой жидкости и жидкости с постоянной вязкостью.

Ключевые слова: гидродинамическая устойчивость, уравнение Орра–Зоммерфельда, температурная зависимость вязкости, спектральная задача.

Динамические характеристики течения во многом определяются вязкостью жидкости. Как правило, задачи гидродинамики решаются в предположении постоянства физических свойств жидкости. Между тем вязкость является тем параметром, который достаточно чувствителен к изменению температуры [1]. Большинство моделей, описывающих зависимость вязкости от температуры имеют вид экспоненциально убывающих функций, которые называются моделями аррениусовского типа [2]. В работе [3] проведен достаточно подробный численный анализ влияния параметров температурной зависимости на режимы течения в плоских каналах. Дальнейшие усложнения моделей, включающие немонотонную зависимость вязкости от температуры, привели к еще большим отличиям параметров течения по сравнению с классическим случаем постоянной вязкости [4].

При анализе режимов течения жидкостей наибольший интерес представляет переход

от ламинарного режима течения к турбулентному, который определяется критическим числом, вычисляемым при решении задачи о гидродинамической устойчивости. В представленной статье поставлена задача об исследовании устойчивости течения термовязкой жидкости в плоском канале с неоднородным распределением температуры и приведены результаты численного анализа.

Основными уравнениями, описывающими течение несжимаемой термовязкой жидкости, являются уравнения неразрывности, Навье–Стокса и сохранения энергии:

$$\begin{cases} \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0, \\ \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \nu(T) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right), \\ \frac{\partial T}{\partial t} + u_j \frac{\partial T}{\partial x_j} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x_j \partial x_j}, \end{cases}$$

НИЗАМОВА Аделина Димовна, ФГБУН Институт механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра Российской академии наук, e-mail: adeshka@yandex.ru

КИРЕЕВ Виктор Николаевич – к.ф.-м.н., ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет, e-mail: kireev@anrb.ru

УРМАНЧЕЕВ Саид Федорович – д.ф.-м.н., ФГБУН Институт механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра Российской академии наук, e-mail: said@anrb.ru

где  $\vec{u} = (u_1, u_2, u_3)$  – вектор скорости,  $p$  – давление,  $T$  – температура,  $\rho$  – плотность,  $\nu(T)$  – кинематическая вязкость,  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности, индексы  $i$  и  $j$  принимают значения 1, 2, 3.

Рассмотрим течение несжимаемой термовязкой жидкости в плоском канале, стенки которого имеют различные температуры  $T_c$  и  $T_h$ , причем  $T_c < T_h$ . Поместим начало системы координат на средней линии канала, а ось абсцис направим параллельно стенкам канала (рис. 1).

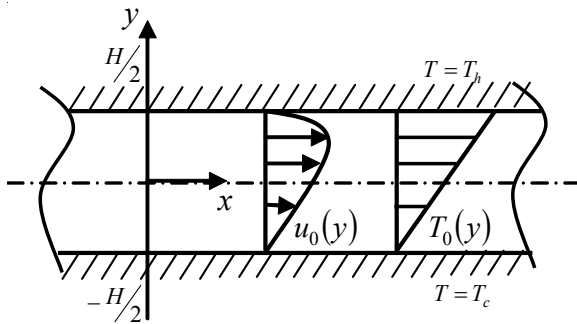


Рис. 1. Схема течения в плоском канале

Введем безразмерные переменные следующим образом:

$$\hat{x} = \frac{2x}{H}, \quad \hat{y} = \frac{2y}{H}, \quad \hat{t} = \frac{2u_m t}{H}, \quad \hat{p} = \frac{p}{\rho u_m^2},$$

$$\hat{u} = \frac{u}{u_m}, \quad \hat{v} = \frac{v}{u_m}, \quad \hat{T} = \frac{T - T_c}{T_h - T_c}, \quad \hat{\nu} = \frac{\nu}{\nu_m},$$

где  $H$  – ширина канала,  $u_m$  – характерная скорость,  $\nu_m$  – характерная вязкость.

Таким образом, исходную систему уравнений можно переписать в безразмерном виде (здесь и далее значки над безразмерными величинами опущены):

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \\ \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \nu(T) \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \nu(T) \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right], \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \nu(T) \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \nu(T) \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right], \\ \frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{1}{\text{Pe}} \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right], \end{cases}$$

где  $\text{Re} = \frac{u_m H}{2\nu_m}$  – число Рейнольдса,

$\text{Pe} = \frac{u_m H}{2\alpha}$  – число Пекле.

Безразмерные граничные условия будут иметь вид:

$$\begin{aligned} u(-1) &= u(1) = 0, \\ v(-1) &= v(1) = 0, \\ T(-1) &= 0, \\ T(1) &= 1. \end{aligned}$$

В настоящей работе мы рассмотрим линейную температурную зависимость вязкости вида

$$\nu_1(T) = 1 - k_1 T, \quad 0 < k_1 < \frac{1}{2}$$

и экспоненциальную зависимость вида

$$\nu_2(T) = e^{-k_2 T}, \quad k_2 > 0.$$

Считая, что вязкость изменяется незначительно, предположим, что невозмущенное течение является плоскопараллельным и распределение скорости имеет профиль Пуазейля

$$\begin{aligned} u(x, y, t) &= u_0(y) = 1 - y^2, \\ v(x, y, t) &= 0, \end{aligned}$$

а невозмущенные распределения давления и температуры имеют вид:

$$\begin{aligned} p(x, y, t) &= p_0(x), \\ T(x, y, t) &= T_0(y). \end{aligned}$$

Легко видеть, что невозмущенная температура изменяется линейно по сечению канала:

$$T_0(y) = 1 + y.$$

Для исследования гидродинамической устойчивости рассматриваемого течения предполагаем, что

$$\begin{aligned} u &= u_0(y) + \tilde{u}(x, y, t), \\ v &= \tilde{v}(x, y, t), \\ p &= p_0(x) + \tilde{p}(x, y, t), \\ T &= T_0(y) + \tilde{T}(x, y, t), \end{aligned}$$

где  $\tilde{u}(x, y, t)$ ,  $\tilde{v}(x, y, t)$ ,  $\tilde{p}(x, y, t)$ ,  $\tilde{T}(x, y, t)$  – возмущения продольной и поперечной скоростей, давления и температуры. Представим возмущения в виде бегущей волны:

$$\begin{aligned}\tilde{u} &= \phi_1(y) \cdot e^{ik(x-ct)}, \\ \tilde{v} &= \phi_2(y) \cdot e^{ik(x-ct)}, \\ \tilde{p} &= \psi(y) \cdot e^{ik(x-ct)}, \\ \tilde{T} &= \theta(y) \cdot e^{ik(x-ct)},\end{aligned}$$

где  $\phi_1(y)$ ,  $\phi_2(y)$ ,  $\psi(y)$ ,  $\theta(y)$  – амплитуды возмущений скорости, давления и температуры,  $c = c_1 + ic_2$  – комплексная скорость распространения возмущений,  $k > 0$  – волновое число.

Из этого представления следует, что если мнимая часть хотя бы одного собственного значения положительна, то малые возмущения будут со временем экспоненциально нарастать, а это, в свою очередь, приведет к развитию турбулентного течения.

Используя разложение в ряд Тейлора, выразим вязкость через невозмущенную часть и температурное возмущение:

$$v(T) = v(T_0 + \tilde{T}) \approx v(T_0) + v'(T_0) \cdot \tilde{T}.$$

В результате получим следующую систему обыкновенных дифференциальных уравнений для амплитуд возмущений:

$$\begin{cases} v(T_0) \cdot [\phi^{IV} - 2k^2\phi'' + k^4\phi] - ik \operatorname{Re}[(u_0 - c) \times \\ \times (\phi'' - k^2\phi) - u_0''\phi] + 2v'(T_0) \cdot (\phi''' - k^2\phi') + \\ + v''(T_0)\phi'' - ik[v'(T_0) \cdot (\theta u_0''' + 2\theta'u_0'' + \theta''u_0') + \\ + 2v''(T_0) \cdot (\theta u_0'' + \theta'u_0') + v'''(T_0)\theta u'] = 0, \\ (\theta'' - k^2\theta) - ik\operatorname{Re}(u_0 - c)\theta - \operatorname{Re}\phi T_0' = 0. \end{cases}$$

Граничными условиями для системы являются:

$$\begin{aligned}\phi(-1) &= \phi'(-1) = 0, \\ \phi(1) &= \phi'(1) = 0, \\ \theta(-1) &= \theta(1) = 0.\end{aligned}$$

Первое уравнение системы содержит дополнительные слагаемые, характеризующие изменение как температуры, так и вязко-

сти по сечению канала. Если течение является изотермическим, то это уравнение сводится к хорошо известному уравнению Орра–Зоммерфельда [5]. Полученная система является модифицированным уравнением Орра–Зоммерфельда для термовязкой жидкости. Выражая амплитуду возмущения скорости из последнего уравнения системы и подставляя его в первое, мы получаем одно обыкновенное дифференциальное уравнение 6-го порядка, которое может быть решено для собственных значений и собственных функций.

В данной работе мы рассмотрим только случай, когда число Пекле достаточно велико ( $\operatorname{Pe} \gg 100$ ), и система уравнений может быть переписана как одно обыкновенное дифференциальное уравнение 4-го порядка.

На рис. 2 представлены спектры собственных значений модифицированного уравнения Орра–Зоммерфельда для случая линейной зависимости вязкости от температуры и значений параметров  $\operatorname{Re} = 10^4$ ,  $k = 1$ , выбранных с целью сопоставления с результатами известной работы [6].

Анализ полученных результатов показывает, что при сделанных предположениях спектр собственных значений при малых значениях параметра  $k_1$ , характеризующего степень зависимости вязкости от температуры ( $k_1 = 0,1$  на рис. 2, а), качественно совпадает со спектром, соответствующим классическому уравнению Орра–Зоммерфельда [5–7]. Собственные значения приближаются к вещественной оси, группируясь вдоль одной вертикальной ветви, а затем расходятся на две ветви направо и налево. Такую картину принято называть «спектральный галстук». При увеличении значения параметра  $k_1$  спектр собственных значений существенно изменяется. При значениях параметра  $k_1 > 0,2$  нижняя вертикальная ветвь начинает распадаться на две отдельные ветви ( $k_1 = 0,3$  на рис. 2, а).

На рис. 2, а хорошо видно, что существует одно собственное значение с положительной мнимой частью, что соответствует неустойчивому характеру течения при выбранных значениях числа Рейнольдса и волнового чис-

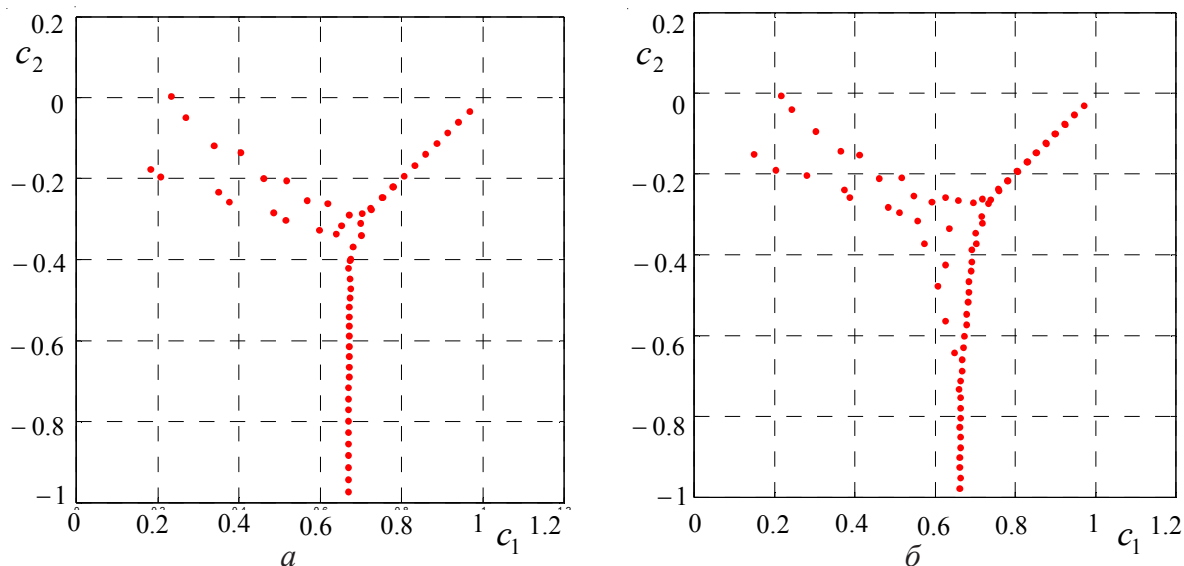


Рис. 2. Спектры собственных значений для случая линейной зависимости вязкости от температуры:  $k_1 = 0,1$  (а);  $k_1 = 0,3$  (б)

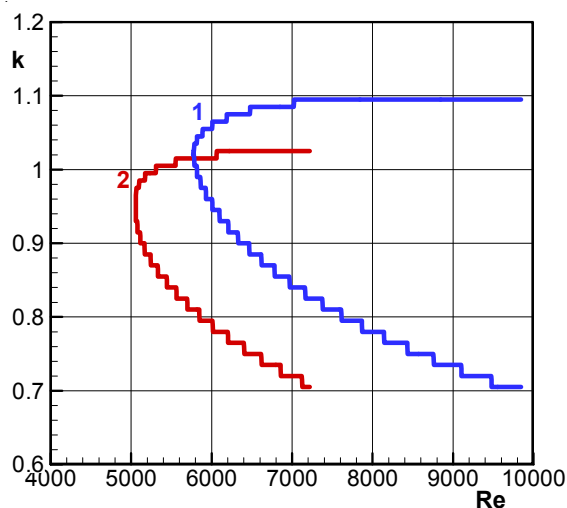


Рис. 3. Нейтральные кривые: 1 – постоянная вязкость, 2 – экспоненциальная зависимость вязкости от температуры ( $k_2 = 0,3$ )

ла. Однако при тех же значениях параметров течение жидкости с более сильной зависимостью вязкости от температуры будет устойчивым (рис. 2, б).

Спектры собственных значений для задачи с экспоненциальной зависимостью вязкости от температуры аналогичны уже рассмотренным.

На рис. 3 представлены нейтральные кривые для течения жидкости с экспоненциальной зависимостью вязкости от температуры ( $k_2 = 0,3$ ) и жидкости с постоянной вязкостью ( $k_2 = 0$ ). Области неустойчивого течения

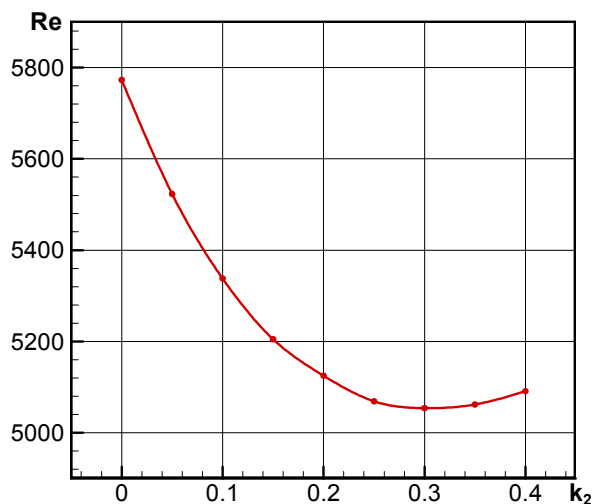


Рис. 4. Зависимость критического числа Рейнольдса от параметра  $k_2$ , характеризующего температурную зависимость вязкости

соответствует область внутри соответствующей нейтральной кривой. Кривые свидетельствуют об уменьшении критического значения числа Рейнольдса при тении термовязкой жидкости и, соответственно, переход от ламинарного режима к турбулентному для термовязкого течения происходит при меньших значениях числа Рейнольдса.

Зависимость критического числа Рейнольдса от параметра  $k_2$ , характеризующего зависимость вязкости от температуры, представлена на рис. 4. В рассмотренном диапазоне при увеличении значения  $k_2$  критические чис-

ла Рейнольдса уменьшаются до некоторого минимального значения, а затем возникает тенденция к их увеличению, что может свидетельствовать о необходимости учета влияния изменения вязкости на поле скорости и рассмотрения более общего вида профиля скорости.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-01-97034), Программ фундаментальных исследований Президиума РАН №25 и ОЭММПУ РАН №13, гранта НШ-2669.2014.1.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лейбензон Л.С. К вопросу о теплопередаче в нефтепроводных трубах // Собрание трудов. Т. III. Нефтепромысловая механика. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 250–295.
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
3. Урманчев С.Ф., Киреев В.Н. О влиянии температурной зависимости вязкости на течение жидкости // Нефтегазовое дело. 2004. № 2. С. 287–295.
4. Урманчев С.Ф., Киреев В.Н. Установившееся течение жидкости с температурной аномалией вязкости // Доклады Академии наук. 2004. Т. 396, № 2. С. 204–207.
5. Дразин Ф. Введение в теорию гидродинамической устойчивости. М.: Физматлит, 2005. 288 с.
6. Скороходов С.Л. Численный анализ спектра задачи Орра–Зоммерфельда // Журнал вычислительной математики и математической физики. 2007. Т. 47, № 10. С. 1672–1691.
7. Orszag S.A. Accurate solution of the Orr-Sommerfeld equation // J. Fluid Mech. 1971. V. 50. Part 4. P. 689–703.

#### References

1. Leibenzon L.S. K voprosu o teploperedache v nefteprovodnykh trubakh [On heat transfer in oil pipelines]. Collected works. Vol. 3. Nefrepromyslovaya mekhanika [Oilfield engineering]. Moscow, Academy of Sciences of the USSR, 1955, pp. 250-295. (In Russian).
2. Frenkel Ya.I. Kineticheskaya teoriya zhidkostey [Kinetic theory of liquids]. Leningrad, Nauka, 1975. 592 p. (In Russian).
3. Urmancheev S.F., Kireev V.N. O vliyaniy temperaturnoy zavisimosti vyazkosti na techenie zhidkosti [On the influence of temperature dependence of viscosity on fluid flow]. Neftgazovoe delo – Oil Industry, 2004, no. 2, pp. 287-295. (In Russian).
4. Urmancheev S.F., Kireev V.N. Ustanovivsheesya techenie zhidkosti s temperaturnoy anomaliey vyazkosti [Steady flow of a fluid with an anomalous temperature dependence of viscosity]. Doklady akademii nauk - Proceedings of the Russian Academy of Sciences, 2004, vol. 396, no. 2, pp. 204-207. (In Russian).
5. Drazin P.G. Introduction to hydrodynamic stability. Russian edition: Drazin F. Vvedenie v teoriyu gidrodinamicheskoy ustoychivosti. Moscow, Fizmatlit, 2005. 288 p.
6. Skorokhodov S.L. Chislennyy analiz spektra zadachi Orra-Zommerfelda [Numerical analysis of the spectrum of the Orr-Sommerfeld problem]. Zhurnal vychislitelnoy matematiki i matematicheskoy fiziki – Journal of Computational Mathematics and Mathematical Physics, 2007, vol. 47, no. 10, pp. 1672-1691. (In Russian).
7. Orszag S.A. Accurate solution of the Orr-Sommerfeld equation. J. Fluid Mech., 1971, vol. 50, part 4, pp. 689-703.

## INFLUENCE OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF VISCOSITY ON STABILITY OF LIQUID FLOWS

© A.D. Nizamova<sup>1</sup>, V.N. Kireev<sup>1,2</sup>, S.F. Urmancheev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Mavlutov Institute of Mechanics, Ufa Scientific Centre, RAS, Ufa, Russia

<sup>2</sup>Bashkir State University, Ufa, Russia

The paper considers the problem in regard to the influence of temperature dependence of viscosity on stability of liquid flows in a plane channel with non-uniform temperature field. We have developed a system of two ordinary differential equations for perturbation amplitudes of velocity and temperature that can be reduced to the Orr–Sommerfeld equation in the case of isothermal flow. The spectra of eigenvalues for Poiseuille flow with different temperature dependences of viscosity have been numerically studied. It is shown that the temperature dependence of viscosity affects the stability of fluid flows, and there are considerable differences between the spectra of eigenvalues for the flow of thermoviscous fluid and fluid with constant viscosity.

Key words: hydrodynamic stability, Orr–Sommerfeld equation, temperature dependence of viscosity, spectral problem.



**ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ В КАНАЛЕ ПРИ МАЛЫХ ПЕРЕПАДАХ ДАВЛЕНИЯ:  
СРАВНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ БЕРНУЛЛИ И НАВЬЕ–СТОКСА**

© Е.В. Денисова, И.Ш. Насибуллаев, Э.Ш. Насибуллаева, М.А. Черникова

Анализ результатов натурных испытаний исполнительных механизмов показал, что теоретический и замеренный расход рабочей жидкости не совпадают. Замечено также, что данное несоответствие увеличивается с падением температуры топлива. Связано это в первую очередь с тем, что при математическом моделировании динамических процессов, протекающих в исполнительном механизме, необходимо принимать во внимание влияние физико-механических свойств топлива на работу элементов, из которых состоит устройство.

В данной работе обосновывается необходимость использования уравнений Навье–Стокса для расчета характеристик элементов исполнительных механизмов. Для этого проводится численное моделирование течения жидкости в канале круглого сечения и определяется расход жидкости и максимальная скорость течения жидкости в зависимости от перепада давления, приложенного ко входу и выходу канала. Показана зависимость порогового перепада давления и расхода топлива от температуры с учетом изменения вязкости и плотности топлива. Сравниваются результаты, полученные двумя методами расчета: на базе уравнения Бернулли, на котором основаны инженерные расчетные методики, и на базе уравнений Навье–Стокса, учитывающих вязкость жидкости.

В дальнейшем предполагается использовать полученные результаты для разработки как математической модели исполнительного механизма, так и инженерной методики, ориентированной на внедрение на профильных предприятиях.

Ключевые слова: канал, уравнение Бернулли, уравнения Навье–Стокса, перепад давления, расход жидкости.

**Введение.** Исполнительным механизмом (ИМ) называют устройство в системе автоматического регулирования и управления, непосредственно осуществляющее механическое перемещение (или поворот) регулирующего органа и дозирующее топливо в объект управления.

При разработке ИМ необходимо принимать во внимание влияние динамических процессов на работу элементов, из которых состоит устройство. Физические параметры, такие как температура жидкости, вязкость,

плотность, могут существенно меняться в ходе работы ИМ, в конечном итоге влияя на его работу.

На сегодняшний день для инженерного расчета расхода жидкости (топлива), протекающего по каналам исполнительного механизма, используют уравнение Бернулли. По экспериментальным данным, которые собраны в единую таблицу, подбираются параметры этого уравнения, чтобы просчитать работу элементов ИМ [1]. При этом теоретические результаты расчета отличаются от экс-

ДЕНИСОВА Екатерина Всеволодовна – к.т.н., ФГБУН Институт механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра Российской академии наук, e-mail: denisova@anrb.ru

НАСИБУЛЛАЕВ Ильдар Шамилович – к.ф.-м.н., ФГБУН Институт механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра Российской академии наук, e-mail: sp.ishn@gmail.com

НАСИБУЛЛАЕВА Эльвира Шамилевна – к.ф.-м.н., ФГБУН Институт механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра Российской академии наук, e-mail: elvira@anrb.ru

ЧЕРНИКОВА Марина Алексеевна, ФГБУН Институт механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра Российской академии наук, e-mail: marishutka@list.ru

периментальных весьма существенным образом (до ~50% текущего значения расхода). Отличие будет тем больше, чем выше температура топлива. Необходимо отметить, что до сих пор просчитывается только работа исполнительного механизма в статике. Такой подход не учитывает влияние динамических процессов, возникающих при работе устройства, что снижает качество управления транспортным средством и может привести к аварии [2].

Современные методики, реализованные в виде вычислительных пакетов, позволяют проводить численное моделирование динамических параметров ИМ как элемента системы автоматического управления. Одной из таких программ является открытый полнофункциональный инженерный пакет конечно-элементного моделирования Elmer FEM. С помощью данного пакета можно провести сравнение результатов численного моделирования уравнений Навье–Стокса и уравнения Бернулли.

В данной работе обосновывается необходимость использования уравнений Навье–Стокса для расчета характеристик элементов исполнительных механизмов. Для этого рассматривается течение жидкости (топлива) в канале и проводится анализ полученных аналитических расчетных данных, а также сравнение результатов численного моделирования с помощью уравнений Бернулли и Навье–Стокса.

**Постановка задачи и основные уравнения.** Рассматривается цилиндрический канал диаметром  $d = 10^{-2}$  м и длиной  $L = 4 \cdot 10^{-2}$  м (рис. 1). На рис. 1 введены следующие обозначения:  $\Gamma_1$  – входное отверстие канала;  $\Gamma_2$  – неподвижная стенка канала;  $\Gamma_3$  – выходное отверстие канала, по длине равное входному;  $\Gamma_4$  – ось симметрии.

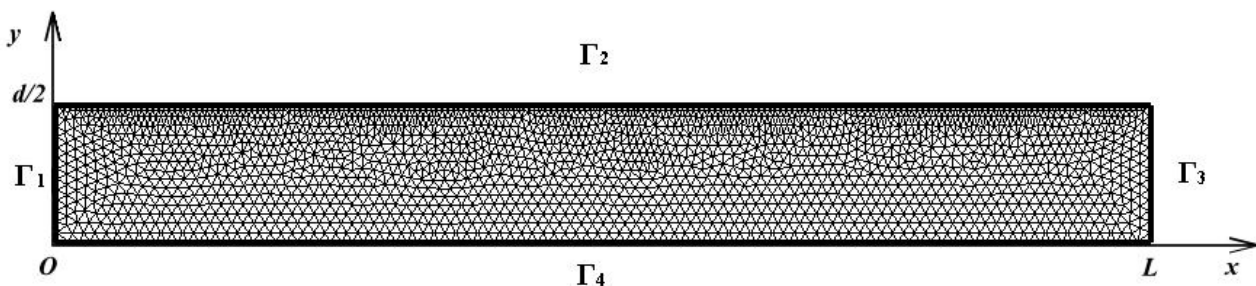


Рис. 1. Геометрия и сетка канала

Запишем формулу для расхода жидкости через отверстие канала с площадью  $f_0 = \pi d^2/4$ , полученную с помощью уравнения Бернулли [1]:

$$Q_B = \mu^* \frac{\pi d^2}{4} \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho}}, \quad (1)$$

где  $\mu^*$  – коэффициент расхода, равный отношению действительного расхода  $Q_B$  к теоретическому  $Q_{теор}$ , т.е.  $\mu^* = Q_B/Q_{теор}$ ;  $\Delta p$  – перепад давления;  $\rho$  – плотность жидкости.

Отметим, что при отладке гидравлических сопротивлений обычно используются не геометрические параметры сопротивлений, а их проливочные данные. Это приводит к тому, что появляется необходимость подбирать большое количество параметров для решения уравнения Бернулли и искать оптимальные коэффициенты для различных геометрий сопротивлений.

Движение вязкой жидкости в канале описывается уравнением неразрывности для несжимаемой жидкости и уравнениями Навье–Стокса [3]:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad \rho \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{u}, \quad (2)$$

где  $\mathbf{u}$  – вектор скорости жидкости;  $\nabla$  – оператор набла;  $\Delta$  – оператор Лапласа;  $\nabla p$  – градиент давления;  $\mu$  – динамическая вязкость.

В данной работе задача движения жидкости в канале является осесимметричной и двумерной. Пусть ось канала  $\Gamma_4$  совпадает с осью симметрии  $Ox$ , а радиальная координата  $y$  измеряется от оси канала. В такой постановке остается только составляющая скорости в осевом направлении, которая зависит от поперечного перемещения, т.е.  $u = u(y)$ , и уравнение неразрывности в (2) выполняется автоматически.

В случае стационарного течения жидкости ( $\partial u / \partial t = 0$ ) и для постоянного вдоль слоя градиента давления

$$\nabla p = -\frac{\Delta p}{L},$$

где  $\Delta p = p_1 - p_2$ , получим, что в (2) из трех уравнений Навье–Стокса останется только одно, которое примет следующий вид:

$$\mu \left( \frac{d^2 u}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{du}{dy} \right) = -\frac{\Delta p}{L}. \quad (3)$$

Решением уравнения (3) является функция

$u(y) = \frac{\Delta p}{4\mu L} \left( \frac{d^2}{4} - y^2 \right)$ , которая определяет параболический профиль скорости в поперечном направлении с максимумом в центре слоя:

$$U_{\max} = \frac{\Delta p}{L} \cdot \frac{d^2}{16\mu}.$$

Следовательно, формула для расхода жидкости через поперечное сечение (отверстие канала), полученная с помощью уравнений Навье–Стокса, определяется следующим образом:

$$Q_{HC} = \int_0^{2\pi} \int_0^{d/2} u(y) \cdot y d\varphi dy = \pi \frac{d^4 \Delta p}{128\mu L}. \quad (4)$$

Формула (4) называется законом Хагена–Пуазейля для течения в круглой трубе [4].

Из уравнения (4) следует, что для того чтобы рассчитать расход топлива по уравнению Навье–Стокса при заданном перепаде давления, необходимо знать коэффициент динамической вязкости  $\mu$ , который сильно зависит от температуры  $T$  (что мы покажем далее). Для того чтобы рассчитать расход жидкости по уравнению Бернулли (1), из физических параметров необходимо знать только плотность жидкости  $\rho$ , которая мало зависит от температуры, а коэффициент расхода  $\mu^*$ , как правило, подбирается опытным путем в ходе экспериментов. Например, при  $L < 2d$  коэффициент расхода для цилиндрического канала равен  $\mu^* = 0.81$  [1].

Покажем, как плотность  $\rho$  и динамическая вязкость  $\mu$  топлива зависят от темпера-

туры. Связь между динамической вязкостью и температурой определяется уравнением Роланда [5]:

$$\lg(\lg \mu + A) = -B \lg(1 + T / 135^\circ\text{C}) + \lg C, \quad (5)$$

где  $A$  – константа, связанная с размерностью вязкости;  $B$  – безразмерный коэффициент, определяющий связь между вязкостью и температурой;  $C$  – безразмерный коэффициент, определяющий класс вязкости. Два последних коэффициента определяются экспериментально. Если известно значение вязкости при двух разных температурах  $\mu_1 = \mu(T_1)$ ,  $\mu_2 = \mu(T_2)$ , то значения коэффициентов определяются как:

$$B = \frac{f(\mu_1) - f(\mu_2)}{f(T_2) - f(T_1)},$$

$$\lg C = \frac{f(\mu_1)f(T_2) - f(\mu_2)f(T_1)}{f(T_2) - f(T_1)}, \quad (6)$$

где  $f(\mu) = \lg(\lg \mu + A)$ ,  $f(T) = \lg(1 + T / 135^\circ\text{C})$ .

Из формулы (5) следует зависимость динамической вязкости от температуры в виде:

$$\mu(T) = 10^{C(1+T/135^\circ\text{C})^{-B}-A}. \quad (7)$$

Плотность жидкости зависит от температуры линейно. Если известны значения плотности при двух температурах  $\rho_1(T_1)$ ,  $\rho_2(T_2)$ , то значение плотности определяется соотношением [5]:

$$\rho(T) = \frac{\rho_2 T_1 - \rho_1 T_2}{T_1 - T_2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{T_1 - T_2} T.$$

Поскольку в ГОСТ [6] указывается значение плотности керосина  $\rho_0$  только при  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ , то для определения плотности при других значениях используется эмпирическая формула, которая получается из формулы Менделеева после некоторых преобразований:

$$\rho(T) = \rho_0 - \alpha \cdot (T - T_0), \quad (8)$$

где  $\alpha$  – температурная поправка плотности на  $1^\circ\text{C}$ , которая может быть вычислена либо по формуле [7]

$$\alpha = (18310 - 13.233 \cdot \rho_0) \cdot 10^{-4},$$

либо определена по таблице (см., например, [8]), значения в которой получены в соответствии с ГОСТ [9].

**Аналитическое сравнение результатов, полученных по уравнению Бернулли и по уравнениям Навье–Стокса.** Расчеты проведены для топлива ТС-1 (первый сорт), для которого при температуре  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  имеют следующие значения параметров: плотность  $\rho_0 = 775 \text{ кг/м}^3$ ; температурная поправка  $\alpha = 0.805$ ; коэффициенты в формуле (7)  $A = 4.2$ ,  $B = 1.086444$  и  $C = 1.378309$ .

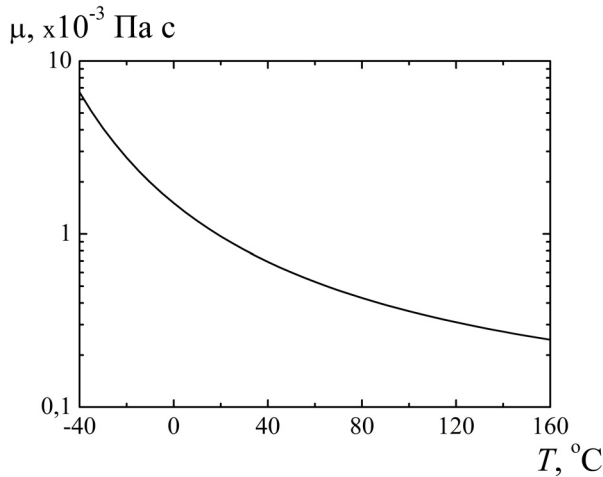


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от температуры для топлива ТС-1

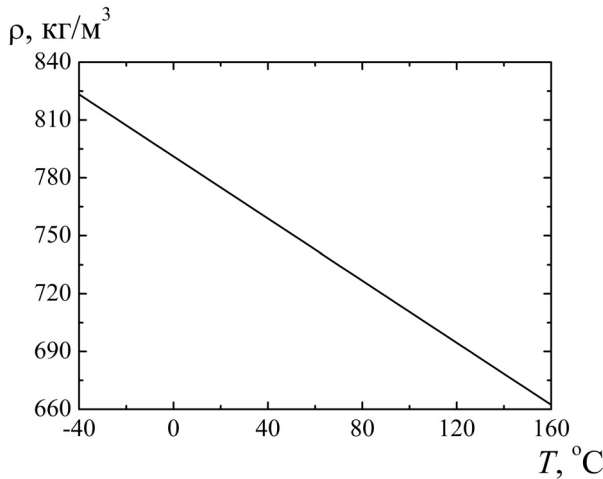


Рис. 3. Зависимость плотности от температуры для топлива ТС-1

На рис. 2 и 3 показаны зависимости динамической вязкости и плотности от температуры, рассчитанные по формулам (7) и (8) соответственно. Вязкость существенно нелинейно зависит от температуры топлива (относительное отличие начальной величины к конечной равно  $\frac{|\mu(-40^\circ\text{C}) - \mu(160^\circ\text{C})|}{\mu(160^\circ\text{C})} \cdot 100\% \approx 2600\%$ ,

рис. 2). Зависимость плотности от температуры линейная (относительное отличие равно  $\frac{|\rho(-40^\circ\text{C}) - \rho(160^\circ\text{C})|}{\rho(160^\circ\text{C})} \cdot 100\% \approx 24\%$ , рис. 3).

Течение жидкости теряет свою устойчивость при достижении некоторого критического значения градиента давления. В теории подобия вводится число Рейнольдса, которое для цилиндрического канала определяется по следующей формуле:

$$\text{Re} = \frac{\bar{u}d}{\nu} = \frac{U_{\max}d}{2\nu}, \quad (9)$$

где  $\bar{u}$  – средняя скорость;  $\nu = \mu / \rho$  – кинематическая вязкость. Экспериментально установлено, что в цилиндрической трубе это критическое число равно  $\text{Re}_{\text{кр}} = 2300$ , а с помощью специальной обработки поверхности (снижение шероховатости стенок) пороговое число Рейнольдса может достигать значений  $\text{Re}_{\text{кр}} = 10^5$  [4].

Из (9) получается следующая формула для оценки порогового (критического) перепада давления:

$$\Delta p_{\text{кр}} = \frac{32\mu^2 L}{\rho d^3} \text{Re}_{\text{кр}}. \quad (10)$$

На рис. 4 и 5 показаны зависимости от температуры порогового перепада давления, рассчитанного по формуле (10), и соответствующих ему расходов жидкости, рассчитанных по формулам (1) и (4). Видно, что при увели-

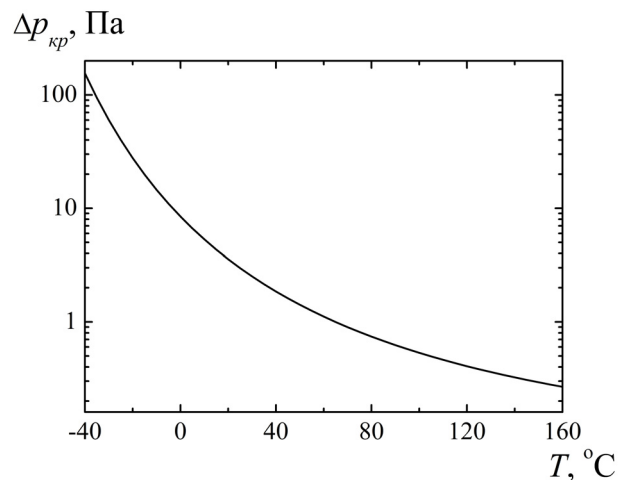


Рис. 4. Зависимость порогового перепада давления от температуры

чении температуры происходит значительное уменьшение как порогового перепада давления, так и расхода жидкости. Кроме того, на рис. 5 продемонстрировано существенное отличие в значениях для расходов топлива, полученных на базе уравнения Бернулли и уравнения Навье–Стокса. Например, при температуре  $T_0 = -40^\circ\text{C}$  разность расходов равна  $Q_{НС} - Q_B = 1.055 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$ , а при температуре  $T_0 = 160^\circ\text{C}$ :  $Q_{НС} - Q_B = 0.0488 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$ .

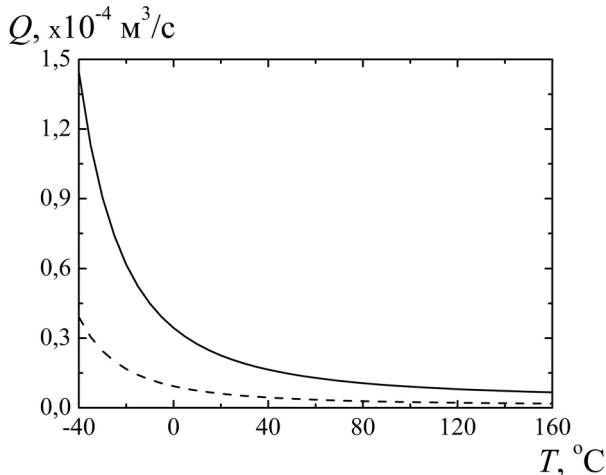


Рис. 5. Зависимости расхода топлива при пороговом перепаде давления от температуры, рассчитанные по формуле (1) (штриховая линия) и по формуле (4) (сплошная линия)

На рис. 6 представлены расходы для фиксированного перепада давления  $\Delta p = 1 \text{ Па}$  для температур, при которых выполняется условие  $\Delta p \leq \Delta p_{кр}$ , т.е. в области применимо-

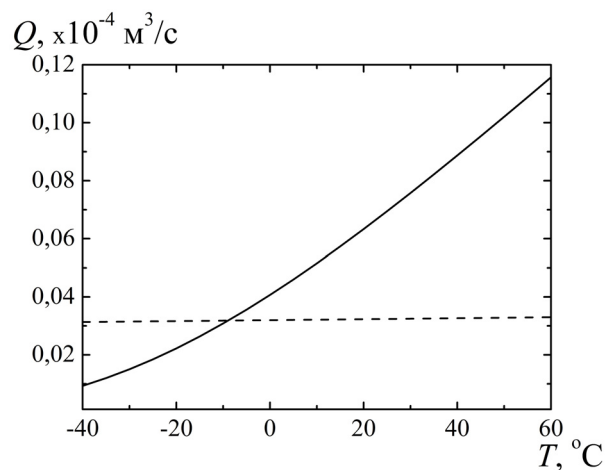


Рис. 6. Зависимости расхода топлива при перепаде давления  $\Delta p = 1 \text{ Па}$  от температуры, рассчитанные по формуле (1) (штриховая линия) и по формуле (4) (сплошная линия)

сти формулы (4). Видно, что формула (4) также дает отличный от формулы (1) результат.

Таким образом, сравнение аналитических данных, полученных на базе уравнений Бернулли и Навье–Стокса, показывает, что для корректного расчета динамических процессов в элементах топливной автоматики целесообразно учитывать зависимость физико-механических свойств топлива от температуры. Поскольку инженерные методы основаны исключительно на уравнении Бернулли [1–2], то это и приводит к расхождению практических и расчетных результатов.

**Результаты численного моделирования.** Численное моделирование проводилось с помощью открытого полнофункционального инженерного пакета Elmer FEM. Расчетная сетка, представленная на рис. 1, создана с помощью автоматического генератора тетрагональных сеток для двумерных и трехмерных областей Netgen. Использована неравномерная расчетная сетка с размерами элементов, зависящими от изменения скорости движения жидкости. Это сделано для того, чтобы уменьшить вычислительную погрешность, возникающую при расчетах.

Параметры для жидкости (авиационный керосин ТС-1, первый сорт, как в предыдущем пункте) были взяты при температурах  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  и  $T_0 = -20^\circ\text{C}$ .

Граничные условия канала следующие:

$$\Gamma_1, \Gamma_3: u_y = 0 \text{ м/с};$$

$$\Delta p = p_{\Gamma_1} - p_{\Gamma_3} = [0.1, 5] \text{ Па};$$

$\Gamma_2: u_x = u_y = 0 \text{ м/с}$  (условие залипания на границе);

$$\Gamma_4: u_y = 0 \text{ м/с}$$
 (ось симметрии).

Погрешность вычислений расхода топлива с помощью численного метода и аналитического составляет от 0 до 3% при возрастании перепада давлений от 0.1 до 5 Па.

Погрешность вычислений максимальной скорости жидкости аналитическим методом и численным составляет от 0.2 до 8% при возрастании перепада давлений от 0.1 до 5 Па.

На рис. 7 представлено сравнение расходов топлива, полученных численным методом по уравнению Навье–Стокса и с помощью

уравнения Бернулли, для двух различных значений температур. Видно, что значения, полученные по уравнению Бернулли, отличаются на порядок относительно значений, полученных по уравнению Навье–Стокса. Заметим, что расход топлива для уравнения Бернулли при заданных температурах практически не меняется. Объясняется это также тем, что в уравнении Бернулли не учитывается вязкость жидкости (топлива), что приводит к ошибке в расчете динамических параметров ИМ.

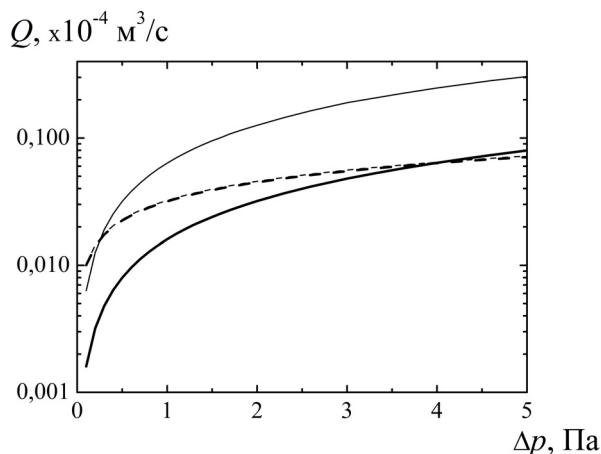


Рис. 7. Зависимость расхода топлива от перепада давления по уравнениям Навье–Стокса (сплошная линия) и Бернулли (штриховая линия) при температуре топлива 20°C (тонкие линии) и –20°C (толстые линии)

**Заключение.** В статье приведено аналитическое и численное сравнение результатов, полученных на базе уравнения Бернулли и уравнений Навье–Стокса, для задачи течения жидкости в цилиндрическом канале под действием перепада давления на входе и выходе. Продемонстрировано влияние температуры на физические свойства жидкости, такие как вязкость и плотность топлива. Показано, что вязкость существенно нелинейно зависит от температуры топлива, в то время как зависимость плотности от температуры слабая и линейная.

Показано, что для адекватного учета динамических характеристик в элементах ИМ необходимо использовать математические модели течения жидкости (топлива), основанные на уравнениях Навье–Стокса. Это связано с тем, что данные уравнения учитывают вязкость жидкости, которая значительно ме-

няется при изменении температуры топлива, в то время как в уравнение Бернулли, на базе которого основаны все инженерные методы расчета, не входят параметры, существенно влияющие на динамику течения жидкости. Этим объясняется факт расхождения практических и расчетных результатов натурных испытаний ИМ.

В дальнейшем планируется провести исследования различных видов гидравлических сопротивлений при разных температурах, а также течения жидкости при более высоких перепадах давления. Кроме того, предполагается разработать математическую модель ИМ, постепенно наращивая ее сложность. Целесообразно также полученные результаты использовать в виде инженерной методики для профильных предприятий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-01-97019-р\_поволжье\_а), программы АН РБ (проект № 40/74-П) и Программы № 1 фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН «Научные основы робототехники и мехатроники».*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Добрынин А.Н. Проектирование гидравлических систем автоматического регулирования авиадвигателей. Часть 1. Проектирование схем. ЦИАМ, 1980. 471 с.
2. Денисова Е.В., Насибуллаева Э.Ш. Источники неопределенностей в элементах топливной автоматики // «Механика и процессы управления» Труды XXXVII Уральского семинара, посвященного 150-летию К.Э. Циолковского, 100-летию С.П. Королева и 60-летию Государственного ракетного центра «КБ им. Академика В.П. Макеева» (26–28 июня 2007 г., г. Миасс). Екатеринбург, 2007. С. 163–171.
3. Ландау Л., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. М.: Наука, 1988. 736 с.
4. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 713 с.
5. Hamrock B.J., Schmid S.R., Jacobson B.O. Fundamentals of Fluid Film Lubrication. 2nd. ed. New York, Marcel-Dekker, 2004.
6. ГОСТ 10227-86. Топлива для реактивных двигателей. Введ. 1987-01-01. М.: Стандартинформ, 2008. 15 с.
7. Основные физические свойства и характеристики нефти и нефтепродуктов: электр. файл. URL:

[www.unn.ru/chem/neft/htmls/Base%20properties.doc](http://www.unn.ru/chem/neft/htmls/Base%20properties.doc)  
(дата обращения: 16.10.2014).

8. Точный расчет плотности нефтепродукта.  
URL: <http://www.petrolmarket.ru/1.htm> (дата обращения: 16.10.2014).

9. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. Введ. 1987-01-01. М.: Стандартиформ, 2006. 37 с.

### References

1. Dobrynin A.N. Proektirovanie gidravlicheskih sistem avtomaticheskogo regulirovaniya aviadvigateley [Hydraulic system design for automatic regulation of aircraft engines]. Part 1. Proektirovanie skhem [Scheme design]. Moscow, TsIAM, 1980. 471 p. (In Russian).

2. Denisova E.V., Nasibullaeva E.Sh. Istochniki neopredelennostey v elementakh toplivnoy avtomatiki [Sources of indeterminacy in automated fuel elements]. Mekhanika i protsessy upravleniya. Trudy XXXVII Uralskogo seminar, posvyashchennogo 150-letiyu K.E. Tsiolkovskogo, 100-letiyu S.P. Koroleva i 60-letiyu Gosudarstvennogo raketnogo tsentra "KB im. Akademika V.P. Makeeva" - Mechanics and Control Processes. Proceedings of the 37th Uralian Workshop Devoted to K.E. Tsiolkovskiy's 150th Birth Anniversary, S.P. Korolev's Birth Centenary and 60th Anniversary of the State Rocket Centre "Academician V.P. Makeev Design Bureau" (June 26-28, 2007, Miass). Ekaterinburg, 2007, pp. 163-171. (In Russian).

3. Landau L.D., Lifshits E.M. Teoreticheskaya fizika [Theoretical physics]. Vol. 6. Moscow, Nauka, 1988. 736 p. (In Russian).

4. Schlichting H. Boundary-layer theory. Russian edition: Shlikhting G. Teoriya pogrannichnogo sloya. Moscow, Nauka, 1974. 713 p.

5. Hamrock B.J., Schmid S.R., Jacobson B.O. Fundamentals of fluid film lubrication. 2nd ed. New York, Marcel-Dekker, 2004. 703 p.

6. GOST 10227-86. Topлива dlya reaktivnykh dvigateley [Fuels for jet engines]. Introduced January 1 1987. Moscow, Standartinform, 2008. 15 p. (In Russian).

7. Osnovnye fizicheskie svoystva i kharakteristiki nefti i nefteproduktov [Key physical features and characteristics of oil and oil products]. Available at: [www.unn.ru/chem/neft/htmls/Base%20properties.doc](http://www.unn.ru/chem/neft/htmls/Base%20properties.doc) (accessed October 16 2014). (In Russian).

8. Tochnyy raschet plotnosti nefteprodukta [Accurate calculation of the density of crude petroleum and petroleum products]. Available at: <http://www.petrolmarket.ru/1.htm> (accessed October 16 2014). (In Russian).

9. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности [Crude petroleum and petroleum products. Density determination methods]. Introduced January 1 1987. Moscow, Standartinform, 2006. 37 p. (In Russian).

---

## FLUID FLOW ALONG A CHANNEL AT LOW DIFFERENTIAL PRESSURE: COMPARISON OF BERNOULLI'S AND NAVIER-STOKES EQUATIONS

© E.V. Denisova, I.Sh. Nasibullayev, E.Sh. Nasibullaeva, M.A. Chernikova

Mavlyutov Institute of Mechanics, Ufa Scientific Centre, RAS, Ufa, Russian Federation  
71, prospekt Ortyabrya, Ufa, Russia, 450054

The analysis of natural test results of the actuators has shown that the theoretical and measured flow rates of the working fluid do not coincide. It has also been noted that this incoincidence increases with the fuel temperature drop. This is primarily due to the fact that in mathematical modeling of dynamic processes occurring in the actuator it is necessary to take into account the impact of physical and mechanical properties of the fuel on working elements that make up the device.

The paper demonstrates the necessity of using the Navier–Stokes equations to calculate the characteristics of the elements of the actuators. For this purpose, numerical simulations of the fluid flow along a channel with a circular cross section are made, and the fluid flow rate and maximum velocity depending on the differential pressure applied to the input and output of the channel are determined. It is shown that the fuel viscosity is essentially nonlinear depending on temperature. The dependence of the threshold differential pressure and fuel rate on temperature is found with consideration for changes in the fuel viscosity and density. The paper gives a comparison of the results obtained by the two methods of calculation: (1) using the Bernoulli's equation based on the engineering design methodology and (2) using the Navier–Stokes equations that take into account the fluid viscosity.

It is intended that the obtained results will be used in developing both a mathematical model of the actuator and an engineering technique implemented at relevant enterprises.

Key words: channel, Bernoulli's equation, Navier–Stokes equations, differential pressure, fluid flow rate.

УДК 539.193/194

**МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В УФЕ**

© М.Г. Файзуллин, Р.В. Галеев, А.Х. Мамлеев

Рассмотрен метод микроволновой спектроскопии, история его возникновения и современные возможности. Приведена история уфимской школы микроволновой спектроскопии, основанной в 1958 г. в отделе химии Башкирского филиала Академии наук СССР Николаем Максимовичем Поздеевым. К 1960 г. Поздеев и четыре сотрудника его группы по схемам и рисункам из книг и статей по радиоспектроскопии собирают первый штарковский микроволновый спектрометр, с помощью которого исследуют спектры ряда органических соединений. В 60-е гг. увеличивается количество сотрудников, собираются новые спектрометры, не уступающие по своим характеристикам лучшим мировым образцам того времени, расширяется тематика исследований. В 70–80-е гг. группа микроволновой спектроскопии продолжает активно заниматься научными исследованиями, улучшает характеристики экспериментального оборудования. Однако возникает ряд ситуаций, которые приводят к сокращению штатов и потере части приборной базы. В 1976 г. группа Поздеева переходит из отдела химии в отдел физики и математики. Девяностые годы ознаменовываются падением интереса к науке, молодежь в науку не идет, в группе в это время всего четыре сотрудника. Но несмотря на трудности, плодотворная научная работа продолжается и в девяностых годах, и в двухтысячных. В 1994 г. отдел физики преобразуют в Институт физики молекул и кристаллов, а группе возвращают статус лаборатории. С 2000 г. лаборатория микроволновой спектроскопии возглавляется д.ф.-м.н. Мамлеевым Айратом Хабибовичем, учеником Н.М. Поздеева. За время существования лаборатории защищено семь кандидатских и одна докторская диссертация, опубликовано более 180 научных работ. Результаты исследований получили признание у нас в стране и за рубежом, помещены в международные базы данных, приводятся в монографиях и учебниках.

Ключевые слова: микроволновая спектроскопия, история метода.

Микроволновая спектроскопия – область радиоспектроскопии, которая занимается изучением спектров поглощения полярных молекул и молекулярных систем в газовой фазе в диапазоне примерно от 30 см до 0,1 мм или по частоте  $\sim 10^9 - 3 \cdot 10^{12}$  Гц (1 ГГц – 3 ТГц). Благодаря малой энергии квантов и малой естественной ширине спектральной линии в микроволновом диапазоне радиоволн можно получить высокое разрешение спектра, а его параметры (положение, интенсивность, ширину и форму линий) определить с большой точностью. Это позволяет регистрировать резонансное поглощение или испускание

электромагнитной энергии, возникающих вследствие очень небольших расщеплений энергетических уровней, которые невозможно обнаружить с помощью других спектроскопических методов. В микроволновой области лежат частоты переходов между вращательными уровнями энергии многих молекул, из-за чего ее часто называют вращательной спектроскопией. Современная микроволновая спектроскопия позволяет решать ряд базовых и прикладных задач физической химии, молекулярной физики и смежных областей: определение молекулярной структуры; исследование конформационных и таутомерных

ФАЙЗУЛЛИН Марат Гаязович – к.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, e-mail: fayzullinmg@yandex.ru  
ГАЛЕЕВ Рустэм Вильевич – к.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, e-mail: gal\_rust@mail.ru  
МАМЛЕЕВ Айрат Хабибович – д.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, e-mail: mwsm@anrb.ru



превращений; переноса заряда; внутри- и межмолекулярных взаимодействий (Ван-дер-Ваальса комплексы, электронно-донорные комплексы, комплексы с водородной связью); изучение внутримолекулярной динамики и химических реакций. Объектами ее исследований являются полярные соединения в газовой фазе, в том числе: вещества, важные для понимания (фото-)химических процессов в атмосфере; вещества, представляющие интерес для астрохимии; биомолекулы; *in situ* приготовленные молекулярные объекты, такие как радикалы, ионы, переходные/нестабильные системы (металлы, полупроводники, ионные кластеры), получаемые комбинированием электрического разряда, лазерной возгонки или лазерного фотолиза; высокодинамичные системы, в том числе слабосвязанные молекулярные комплексы.

Микроволновая спектроскопия как экспериментальный метод исследования строения молекул сформировалась после второй мировой войны. У истоков метода стояли американские ученые Клитон и Вильямс из Мичиганского университета, которые в 1933 г. экспериментально доказали, что молекула аммиака поглощает микроволновое излучение в сантиметровом диапазоне длин волн. Однако серьезные систематические исследования в микроволновом диапазоне появились только в 1946 г. Бурное развитие радиоспектроскопии в послевоенное время стало возможным благодаря многочисленным исследованиям и разработкам по радиолокации, проведенным в годы второй мировой войны. В Советском Союзе первым начал заниматься микроволновой спектроскопией А.М. Прохоров (впоследствии академик, лауреат Нобелевской премии по физике) в Физическом институте им. П.Н. Лебедева АН СССР в 1948 г. Эти исследования привели его к открытию нового принципа усиления и генерации электромагнитных колебаний, основанного на использовании вынужденного излучения атомов и молекул. В работах, выполненных им совместно с Н.Г. Басовым в 1953–1955 гг., были даны обоснование и реализация этого принципа, положившие нача-

ло новой области науки и техники – квантовой электроники. После этого открытия исследования в области микроволновой спектроскопии в ФИАНе были прекращены, а научный коллектив, возглавляемый А.М. Прохоровым, полностью переключился на разработку проблем квантовой электроники.

История микроволновой спектроскопии в Уфе началась в 1958 г., когда в Отделе химии Башкирского филиала Академии наук СССР (БФАН СССР) под руководством Н.М. Поздеева начались работы по подготовке исследований физических свойств органических соединений методом микроволновой спектроскопии. В то время во всем мире исследования микроволновых спектров молекул выполняли на спектрометрах лабораторного изготовления. Наиболее распространенными были спектрометры с электрической молекулярной модуляцией (штарковские спектрометры). Они обеспечивали высокую чувствительность и позволяли наряду с линией поглощения наблюдать ее штарковские компоненты, что помогало в идентификации вращательных переходов. Вместе с Н.М. Поздеевым начинали Л.А. Тихомиров, И.М. Евдокимов, Л.И. Паниковская и Ф.Г. Унгер. По схемам и рисункам из книг и статей по радиоспектроскопии в лабораторных условиях делали детали и узлы будущего спектрометра. В 1958 г. были изготовлены источник питания для клистронов и генератор для электрической молекулярной модуляции (модулятор Штарка), начаты работы по изготовлению стандарта частоты. К 1960 г. штарковский микроволновый спектрометр был сконструирован. Работал он в диапазоне 7–40 ГГц, грубое измерение частоты излучения клистронов осуществляли с помощью волномеров, изготовленных по чертежам ФИАНа, для точного измерения частот линий поглощения применялся вторичный стандарт частоты. Начали исследование микроволновых спектров тиофана, диметилсульфида и ряда других молекул. В то время сама запись спектра уже была большим достижением [1–2].

В 1961 г. на базе отдела химии в составе БФАН СССР был организован Институт орга-

нической химии (ИОХ), который стал головным в Советском Союзе по «Химии и технологии сераорганических соединений». В конце 1962 г. Н.М. Поздеева направили на три месяца на стажировку в Канаду. В лаборатории у К.К. Костейна – одного из ведущих специалистов в мире в области микроволновой спектроскопии – он продолжил исследование микроволнового спектра тиофана [3], начатое в Уфе.

В 1963 г. в связи с реорганизацией Башкирского филиала Академии наук ИОХ был передан в ведение БГУ. В 1964 г. в ИОХ БГУ на базе группы микроволновой спектроскопии создается лаборатория микроволновой спектроскопии. В декабре этого же года состоялся переезд Института органической химии в новое здание, построенное на пр. Октября, 71. В 1965 г. в лаборатории уже было 8 сотрудников (ушел Ф.Г. Унгер, но появились Л.Н. Лисовская, Р.С. Насибуллин, А.Х. Мамлеев, В.Г. Абдулла и студент БГУ О.Б. Акулинин), работали два обычных штарковских спектрометра, по своим характеристикам не уступающие лучшим мировым образцам того времени. Начали конструировать оригинальный микроволновый спектрометр [4], который должен был работать как в обычном штарковском режиме, так и в режиме однополосного супергетеродинного приема.

Шестидесятые годы оказались весьма плодотворными в жизни лаборатории. Основные результаты, полученные в этот период: определена полная  $g_s$ -структура селенофена [5–6]; исследовано внутреннее вращение в монометилзамещенных молекулах селенофена и тиофена [7–9], найдены высоты потенциальных барьеров, тормозящих внутреннее вращение, частоты крутильных колебаний; установлены конформации молекул тиофана и селенолана [10–13]; определена приближенная  $g_o$ -структура молекулы пиразола, расшифрована сверхтонкая структура микроволнового спектра этой молекулы, найдены константы квадрупольной связи для ядер азота (компоненты тензоров квадрупольной связи) [14–16]; измерены компоненты дипольных моментов всех вышеперечисленных молекул

[5–9; 11; 16–17]. Сераорганические соединения для микроволновых исследований синтезировали химики института. Селенсодержащие препараты получали с химического факультета МГУ.

Научные интересы сотрудников лаборатории не ограничивались только микроволновой спектроскопией. В лаборатории создается группа для освоения методов лазерной молекулярной спектроскопии. Планировалось исследование спектров поглощения молекул в далекой инфракрасной (ИК) области с использованием перестраиваемых по частоте лазеров, а также лазерных спектров комбинационного рассеяния (КР) высокого разрешения. Соответствующую экспериментальную технику для подобных исследований в мире только начинали разрабатывать. В перспективе предполагалось исследование вращательных спектров молекул в возбужденных лазером колебательных состояниях. В 1966 г. начали проектирование и изготовление гелий-неонового лазера, а также подготовительные работы по проектированию рубинового, неодимового, аргонового лазеров и лазера на  $CO_2$ . В лаборатории появились А.Б. Сахаутдинов, Р.Г. Латыпова, О.Б. Акулинин, А.А. Шапкин и Л.В. Спирихин. В 1967 г. был изготовлен аргоновый лазер для получения спектров КР высокого разрешения; изготовлены зеркала (17 слоев) для резонаторов, юстировочные механизмы и т.д. (Р.Г. Латыпова, Л.В. Спирихин).

С января 1968 г. в связи с восстановлением Башкирского филиала Академии наук ИОХ БГУ снова становится ИОХ БФАН, начались кадровые перестановки, изменилась тематика института. В апреле 1969 г. ИОХ переименован в ИХ (Институт химии). В июле 1970 г. лабораторию микроволновой спектроскопии превратили в группу, а ее штаты начали сокращать. В 1971 г. Н.М. Поздеев подает прошение о переводе группы в созданный в этом году при БФАН СССР отдел физики и математики (ОФМ), видя в этом выход из сложившегося положения. Переход группы из Института химии в ОФМ состоялся в 1976 г.

Научная деятельность группы в 70-х гг. не прекращалась. Н.М. Поздеев поехал в ранее запланированную командировку в Англию на 1-ю Европейскую конференцию по микроволновой спектроскопии (1970 г.), где представил два доклада [18–19]. В течение 1971–1973 гг. два аспиранта Н.М. Поздеева (выпускники БГУ А.Х. Мамлеев и А.А. Шапкин) и два соискателя (Р.С. Насибуллин и Л.Н. Гундерова) защитили кандидатские диссертации. Расширен диапазон спектрометров до 7–63 ГГц, введен режим модуляции с использованием радиочастотно-микроволнового двойного резонанса, с помощью которого удалось идентифицировать спектр 2-метилселенофена [20], освоен микроволновый-микроволновый двойной резонанс. Продолжено исследование микроволнового спектра 2-метилтиофена в возбужденном крутильном состоянии, определена форма потенциального барьера внутреннего вращения молекулы [21]. Изучены центробежные искажения в ряде молекул [22–25], предложена методика использования «запрещенных» вращательных переходов для определения констант центробежного возмущения. Исследованы микроволновые спектры простых сопряженных диенов, обладающих явлением поворотной изомерии в основном и возбужденных колебательных состояниях [26–29], получены данные о строении устойчивых поворотных изомеров молекул и их относительных населенностях, определены вращательные постоянные в различных колебательных состояниях, дефекты инерции, дипольные моменты, частоты торсионных колебаний. Найдена потенциальная функция торсионных колебаний метакрилоилфторида. Рассмотрено колебательно-вращательное взаимодействие в молекулах с внутренним асимметричным волчком [30]. Показано, что колебательно-вращательное взаимодействие во вращательном спектре молекул типа метакрилоилфторида удовлетворительно описывается в рамках теории Квода и Ли. Приближение высокого барьера, разработанное Кводом для молекул с асимметричным волчком и остовом, обладающим симметрией  $C_2$ , перенесено на бо-

лее широкий класс молекул, у которых ось симметрии  $C_2$  отсутствует. По микроволновым данным определены  $\gamma_s$ -структуры колец тетрагидроселенофена [31], циклопентанона [32] и тетрагидротиофена [33].

В 80-х гг. исследован микроволновый спектр метилэтилкетона в основном и возбужденных состояниях скелетного и крутильного колебаний [34–36]. Эта молекула относится к классу молекул с двумя неэквивалентными симметричными волчками (метильными группами). Начато теоретическое исследование заторможенного псевдовращения в тетрагидрофуране и 1,3-диоксолане, рассмотрены различные динамические модели, найдена адекватная модель низшей моды колебаний для этих молекул. Идут работы над двумерной моделью с целью более точно описать имеющийся экспериментальный материал [37–38]. Написан обзор по нежестким молекулам [39], рассмотрен вопрос о неоднозначности решения обратной спектральной задачи для нежестких молекул с одним симметричным внутренним волчком [40], опубликован комплекс программ для решения задач микроволновой спектроскопии [41–42]. Исследования с лазерами временно, как тогда казалось, пришлось отложить, хотя были приобретены два промышленных лазера ЛГ-38 и ЛГ-31.

В 1984 г. группа микроволновой спектроскопии вынужденно переезжает с пр. Октября, 71 на К. Маркса, 6. Это был второй переезд группы. Из трех спектрометров после переезда восстановили только два, а в работе использовали лишь один, поскольку на втором спектрометре просто некому было работать. Не желая отставать от мирового уровня, группа потратила несколько лет на автоматизацию экспериментальных исследований, но приборная база не позволила добиться положительного результата. В аналитической записке Н.М. Поздеев пишет: «Микроволновая спектроскопия в Советском Союзе находится в загоне. С международным координационным центром по микроволновой спектроскопии ежегодно сотрудничают примерно 60 лабораторий. В 1988 г. США пред-

ставляли 17 лабораторий, Японию – 14, Англию – 6, ФРГ – 6, СССР – 2. Наиболее показательны изменения в Японии, в которой в 1969 г. было 2 лаборатории, в 1979 – 12, в 1988 – 14. Лаборатории находятся в университетах, учебных институтах, исследовательских учреждениях. В США имеется несколько десятков лабораторий, в том числе в Национальном бюро стандартов, в институте космических исследований, в лаборатории реактивного движения в Пасадене. В США и европейских странах происходит укрупнение отдельных лабораторий и расширение применяемых в них спектральных методов за счет освоения и разработки новых.

В конце 60-х и начале 70-х годов технические параметры наших лабораторных микроволновых спектрометров соответствовали мировому уровню, и казалось, что вот-вот удастся ликвидировать разрыв по общему уровню исследований. Однако с середины 70-х годов разрыв снова стал увеличиваться. Основными причинами тому были: компьютеризация экспериментальных измерений и применение новой лазерной техники. В результате компьютеризации появился новый весьма полезный метод микроволновой Фурье-спектроскопии. Среди многих интересных результатов использования лазеров для лазерно-микроволновых спектральных экспериментов особо следует отметить работы по глубокому охлаждению и спектроскопии плененных атомов. Если в проблеме компьютеризации в нашей стране наметились определенные сдвиги, то перспектива доступности современной лазерной техники, чувствительных приемников ИК-излучения и портативных гелиевых рефрижераторов остается совершенно неопределенной».

В конце 80-х – начале 90-х гг. Н.М. Поздеев все еще пытается расширить тематику группы. Готовится макет программируемого генератора для микроволнового спектрометра, работающего в диапазоне от 6,6 до 70 ГГц, планируется конструирование спектрометра субмиллиметрового диапазона (30–200) см<sup>-1</sup>, спектрометра инфракрасного-микроволнового двойного резонанса, микроволнового Фу-

рье-спектрометра, но реализовать эти планы не удалось в силу малочисленности группы и отсутствия материальной базы. В этот период в группе появляются новые сотрудники – выпускники БГУ Р.В. Галеев, И.О. Акулинин и Г.Р. Гарипова.

14 июня 1994 г. Отдел физики был преобразован в Институт физики молекул и кристаллов (ИФМК). Группе Н.М. Поздеева возвращен статус лаборатории. В лаборатории в это время всего четыре сотрудника, молодежь в науку не идет, однако научные исследования не прекращаются. В 90-х гг. в рамках комплексной программы изучения производных диоксафосфолового ряда методом микроволновой спектроскопии выполнено исследование 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена, расшифрованы тонкая и сверхтонкая структуры вращательного спектра молекулы, определена ее конформация, измерен дипольный момент [43–47]. Программа была выполнена при участии ученых из Москвы (газовая электронография), Казани (колебательная спектроскопия) и университета штата Техас, г. Остин, США (квантово-химические расчеты *ab initio* на суперкомпьютере Cray X-MP/24). Продолжено исследование микроволнового спектра тетрагидроселенофена, установлена структура кольца молекулы и  $\alpha$ -метиленовых групп, в которых обнаружено нарушение локальной C<sub>2v</sub>-симметрии [48–51]. Определены константы центробежного возмущения и измерен дипольный момент ацетилхлорида [52]. Микроволновый спектр s-цис-глиоксаля исследован в возбужденных колебательных состояниях [53]. Получены новые экспериментальные данные о заторможенном псевдовращении в тетрагидрофуране [54].

В 1998 г. лаборатории снова пришлось переезжать теперь уже с К. Маркса, 6 на пр. Октября, 151. Такие переезды отбирают много сил и времени. После переезда восстановлен лишь один микроволновый спектрометр. В 2000 г. Н.М. Поздеев прекратил активную научную деятельность, а лабораторию микроволновой спектроскопии возглавляет ученик Н.М. Поздеева, выпускник БГУ, д.ф.-м.н. А.Х. Мамлеев.

В начале 2000-х гг. было практически завершено исследование вращательных и колебательно-вращательных спектров тетрагидрофурана и 1,3-диоксолана в основном и восьми возбужденных состояниях заторможенного псевдовращения. Разработан метод анализа микроволновых спектров нежестких молекул с низким барьером псевдовращения с применением эффективных вращательных гамилтонианов для двух, трех и четырех взаимодействующих псевдовращательных состояний. Идентифицированы «запрещенные» колебательно-вращательные переходы между соседними псевдовращательными состояниями. Определены энергетические интервалы между псевдовращательными состояниями и типы симметрии семи псевдовращательных состояний. Вычислены компоненты дипольных моментов переходов. Предложена методика вычисления потенциальной функции заторможенного псевдовращения по энергетическим интервалам между псевдовращательными состояниями с учетом типов симметрии псевдовращательных состояний, определяемых из спектральных исследований. Определены потенциальные функции заторможенного псевдовращения тетрагидрофурана [55] и 1,3-диоксолана [56] и их конформации в нижних псевдовращательных состояниях, показана недостаточность одномерной модели для описания псевдовращения в этих молекулах.

С 2004 по 2012 г. лаборатория совместно с химиками Уфимского государственного нефтяного технического университета занималась изучением алкилзамещенных 1,3-диоксанов [57–66] – шестичленных насыщенных гетероциклических соединений. Интерес к структурным исследованиям 1,3-диоксанов связан с особенностями их строения, наличием ценных фармакологических свойств, а также с использованием их в качестве реагентов для тонкого органического синтеза. Значительный интерес представляет изучение влияния заместителей, присоединенных по периметру цикла, на структуру и динамику конформационных переходов молекул. В ходе выполнения экспериментов были установлены наиболее стабильные конформации ряда

метил- и диметилзамещенных диоксанов. Структурные параметры удалось определить для незамещенного, 2-метил- и 5-метил-1,3-диоксанов, для чего были исследованы микроволновые спектры монозамещенных изотопомеров указанных соединений с изотопами  $^{13}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}$  в естественной концентрации (1,1 и 0,2% соответственно). Таким образом, удалось показать изменение структурных параметров и количественно доказано повышение конформационной жесткости диоксанового цикла при монометилзамещении. С 2012 г. по настоящее время сотрудники лаборатории занимаются изучением конформаций и низкочастотных движений большой амплитуды в алкилзамещенных аналогах тетрагидрофурана и 1,3-диоксолана. Установлены наиболее стабильные конформации для молекул 2-метил-тетрагидрофурана, 2-метил-1,3-диоксолана, 2,2-диметил-1,3-диоксолана. В первых двух соединениях были определены вращательные постоянные в нижних возбужденных состояниях заторможенного псевдовращения.

Результаты исследований лаборатории получили широкое признание у нас в стране и за рубежом, помещены в международные базы данных, приводятся в монографиях и учебниках. На основании полученных данных сотрудниками и аспирантами лаборатории защищены 7 кандидатских и 1 докторская диссертация, опубликовано более 180 научных работ. С 1969 г. лаборатория тесно сотрудничает с международным координационным центром по микроволновой спектроскопии, находящимся в США.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Поздеев Н.М., Паниковская Л.И., Насибуллин Р.С., Евдокимов И.М., Тихомиров Л.А. Микроволновые спектры сераорганических соединений // Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Сб. Т. VII, ч. 2. М.; Л.: Химия, 1964.
2. Поздеев Н.М., Паниковская Л.И., Насибуллин Р.С., Тихомиров Л.А., Мамлеев А.Х., Абдулла В.Г. Микроволновые спектры и анализ сероорганических соединений // Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах». Т. 8. М.: Высшая школа, 1968. С. 297–306.

3. Поздеев Н.М., Костейн К.К. Микроволновый спектр тиофана // Труды комиссии по спектроскопии, вып. I. Материалы XV совещания по спектроскопии. Т. III. ВНИТИ, 1965. С. 231–239.
4. Поздеев Н.М., Насибуллин Р.С. К вопросу об улучшении чувствительности микроволнового спектрографа // Прикладная спектроскопия. Т. 2: материалы XVI совета по спектроскопии М.: Наука, 1969.
5. Поздеев Н.М., Акулинин О.Б., Шапкин А.А., Магдесиева Н.Н. Моменты инерции, структура и дипольный момент селенофена // Докл. АН СССР. 1969. 185. № 2. С. 384–385.
6. Поздеев Н.М., Акулинин О.Б., Шапкин А.А., Магдесиева Н.Н. Микроволновый спектр, структура и дипольный момент селенофена // Журн. структур. химии. 1970. 11, № 5. С. 869–874.
7. Поздеев Н.М., Гундерова Л.Н., Шапкин А.А. Микроволновый спектр, внутреннее вращение и дипольный момент 2-метилтиофена // Опт. и спектр. 1970. 28. С. 254–259.
8. Гундерова Л.Н., Шапкин А.А., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр, внутреннее вращение и дипольный момент 3-метилтиофена // Опт. и спектр. 1973. 34. С. 1211–1213.
9. Шапкин А.А., Гундерова Л.Н., Магдесиева Н.Н., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр, внутреннее вращение и дипольный момент 3-метилселенофена // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14, № 6. С. 1037–1042.
10. Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр тиофана -S<sup>34</sup> и конформация молекулы // Журн. структур. химии. 1969. 10, № 4. С. 747–748.
11. Мамлеев А.Х., Магдесиева Н.Н., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр, конформация и дипольный момент тетрагидроселенофена // Журн. структур. химии. 1970. 11, № 6. С. 1124–1126.
12. Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Исследование микроволнового спектра тетрагидротиофена и тетрагидроселенофена // Материалы I Всесоюз. симпозиума по вращательным спектрам молекул. Баку, 1972. С. 105–115.
13. Мамлеев А.Х., Акулинин О.Б., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр тиофана в возбужденных колебательных состояниях // Журн. прикл. спектр. 1974. 20, № 3. С. 546.
14. Поздеев Н.М., Насибуллин Р.С., Латыпова Р.Г., Винокуров В.Г., Коневская Н.Д. Сверхтонкая структура микроволнового спектра пиразола и тензоры квадрупольной связи ядер азота // Опт. и спектр. 1971. 31. С. 63–66.
15. Насибуллин Р.С., Латыпова Р.Г., Троицкая В.С., Винокуров В.Г., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр изотопозамещенных молекул пиразола // Опт. и спектр. 1973. 35. С. 92–94.
16. Насибуллин Р.С., Латыпова Р.Г., Троицкая В.С., Винокуров В.Г., Поздеев Н.М. Структура, дипольный момент и константы квадрупольной связи пиразола // Журн. структур. химии. 1974. 15, № 1. С. 47–50.
17. Поздеев Н.М., Гундерова Л.Н. К вопросу об эффекте Штарка в микроволновых спектрах // Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 29, вып. 2. С. 250–258.
18. Поздеев Н.М., Шапкин А.А., Гундерова Л.Н. Микроволновый спектр и внутреннее вращение 3-метилселенофена // Конференция по микроволновой спектроскопии, тезисы докладов. Бангор (Англия), 1970.
19. Поздеев Н.М., Насибуллин Р.С., Латыпова Р.Г., Виноградов В.Г. Микроволновый спектр, тензоры квадрупольной связи и данные о структуре пиразола // Конференция по микроволновой спектроскопии, тезисы докладов. Бангор (Англия), 1970.
20. Поздеев Н.М., Гундерова Л.Н., Латыпова Р.Г., Магдесиева Н.Н. Микроволновый спектр, внутреннее вращение и дипольный момент 2-метилселенофена // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19, № 4. С. 747–750.
21. Латыпова Р.Г., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр 2-метилтиофена в возбужденном крутильном состоянии и форма потенциального барьера // Журн. структур. химии. 1976. 17, № 2. С. 362–363.
22. Поздеев Н.М., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х. Центробежное возмущение в микроволновом спектре тетрагидротиофена // Опт. и спектр. 1976. 40. С. 773–774.
23. Латыпова Р.Г., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Экспериментальное определение и теоретический расчет постоянных центробежного искажения молекул селенофена и тетрадейтероселенофена // Журн. структур. химии. 1976. 17, № 4. С. 726–728.
24. Поздеев Н.М., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н. Использование «запрещенных» вращательных переходов для определения констант центробежного возмущения. Константы циклопентанона // Опт. и спектр. 1978. 44, № 4. С. 600–601.
25. Болотина Э.Н., Гундерова Л.Н., Землянухина И.Я., Мамлеев А.Х., Маруценко В.Г., Поздеев Н.М., Пулин В.Ф., Свердлов Л.М. Экспериментальное определение и теоретический расчет постоянных центробежного искажения молекул тиофена и тетрадейтеротиофена // Журн. структур. химии. 1980. 21, № 2. С. 182–185.
26. Латыпова Р.Г., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр метакрилоилфторида // Журн. структур. химии. 1976. 17, № 5. С. 849–853.
27. Латыпова Р.Г., Губайдуллин Л.Ю., Джемилев У.М., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр

и дипольный момент s-транс- $\alpha$ -винилфурана // Журн. структур. химии. 1980. 21, № 2. С. 197–200.

28. Латыпова Р.Г., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр метакрилоилфторида в возбужденных торсионных состояниях и колебательно-вращательное взаимодействие // Журн. структур. химии. 1980. 21, № 3. С. 78–84.

29. Латыпова Р.Г., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Тюлин В.И., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр S-цис глиоксаля в основном и возбужденных состояниях // Журн. структур. химии. 1980. 21, № 5. С. 46–51.

30. Латыпова Р.Г., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. К проблеме внутреннего вращения молекул с асимметричным волчком // Методы столкновений в молекулярной физике. Уфа: ОФМ, БФАН, 1982. С. 64–77.

31. Mamleev A.N., Pozdeev N.M., Magdesieva N.N. Microwave spectra of tetrahydroselenophene- $\alpha^{13}\text{C}$ ,  $-\beta^{13}\text{C}$  and molecular ring structure // J. Mol. Struct. 1976. 33. P. 211–215.

32. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр циклопентанона- $1\text{C}^{13}$ ,  $-2\text{C}^{13}$ ,  $-3\text{C}^{13}$  и структура кольца // Журн. структур. химии. 1978. 19, № 4. С. 744–747.

33. Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Структура кольца молекулы тетрагидротиофена // Журн. структур. химии. 1979. 20, № 6. С. 1114–1115.

34. Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Дронов В.И., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр метилэтилкетона в основном колебательном состоянии // Хим. физика. 1982. № 3. С. 309–311.

35. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Каримова Ф.Ф., Поздеев Н.М. Микроволново-микроволновый двойной резонанс вращательных переходов и резонанс Ферми возбужденных состояний скелетного и крутильного колебаний метилэтилкетона // Микроволновая спектроскопия и ее применения. М.: Научный совет по спектроскопии АН СССР, 1985. С. 111–121.

36. Поздеев Н.М., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. Строение и внутреннее вращение метилэтилкетона // Журн. структур. химии. 1988. 29, № 1. С. 62–68.

37. Поздеев Н.М. Программы решения спектральных задач о двумерном ангармоническом осцилляторе. I. В базе ангармонических осцилляторов // Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по использованию вычислительных машин в спектроскопии и хим. исследованиях. Новосибирск, 1980. С. 69–70.

38. Поздеев Н.М., Гундерова Л.Н. Программы решения спектральных задач о двумерном ангармоническом осцилляторе. II. В базе изотропного гармонического осциллятора // Тезисы докладов V Все-

союзной конференции по использованию вычислительных машин в спектроскопии и хим. исследованиях. Новосибирск, 1980. С. 71–72.

39. Поздеев Н.М., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Латыпова Р.Г. Микроволновые спектры нежестких молекул // Колебательно-вращательные спектры молекул. М.: Научный совет по спектроскопии АН СССР, 1982. С. 116–153.

40. Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. О неоднозначности решения обратной спектральной задачи для нежестких молекул с одним симметричным внутренним волчком // Вращательные спектры молекул. М.: Научный совет по спектроскопии АН СССР, 1986. С. 130–149.

41. Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М. Квазижесткий асимметричный волчок. Комплекс программ. 1989. 39 с. Деп. в ВИНТИ, №2135-B89.

42. Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М., Комплекс программ для исследования микроволновых спектров молекул с внутренним вращением. 1992. 46 с. Деп. в ВИНТИ, № 2254-B92.

43. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Гарипова Г.Р., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М., Хайкин Л.С., Проскурнина М.В., Вилков Л.В., Зефилов Н.С., Алколе Палафокс М., Боггс Дж. Е. Структура и внутримолекулярные колебания в 1,3,2-диоксафосфолена и его производных по данным электронографии, микроволновой спектроскопии и квантово-химических расчетов // Межвуз. сб. «Структура и энергетика молекул. Труды V Всесоюз. Совещания по изучению структуры молекул в газовой фазе» / под ред. К.С. Краснова. Иваново, 1990. С. 107–119.

44. Галеев Р.В., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М., Микроволновый спектр 4,5-димети-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена основного изотопного состава и монозамещенных молекул с изотопами  $\text{Cl}^{37}$ ,  $\text{C}^{13}_{\text{метил}}$ ,  $\text{C}^{13}_{\text{цикл}}$ . 1994. 35 с. Деп. в ВИНТИ, № 1739-B94.

45. Хайкин Л.С., Сипачев В.А., Беклемишев А.В., Поздеев Н.М., Жилинская Е.А., Проскурнина М.В., Вилков Л.В. Равновесная структура и потенциальная функция деформации цикла молекулы 4,5-димети-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена. Экспериментальное и теоретическое исследование // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. 38, № 4. С. 222–228.

46. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М., Шапкин А.А., Хайкин Л.С. Микроволновый спектр 4,5-димети-1,3,2-диоксафосфолена в основном и возбужденных колебательных состояниях // Электронный журнал «Исследовано в России». 2001. 18. С. 188–197. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/018.pdf>.

47. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Шапкин А.А., Поздеев Н.М., Грикина О.Е., Проскурнина М.В., Хайкин Л.С. Структура и спектры 1,3,2-диоксафосфоленов. Сообщение 1. Микроволновый

спектр 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена и его изотопомеров в основном и возбужденных колебательных состояниях // Изв. АН. Сер. хим.-2001. №9. С. 1528–1534.

48. Галеев Р.В., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр молекул тетрагидроселенофена  $\alpha D_3$ - $^{12}C_4H_5^{80}Se$ ,  $\alpha D_4$ - $\alpha^{13}C$ - $^{12}C_3H_4^{80}Se$ ,  $\alpha D_4$ - $\beta^{13}C$ - $^{12}C_3H_4^{80}Se$ ,  $\alpha D_4$ - $^{12}C_4H_4^{78}Se$ . 1990. 10 с. Деп. в ВИНТИ, № 5239-B90.

49. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр молекул тетрагидроселенофена  $^{12}C_4H_8^{80}Se$ ,  $\alpha^{13}C$ - $^{12}C_3H_8^{80}Se$ ,  $\beta^{13}C$ - $^{12}C_3H_8^{80}Se$ ,  $^{12}C_4H_4^{78}Se$ . Постоянные центробежного искажения. 1992. 11 с. Деп. в ВИНТИ, № 2255-B92.

50. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Магдесиева Н.Н., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр препарата тетрагидроселенофена - $\alpha D_4$ . Структура кольца молекулы и  $\alpha$ -метиленовых групп // Журн. структур. химии. 1992. 33, № 2. С. 48–53.

51. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Уточненная  $r_s$ -структура кольца молекулы тетрагидроселенофена ( $C_4H_8Se$ ) // Журн. структур. химии. 1999. 40, № 3. С. 596–598.

52. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр, центробежное возмущение и дипольный момент ацетилхлорида // Журн. структур. химии. 1995. 36, № 3. С. 424–429.

53. Поздеев Н.М., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Гарипова Г.Р., Тюлин В.И. Микроволновый спектр *s*-цис-глиоксаля (СНО-СНО) в возбужденных колебательных состояниях // Журн. структур. химии. 1995. 36, № 3. С. 418–423.

54. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Поздеев Н.М. Исследование заторможенного псевдовращения в молекуле тетрагидрофурана методом микроволновой спектроскопии // Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах. Уфа, 1999. Т. 3. С. 56–57.

55. Файзуллин М.Г., Галеев Р.В., Мамлеев А.Х. Микроволновый спектр и заторможенное псевдовращение в тетрагидрофуране // Бутлеровские сообщения. 2013. 35, № 8. С. 150–157.

56. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Микроволновый спектр 1,3-диоксолана. Потенциальная функция заторможенного псевдовращения и конформация молекулы // Журн. структур. химии. 2004. 45, № 6. С. 1008–1012.

57. Файзуллин М.Г., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Шапкин А.А., Мамлеев А.Х. Определение структуры кольца 1,3-диоксана методом микроволновой спектроскопии // Вестник БашГУ. 2006. № 2. С. 29–32.

58. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А., Файзуллин М.Г., Никитина А.П., Шорников Д.В., Кантор Е.А. Структура и спектры 1,3-

диоксанов. Микроволновый спектр, структурные параметры и расчеты ab initio 1,3 - диоксана // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48, № 3. С. 501–506.

59. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Файзуллин М.Г., Шапкин А.А. Микроволновый спектр, центробежное возмущение, дипольный момент и конформация 4-метил-1,3-диоксана // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48, № 5. С. 1020–1023.

60. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А., Файзуллин М.Г., Никитина А.П., Шорников Д.В., Кантор Е.А. Структура и спектры 1,3-диоксанов. Микроволновый спектр, структурные параметры и расчеты ab initio 2-метил-1,3-диоксана // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48, № 6. С. 1097–1103.

61. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Файзуллин М.Г., Шапкин А.А. Микроволновый спектр, центробежное возмущение, дипольный момент и конформация 5-метил-1,3-диоксана // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49, № 4. С. 667–671.

62. Файзуллин М.Г., Курамшина А.Е., Мамлеев А.Х., Кузнецов В.В. Конформационный анализ цис- и транс-изомеров 2,5-диметил-1,3-диоксана // ЖОХ. 2009. Т.79, вып. 12. С. 2046–2050.

63. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А., Файзуллин М.Г., Никитина А.П., Шорников Д.В. Структура и спектры 1,3-диоксанов. Микроволновый спектр, структурные параметры и расчеты ab initio 5-метил-1,3-диоксана // Журн. структур. химии. 2010. 51, № 2. С. 246–269.

64. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Файзуллин М.Г. Микроволновый спектр и ТФП расчеты 4,4-диметил-1,3-диоксана // Журн. структур. химии. 2011. 52, № 2. С. 440–443.

65. Мамлеев А.Х., Файзуллин М.Г. Конформационный анализ 4,4-диметил-1,3-диоксана // ЖОРХ. 2011. 47, № 3. С. 446–449.

66. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Файзуллин М.Г. Микроволновый спектр, вращательные параметры и ТФП расчеты геометрии транс- и цис-изомеров 2,5-диметил-1,3-диоксана // Журн. структур. химии. 2012. 53, № 6. С. 1–6.

## References

1. Pozdeev N.M., Panikovskaya L.I., Nasibullin R.S., Evdokimov I.M., Tikhomirov L.A. Mikrovolnovye spektry seraorganicheskikh soedineniy [Microwave spectra of organic sulfur compounds]. Khimiya seraorganicheskikh soedineniy, soderzhashchikhsya v neftyakh i nefteproduktakh - Chemistry of organic sulphur compounds contained in oils and oil products. Vol. 7, part 2. Moscow, Leningrad, Khimiya, 1964. (In Russian).

2. Pozdeev N.M., Panikovskaya L.I., Nasibullin R.S., Tikhomirov L.A., Mamleev A.Kh., Abdulla V.G.



Mikrovolnovye spektry i analiz seraorganicheskikh soedineniy [Microwave spectra and analysis of sulfur compounds]. Khimiya seraorganicheskikh soedineniy, sodershashchikhsya v neftyakh i nefteproduktakh - Chemistry of organic sulphur compounds contained in oils and oil products. Vol. 8. Moscow, Vysshaya shkola, 1968, pp. 297-306. (In Russian).

3. Pozdeev N.M., Kosteyn K.K. Mikrovolnovyy spektr tiofana [Microwave spectrum of thiophane]. Transactions of the Commission on Spectroscopy, issue 1. Proceedings of the 15th Conference on Spectroscopy. Vol. 3. Moscow, VNITI, 1965, pp. 231-239. (In Russian).

4. Pozdeev N.M., Nasibullin R.S. K voprosu ob uluchshenii chuvstvitelnosti mikrovolnovogo spektrografa [On improving microwave spectrograph sensitivity]. Prikladnaya spektroskopiya - Applied Spectroscopy, vol. 2. Proceedings of the 16th Council on Spectroscopy. Moscow, Nauka, 1969. (In Russian).

5. Pozdeev N.M., Akulinin O.B., Shapkin A.A., Magdesieva N.N. Momenty inertsii, struktura i dipolnyy moment selenofena [Moments of inertia, structure and dipole moment of selenophene]. Doklady AN SSSR - Transactions of the USSR Academy of Sciences, 1969, vol. 185, no. 2, pp. 384-385. (In Russian).

6. Pozdeev N.M., Akulinin O.B., Shapkin A.A., Magdesieva N.N. Mikrovolnovyy spektr, struktura i dipolnyy moment selenofena [Microwave spectrum, structure and dipole moment of selenophene]. Zhurnal strukturnoy khimii - Journal of Structural Chemistry, 1970, vol. 11, no. 5, pp. 869-874. (In Russian).

7. Pozdeev N.M., Gunderova L.N., Shapkin A.A. Mikrovolnovyy spektr, vnutrennee vrashchenie i dipolnyy moment 2-metil'tiofena [Microwave spectrum, internal rotation and dipole moment of 2-methylthiophene]. Optika i spektroskopiya - Optics and Spectroscopy, 1970, vol. 28, pp. 254-259. (In Russian).

8. Gunderova L.N., Shapkin A.A., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr, vnutrennee vrashchenie i dipolnyy moment 3-metil'tiofena [Microwave spectrum, internal rotation and dipole moment of 3-methylthiophene]. Optika i spektroskopiya - Optics and Spectroscopy, 1973, vol. 34, pp. 1211-1213. (In Russian).

9. Shapkin A.A., Gunderova L.N., Magdesieva N.N., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr, vnutrennee vrashchenie i dipolnyy moment 3-selenofena [Microwave spectrum, internal rotation and dipole moment of 3-selenophene]. Zhurnal strukturnoy khimii - Journal of Structural Chemistry, 1973, vol. 14, no. 6, pp. 1037-1042. (In Russian).

10. Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr tiofana -S<sup>34</sup> i konformatsiya molekuly [Microwave spectrum of thiophane-S<sup>34</sup> and molecular conformation]. Zhurnal strukturnoy khimii - Journal of Structural Chemistry, 1969, vol. 10, no. 4, pp. 747-748. (In Russian).

11. Mamleev A.Kh., Magdesieva N.N., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr, konformatsiya i dipolnyy moment tetragidroselenofena [Microwave spectrum, conformation and dipole moment of tetrahydroselenophene]. Zhurnal strukturnoy khimii - Journal of Structural Chemistry, 1970, vol. 11, no. 6, pp. 1124-1126. (In Russian).

12. Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. Issledovanie mikrovolnovogo spektra tetragidrotiofena i tetragidroselenofena [Study of the microwave spectrum of tetrahydrothiophene and tetrahydroselenophene]. Proceedings of the 1st All-Union Symposium on Molecular Rotational Spectra. Baku, 1972, pp. 105-115. (In Russian).

13. Mamleev A.Kh., Akulinin O.B., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr tiofana v vobuzhdennykh kolebatelnykh sostoyaniyakh [Microwave spectrum of thiophane in excited oscillatory states]. Zhurnal prikladnoy spektroskopii - Journal of Applied Spectroscopy, 1974, vol. 20, no. 3, pp. 546. (In Russian).

14. Pozdeev N.M., Nasibullin R.S., Latypova R.G., Vinokurov V.G., Konevskaya N.D. Sverkh-tonkaya struktura mikrovolnovogo spektra pirazola i tenzory kvadropol'noy svyazi yader azota [Superthin structure of the microwave spectrum of pyrazole and nuclear quadrupole coupling tensors of nitrogen]. Optika i spektroskopiya - Optics and Spectroscopy, 1971, vol. 31, pp. 63-66. (In Russian).

15. Nasibullin R.S., Latypova R.G., Troitskaya V.S., Vinokurov V.G., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr izotopozameshchennykh molekul pirazola [Microwave spectrum of isotope pyrazole molecules]. Optika i spektroskopiya - Optics and Spectroscopy, 1973, vol. 35, pp. 92-94. (In Russian).

16. Nasibullin R.S., Latypova R.G., Troitskaya V.S., Vinokurov V.G., Pozdeev N.M. Struktura, dipolnyy moment i konstanty kvadropol'noy svyazi pirazola [Structure, dipole moment and quadrupole coupling constants of pyrazole]. Zhurnal strukturnoy khimii - Journal of Structural Chemistry, 1974, vol. 15, no. 1, pp. 47-50. (In Russian).

17. Pozdeev N.M., Gunderova L.N. K voprosu ob effekte Shtarka v mikrovolnovykh spektrakh [On the Stark effect in microwave spectra]. Optika i spektroskopiya - Optics and Spectroscopy, 1970, vol. 29, no. 2, pp. 250-258. (In Russian).

18. Pozdeev N.M., Shapkin A.A., Gunderova L.N. Mikrovolnovyy spektr i vnutrennee vrashchenie 3-metil'selenofena [Microwave spectrum and internal rotation of 3-methylselenophene]. Abstracts for the Conference on Microwave Spectroscopy. Bangor (UK), 1970.

19. Pozdeev N.M., Nasibullin R.S., Latypova R.G., Vinogradov V.G. Mikrovolnovyy spektr, tenzory kvadropol'noy svyazi i dannye o strukture pirazola [Microwave spectrum, quadrupole coupling tensors and

evidence for the structure of pyrazole]. Abstracts for the Conference on Microwave Spectroscopy. Bangor (UK), 1970.

20. Pozdeev N.M., Gunderova L.N., Latypova R.G., Magdesieva N.N. Mikrovolnovyy spektr, vnutrennee vrashchenie i dipolnyy moment 2-metilselenofena [Microwave spectrum, internal rotation and dipole moment of 2-methylselenophene]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1978, vol. 19, no. 4. pp. 747-750. (In Russian).

21. Latypova R.G., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr 2-metil'tiofena v vozbuzhdenom krutilnom sostoyanii i forma potentsialnogo baryera [Microwave spectrum of 2-methylthiophene in the excited torsional states and the potential barrier shape]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1976, vol. 17, no. 2, pp. 362-363. (In Russian).

22. Pozdeev N.M., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh. Tsentrobeznoe vozmushchenie v mikrovolnovom spektre tetragidrotiofena [Centrifugal perturbation in the microwave spectrum of tetrahydrothiophene]. Optika i spektroskopiya – Optics and Spectroscopy, 1976, vol. 40, pp. 773-774. (In Russian).

23. Latypova R.G., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. Eksperimentalnoe opredelenie i teoreticheskiy raschet postoyannykh tsentrobezno go iskazheniya molekul selenofena i tetra deuterosele nofena [Experimental determination and theoretical calculation of the constants of centrifugal distortion in selenophene and tetradeuterosele nofene molecules]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1976, vol. 17, no. 4, pp. 726-728. (In Russian).

24. Pozdeev N.M., Mamleev A.Kh., Gunderova L.N. Ispol'zovanie "zapreshchennykh" vrashchatelnykh perekhodov dlya opredeleniya konstant tsentrobezno go vozmushcheniya. Konstanty tsiklopentanona [Use of forbidden rotational transitions for the determination of the centrifugal perturbation constants. The constants for cyclopentanone]. Optika i spektroskopiya – Optics and Spectroscopy, 1978, vol. 44, no. 4, pp. 600- 601. (In Russian).

25. Bolotina E.N., Gunderova L.N., Zemlyanukhina I.Ya., Mamleev A.Kh., Marutsenko V.G., Pozdeev N.M., Pulin V.F., Sverdlov L.M. Eksperimentalnoe opredelenie i teoreticheskiy raschet postoyannykh tsentrobezno go iskazheniya molekul tiofena i tetra deyterotiofena [Experimental determination and theoretical calculation of the constants of centrifugal distortion in thiophene and tetradeuterothiophene molecules]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1980, vol. 21, no. 2, pp. 182-185. (In Russian).

26. Latypova R.G., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr

metakrioil'forida [Microwave spectrum of methacryoyl phtoride]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1976, vol. 17, no. 5, pp. 849-853. (In Russian).

27. Latypova R.G., Gubaydullin L.Yu., Dzhemilev U.M., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr i dipolnyy moment s-trans- $\alpha$ -vinil'furana [Microwave spectrum and dipole moment of s-trans- $\alpha$ -vinyl phurane]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1980, vol. 21, no. 2, pp. 197-200. (In Russian).

28. Latypova R.G., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr metakrioil'forida v vozbuzhdennykh torsionnykh sostoyaniyakh i kolebatelno-vrashchatelnom vzaimodeystvii [Microwave spectrum of methacryoyl phtoride in excited torsional states and oscillatory rotational interaction]. Zhurnal strukturnoy khimii - Journal of Structural Chemistry, 1980, vol. 21, no. 3, pp. 78-84. (In Russian).

29. Latypova R.G., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Tyulin V.I., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr S-tsis glioksalya v osnovnom i vozbuzhdenom sostoyaniyakh [Microwave spectrum of S-cis-glyoxal in the ground and excited states]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1980, vol. 21, no. 5, pp. 46-51. (In Russian).

30. Latypova R.G., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. K probleme vnutrennego vrashcheniya molekul s asimmetrichnym volchkom [On the internal rotation of molecules with asymmetric rotors]. Metody stolknoveniy v molekularnoy fizike - Methods for Collision Processes in Molecular Physics. Ufa, OFM BFAN. 1982, pp. 64-77. (In Russian).

31. Mamleev A.H., Pozdeev N.M., Magdesieva N.N. Microwave spectra of tetrahydroselenophene  $-\alpha^{13}\text{C}$ ,  $-\beta^{13}\text{C}$  and molecular ring structure. J. Mol. Struct., 1976, vol. 33, pp. 211-215.

32. Gunderova L.N., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr tsiklopentanona -  $1\text{C}^{13}$ ,  $-2\text{C}^{13}$ ,  $-3\text{C}^{13}$  i struktura kol'tsa [Microwave spectrum of cyclopentanone  $1\text{C}^{13}$ ,  $-2\text{C}^{13}$ ,  $-3\text{C}^{13}$  and its ring structure]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1978, vol. 19, no. 4, pp. 744-747. (In Russian).

33. Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. Struktura kol'tsa molekuly tetragidrotiofena [Ring structure of tetrahydrothiophene molecule]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1979, vol. 20, no. 6, pp. 1114-1115. (In Russian).

34. Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Dronov V.I., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr metiletiketona v osnovnom kolebatelnom sostoyanii [Microwave spectrum of methyl ethyl ketone in the ground oscillatory state]. Khimicheskaya fizika – Chemical Physics, 1982, no. 3, pp. 309-311. (In Russian).

35. Mamleev A.Kh., Gunderova L.N., Karimova F.F., Pozdeev N.M. Mikrovolnovo-mikrovolnovyy dvoynoy rezonans vrashchatelnykh perekhodov i rezonans Fermi vzbuzhdennykh sostoyaniy skeletnogo i krutilnogo kolebaniy metiletilketona [Microwave-microwave double resonance of the rotational transitions and Fermi resonance of the excited states in methyl ethyl ketone skeletal and torsional oscillations]. Mikrovolnovaya spektroskopiya i ee primeneniye – Microwave Spectroscopy and Its Application. Moscow, Scientific Council on Spectroscopy, USSR Academy of Sciences, 1985, pp. 111-121. (In Russian).
36. Pozdeev N.M., Mamleev A.Kh., Gunderova L.N., Galeev R.V. Stroeniye i vnutrennee vrashcheniye metiletilketona [Structure and internal rotation of methyl ethyl ketone]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1988, vol. 29, no. 1, pp. 62-68. (In Russian).
37. Pozdeev N.M. Programmy resheniya spektralnykh zadach o dvumernom angarmonicheskom ostsillyatore. I. V bazise angarmonicheskikh ostsillyatorov [Programmes for solving spectral problems of the two-dimensional unharmonic oscillator. 1. Unharmonic oscillator basis]. Abstracts for the 5th All-Union Conference on the Use of Computers in Spectroscopy and Chemical Research. Novosibirsk, 1980, pp. 69-70. (In Russian).
38. Pozdeev N.M., Gunderova L.N. Programmy resheniya spektralnykh zadach o dvumernom angarmonicheskom ostsillyatore II. V bazise izotropnogo garmonicheskogo ostsillyatora [Programmes for solving spectral problems of the two-dimensional unharmonic oscillator. 2. Isotropic harmonic oscillator basis]. Abstracts for the 5th All-Union Conference on the Use of Computers in Spectroscopy and Chemical Research. Novosibirsk, 1980, pp. 71-72. (In Russian).
39. Pozdeev N.M., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Latypova R.G. Mikrovolnovyye spektry nezhestkikh molekul [Microwave spectra of non-rigid molecules]. Kolebatelno-vrashchatelnye spektry molekul – Oscillatory Rotational Spectra of Molecules. Moscow, Scientific Council on Spectroscopy, USSR Academy of Sciences, 1982, pp. 116-153. (In Russian).
40. Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. O neodnoznachnosti resheniya obratnoy spektralnoy zadachi dlya nezhestkikh molekul s odnim simmetrichnym vnutrennim volchkom [On the ambiguity in solving the inverse spectral problem for non-rigid molecules with one asymmetric internal rotor]. Kolebatelno-vrashchatelnye spektry molekul – Oscillatory Rotational Spectra of Molecules. Moscow, Scientific Council on Spectroscopy, USSR Academy of Sciences, 1986, pp. 130-149. (In Russian).
41. Gunderova L.N., Pozdeev N.M. Kvazizhestkiy asimmetrichnyy volchok Kompleks programm [Quasi-rigid asymmetric rotor. Programme system]. 1989. 39 p. Deposited at VINITI, No. 2135-B89. (In Russian).
42. Gunderova L.N., Pozdeev N.M. Kompleks programm dlya issledovaniya mikrovolnovykh spektrov molekul s vnutrennim vrashcheniem [Programme system for studying microwave spectra of molecules with internal rotation]. 1992. 46 p. Deposited at VINITI, No. 2254-B92. (In Russian).
43. Galeev R.V., Gunderova L.N., Garipova G.R., Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M., Khaykin L.S., Proskurnina M.V., Vilkov L.V., Zefirov N.S., Alcolea Palafox M., Boggs J.E. Struktura i molekulyarnyye kolebaniya v 1,3,2-dioksafosfolene i ego proizvodnykh po dannym elektronografii, mikrovolnovoy spektroskopii i kvantovo-khimicheskikh raschetov [Structure and molecular oscillations in 1,3,2-dioxaphospholene and its derivatives on evidence from electronography, microwave spectroscopy and quantum-chemical calculations]. Struktura i energetika molekul. Trudy V Vsesoyuznogo soveshchaniya po izucheniyu struktury molekul v gazovoy faze - Molecular Structure and Energetics. Proceedings of the 5th All-Union Conference on Research of Molecular Structure in the Gas Phase. K.S. Krasnov (ed.). Ivanovo, 1990, pp. 107-119. (In Russian).
44. Galeev R.V., Mamleev A.Kh., Gunderova L.N., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr 4,5-dimeti-2-khlor-1,3,2-dioksafosfolena osnovnogo izotopnogo sostava i monozameshchennykh molekul s izotopami  $C^{13}$ ,  $C^{13}_{metil}$ ,  $C^{13}_{tsikl}$ . [Microwave spectrum of 4,5-dimethyl-2-chlor-1,3,2-dioxaphospholene of stable isotopic composition and monosubstituted molecules with  $C^{13}$ ,  $C^{13}_{methyl}$ ,  $C^{13}_{cycl}$  isotopes]. 1994. 35 p. Deposited at VINITI, No. 1739-B94. (In Russian).
45. Khaykin L.S., Sipachev V.A., Beklimishev A.V., Pozdeev N.M., Zhilinskaya E.A., Proskurnina M.V., Vilkov L.V. Ravnovesnaya struktura i potentsialnaya funktsiya deformatsii tsikla molekuly 4,5-dimetil-2-khlor-1,3,2-dioksafosfolena. Eksperimentalnoe i teoreticheskoe issledovanie [Equilibrium structure and potential function of the deformation cycle of 4,5-dimethyl-2-chlor-1,3,2-dioxaphospholene. Experimental and theoretical study]. Moscow University Herald. Ser. 2. Chemistry, 1997, vol. 38, no. 4, pp. 222-228. (In Russian).
46. Galeev R.V., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M., Shapkin A.A., Khaykin L.S. Mikrovolnovyy spektr 4,5-dimetil-1,3,2-dioksafosfolena v osnovnom i vzbuzhdennykh kolebatelnykh sostoyaniyakh [Microwave spectrum of 4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholene in the ground and oscillatory states]. Electronic Journal "Investigated in Russia", 2001, vol. 18, pp. 188-197. Available at: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/018.pdf>. (In Russian).
47. Galeev R.V., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Shapkin A.A., Pozdeev N.M., Grikina O.E., Proskurni-

na M.V., Vilkov L.V. Struktura i spektry 1,3,2-dioksafofolenov. Soobshchenie 1. Mikrovolnovyy spektr 4,5-dimetil-2-khlor-1,3,2-dioksafofolena i ego izotopomerov v osnovnom i vozbuzhdennykh kolebatelnykh sostoyaniyakh [Microwave spectrum of 4,5-dimethyl-2-chlor-1,3,2-dioxaphospholene and its isotopomers in the ground and excited oscillatory states]. Bulletin of the USSR Academy of Sciences. Ser. Chemistry, 2001, no. 9, pp. 1528-1534. (In Russian).

48. Galeev R.V., Mamleev A.Kh., Gunderova L.N., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr molekul tetragidroselenofena  $\alpha D_3$ - $^{12}C_4H_5^{80}Se$ ,  $\alpha D_4$ - $\alpha^{13}C$ - $^{12}C_3H_4^{80}Se$ ,  $\alpha\beta D_4$ - $\beta^{13}C$ - $^{12}C_3H_4^{80}Se$ ,  $\alpha D_4$ - $^{12}C_4H_4^{78}Se$  [Microwave spectrum of tetrahydro-selenophene molecules  $\alpha D_3$ - $^{12}C_4H_5^{80}Se$ ,  $\alpha D_4$ - $\alpha^{13}C$ - $^{12}C_3H_4^{80}Se$ ,  $\alpha D_4$ - $\beta^{13}C$ - $^{12}C_3H_4^{80}Se$ ,  $\alpha D_4$ - $^{12}C_4H_4^{78}Se$ ]. 1990. 10 p. Deposited at VINITI, No. 5239-B90. (In Russian).

49. Galeev R.V., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr molekul tetragidroselenofena  $^{12}C_4H_8^{80}Se$ ,  $\alpha^{13}C$ - $^{12}C_3H_8^{80}Se$ ,  $\beta^{13}C$ - $^{12}C_3H_8^{80}Se$ ,  $^{12}C_4H_4^{78}Se$ . Postoyannyye tsentrobezhnogo iskazheniya [Microwave spectrum of tetrahydro-selenophene molecules  $^{12}C_4H_8^{80}Se$ ,  $\alpha^{13}C$ - $^{12}C_3H_8^{80}Se$ ,  $\beta^{13}C$ - $^{12}C_3H_8^{80}Se$ ,  $^{12}C_4H_4^{78}Se$ . Centrifugal distortion constants]. 1992. 11 p. Deposited at VINITI, No. 2255-B92. (In Russian).

50. Galeev R.V., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Magdesieva N.N., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr preparata tetragidroselenofena  $-\alpha D_4$ . Struktura koltsa molekuly i  $\alpha$ -metilennykh grupp [Microwave spectrum of tetrahydrophospholene  $-\alpha D_4$  derivative. Ring structure of the molecule and  $\alpha$ -methylene groups]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1992, vol. 33, no. 2, pp. 48-53. (In Russian).

51. Galeev R.V., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. Utochnennaya  $r_s$ -struktura koltsa molekuly tetragidroselenofena ( $C_4H_8Se$ ) [Precise ring  $r_s$ -structure of tetrahydro-selenophene molecule ( $C_4H_8Se$ )]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 1999, vol. 40, no. 3, pp. 596-598. (In Russian).

52. Galeev R.V., Gunderova L.N., Mamleev A.Kh., Pozdeev N.M. Mikrovolnovyy spektr, tsentrobezhnoe vozmushchenie i dipolnyy moment atsetilkhlorida [Microwave spectrum, centrifugal perturbation and dipole moment of acetyl chloride]. Zhurnal strukturnoy khimii - Journal of Structural Chemistry, 1995, vol. 36, no. 3, pp. 424-429. (In Russian).

53. Pozdeev N.M., Mamleev A.Kh., Gunderova L.N., Galeev R.V., Garipova G.R., Tyulin V.I. Mikrovolnovyy spektr s-tsis-glioksalya (CHO-CHO) v vozbuzhdennykh kolebatelnykh sostoyaniyakh [Microwave spectrum of s-cis-glyoxal (CHO-CHO) in the excited oscillatory states]. Zhurnal strukturnoy khimii - Journal of Structural Chemistry, 1995, vol. 36, no. 3, pp. 418-423. (In Russian).

54. Mamleev A.Kh., Gunderova L.N., Galeev R.V., Pozdeev N.M. Issledovanie zatormozhennogo psevdovrashcheniya v molekule tetragidrofurana metodom mikrovolnovoy spektroskopii [Study of hindered pseudo-rotation in a molecule of tetrahydrophurane using the method of microwave spectroscopy]. Rezonansnye i nelineynye yavleniya v kondensirovannykh sredakh - Resonance and Nonlinear Phenomena in Condensed Media. Collected scientific papers. Ufa, 1999, vol. 3, pp. 56-57. (In Russian).

55. Fayzullin M.G., Galeev R.V., Mamleev A.Kh. Mikrovolnovyy spektr i zatormozhennoe psevdovrashchenie v tetragidrofurane [Microwave spectrum and hindered pseudo-rotation in tetrahydrophurane]. Butlerov Communcations, 2013, vol. 35, no. 8, pp. 150-157. (In Russian).

56. Mamleev A.Kh., Gunderova L.N., Galeev R.V., Shapkin A.A. Mikrovolnovyy spektr of 1,3-dioksolana. Potentsialnaya funktsiya zatormozhennogo psevdovrashcheniya i konformatsia molekuly [Microwave spectrum of 1,3-dioxolane. Potential function of hindered pseudo-rotation and molecular conformation]. Zhurnal strukturnoy khimii - Journal of Structural Chemistry, 2004, vol. 45, no. 6, pp. 1008-1012. (In Russian).

57. Fayzullin M.G., Galeev R.V., Gunderova L.N., Shapkin A.A., Mamleev A.Kh. Opredelenie struktury koltsa 1,3-dioksana metodom mikrovolnovoy spektroskopii [Determination of the ring structure of 1,3-dioxane using the method of microwave spectroscopy]. Bashkir University Herald, 2006, no. 2, pp. 29-32. (In Russian).

58. Mamleev A.Kh., Gunderova L.N., Galeev R.V., Shapkin A.A., Fayzullin M.G., Nikitina A.P., Shornikov D.V., Kantor E.A. Struktura i spektry 1,3-dioksanov. Mikrovolnovyy spektr. strukturnye parametry i raschety ab initio 1,3-dioxana [Structure and spectra of 1,3-dioxanes. Microwave spectrum, structural parameters and ab initio calculations of 1,3-dioxane]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 2007, vol. 48, no. 3, pp. 501-506. (In Russian).

59. Mamleev A.Kh., Galeev R.V., Gunderova L.N., Fayzullin M.G., Shapkin A.A. Mikrovolnovyy spektr, tsentrobezhnoe vozmushchenie, dipolnyy moment i konformatsiya 4-metil-1,3-dioksana [Microwave spectrum, centrifugal perturbation, dipole moment and conformation of 4-methyl-1,3-dioxane]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 2007, vol. 48, no. 5, pp. 1020-1023. (In Russian).

60. Mamleev A.Kh., Gunderova L.N., Galeev R.V., Shapkin A.A., Fayzullin M.G., Nikitina A.P., Shornikov L.V., Kantor E.A. Struktura i spektry 1,3-dioksanov. Mikrovolnovyy spektr, strukturnye parametry i raschety ab initio 2-metil-1,3-dioksana [Microwave spectrum, structural parameters and ab initio calculations of 2-

methyl-1,3-dioxane]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 2007, vol. 48, no. 6, pp. 1097-1103. (In Russian).

61. Mamleev A.Kh., Galeev R.V., Gunderova L.N., Fayzullin M.G., Shapkin A.A. Mikrovolnovyy spektr, tsentrobezhnoye vozmushchenie, dipolnyy moment i konformatsiya 5-metil-1,3-dioksana [Microwave spectrum, centrifugal perturbation, dipole moment and conformation of 5-methyl-1,3-dioxane]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 2008, vol. 49, no. 4, pp. 667-671. (In Russian).

62. Fayzullin M.G., Kuramshina A.E., Mamleev A.Kh., Kuznetsov V.V. Konformatsionnyy analiz tsis- i trans-izomerov 2,5-dimetil-1,3-dioksana [Conformational analysis of cis- and trans-isomers of 2,5-dimethyl-1,3-dioxane]. Zhurnal organicheskoy khimii – Journal of Organic Chemistry, 2009, vol. 79, no. 12, pp. 2046-2050. (In Russian).

63. Mamleev A.Kh., Gunderova L.N., Galeev R.V., Shapkin A.A., Fayzullin M.G., Nikitina A.P., Shornikov D.V. Struktura i spektry 1,3-dioksanov. Mikrovolnovyy spektr, strukturnye parametry i raschety ab initio 5-metil-1,3-dioksana [Structure and spectra of 1,3-dioxanov. Microwave spectrum, structural

parameters and ab initio calculations of 5-methyl-1,3-dioxane]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 2010, vol. 51, no. 2, pp. 246-269. (In Russian).

64. Mamleev A.Kh., Galeev R.V., Fayzullin M.G. Mikrovolnovyy spektr i TFP raschety 4,4-dimetil-1,3-dioksana [Microwave spectrum and DFT calculations of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 2011, vol. 52, no. 2, pp. 440-443. (In Russian).

65. Mamleev A.Kh., Fayzullin M.G. Konformatsionnyy analiz 4,4-dimetil-1,3-dioksana [Conformational analysis of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane]. Zhurnal organicheskoy khimii – Journal of Organic Chemistry, 2011, vol. 47, no. 3, pp. 446-449. (In Russian).

66. Mamleev A.Kh., Galeev R.V., Fayzullin M.G. Mikrovolnovyy spektr, vrashchatelnye parametry i TFP raschety geometrii trans- i tsis-izomerov dimetil-1,3-dioksana [Microwave spectrum, rotational parameters and DFT calculations for the geometry of dimethyl-1,3-dioxane trans- and cis-isomers]. Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of Structural Chemistry, 2012, vol. 53, no. 6, pp. 1-6. (In Russian).

---

## MICROWAVE SPECTROSCOPY IN UFA

© M.G. Fayzullin, R.V. Galeev, A.Kh. Mamleev

Institute of molecule and crystal physics Ufa research center of Russian academy of sciences,  
450075, Russian Federation, Bashkortostan, Ufa, Prospect Oktyabrya, 151

The article starts with a brief review of the microwave spectroscopy method, the history of its origin and also describes its present-day possibilities. In what follows it considers the history of the Ufa school of microwave spectroscopy founded in 1958 at the Department of Chemistry, Bashkir Branch of the USSR Academy of Sciences, by Nikolay M. Pozdeev, its unchallenged head until 2000. By the year 1960, Pozdeev and four members of his team had designed their first Stark microwave spectrometer using diagrams and pictures from books and articles on radio-frequency spectroscopy that helped them to study the spectra of some organic compounds. The 1960s turned out to be very fruitful in the life of the laboratory. There was a considerable increase in the number of employees, the new spectrometer designs met the highest world standards of the time, the subject matter for research continued to expand. During the 1970s and 1980s, the group of microwave spectroscopy continued to be actively engaged in research improving the experimental equipment. However, a number of situations occurred resulting in staff and facilities reduction. In 1976, the Pozdeev's group left the Department of Chemistry for the Department of Physics and Mathematics. The 1990s were known for the decline of interest in science, and young people did not want to devote themselves to science. At this time the team included four members only. But despite the difficulties, effective research still continued both in the 1990s and 2000s. In 1994, the Department of Physics was reorganized as the Institute of Molecule and Crystal Physics, and the group regained its laboratory status. Beginning in 2000, the laboratory of microwave spectroscopy is headed by Pozdeev's disciple Dr. Ayrat Kh. Mamleev. Over the period of its existence, there were seven Ph.D. and one doctoral theses defended and more than 180 scientific papers published. The research results have been recognized in our country and abroad, they enter international databases and are given in monographs and manuals.

Key words: microwave spectroscopy, history of the method.

УДК 537.56+539.19:621.384.833(091)

## ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ РЕЗОНАНСНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© М.В. Муфтахов, Л.З. Хатымова, Р.В. Хатымов, В.А. Мазунов

Описывается возникновение, становление и развитие в академических учреждениях г. Уфы оригинального физического метода исследования вещества – масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ). История метода берет свое начало с 1960-х гг., когда в коллективе уфимских физиков под руководством В.И. Хвостенко (1933–1996 гг.), воспитанника известной масс-спектрометрической школы ленинградского физтеха, были заложены основы метода. В результате многолетней целенаправленной работы была разработана техника и методика эксперимента, сформулированы правила формирования масс-спектров отрицательных ионов, а также показана связь получаемых данных об ОИ с данными целого ряда других, комплементарных методов исследования вещества. Этот метод воплотился в несколько базовых установок, каждая последующая из которых имела все лучшие и лучшие характеристики, и на протяжении многих лет был опробован на многих классах соединений. На примере разнообразных рядов органических и металлоорганических соединений, атомных кластеров была показана применимость и широкие возможности данного физического метода для аналитических и физико-химических исследований. Информационная мощь нового метода, заключающаяся в наличии дополнительной, энергетической размерности масс-спектров, привлекала интерес многочисленных исследователей из разных научных учреждений страны, что способствовало налаживанию тесных связей и проведению масштабных совместных исследований. Были попытки и перенять метод, однако сложность, трудоемкость метода, отсутствие готовых промышленных масс-спектрометров с функцией работы в режиме РЗЭ, а главное, отсутствие научной среды «отрицательных» масс-спектрометристов в этих городах воспрепятствовало широкому распространению метода. Это и стало причиной того, что отечественные исследования ОИ и процессов РЗЭ до сего дня сконцентрированы главным образом только в Уфе, в нескольких научных группах. В статье обозначены преимущества и основные этапы развития метода, упомянуты персоналии и научные достижения, а также показано современное состояние и перспективы дальнейших исследований отрицательных ионов и процессов резонансного захвата электронов.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, отрицательные ионы, резонансный захват электронов, история метода.

**Введение.** Арсенал современных физических методов в химии обширен, но их систематизация (см., например монографию Пентина Ю.А. и Вилкова Л.В. «Физические методы в химии». М.: Мир, 2003. 683 с.) говорит о том, что насчитывается 10 (десять!) основных методов. Это: 1) методы масс-спектрометрии (МС), 2) методы, связанные с определением дипольных моментов молекул,

3) методы определения геометрического строения молекул (микроволновая спектроскопия и газовая электронография), 4) методы колебательной ИК- и КР-спектроскопии, 5) методы электронной и УФ-спектроскопии, 6) методы рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии, 7) методы магнитного резонанса (ЯМР и ЭПР), 8) методы квадрупольного и гамма-резонанса, 9) методы исследования

МУФТАХОВ Марс Вилевич – д.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, e-mail: LMSNI@anrb.ru

ХАТЫМОВА Ляйсан Зявдатовна, ИФМК УНЦ РАН, e-mail: Lesya0706@ya.ru

ХАТЫМОВ Рустем Владиславович – к.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, e-mail: rustem@anrb.ru

МАЗУНОВ Виктор Александрович – д.ф.-м.н. (1942–2011)

оптически активных веществ; 10) методы изучения поляризуемости и магнитной оптической активности. К этому списку чисто физических методов могут быть добавлены еще хроматография и методы, основанные на явлении радиоактивности.

Научная Уфа может гордиться тем, что здесь зародилась идея нового масс-спектрометрического метода, связанного с исследованиями отрицательных ионов (ОИ) сложных молекул органических соединений. В коллективе под руководством профессора Виктора Ивановича Хвостенко (1933–1996) метод прошел все стадии своего развития от возникновения, становления и до расцвета. Этот метод воплотился в несколько базовых установок, каждая из последующих имела все лучшие и лучшие характеристики, и на протяжении многих лет был опробован на многих классах соединений, а в целом – на многих сотнях различных соединений. На основе этих исследований сотрудниками академической Уфы было защищено 8 докторских и два десятка кандидатских диссертаций, написано более 1000 публикаций и несколько монографий. Среди соавторов – Президент АН СССР Несмеянов А.Н., Председатели Президиума БФАН СССР и БНЦ УрО АН СССР, члены РАН, члены-корреспонденты АН РБ и известные профессора и доктора наук из Москвы и других городов нашей страны. Приоритет групп из двух институтов Уфы в создании этого уникального метода общеизвестен. Известен он среди специалистов физико-химического профиля и за рубежом, особенно среди тех, кто исследует ОИ молекул.

**Инструментальный метод.** Представляемый метод основан исключительно на одном процессе – резонансном захвате (присоединении, прилипании) электронов (РЗЭ), имеющем место для молекул в диапазоне энергии 0–15 эВ, и совершенно не похож на другие масс-спектрометрические методы. Масс-спектры РЗЭ трехмерны (рис. 1) – это набор кривых эффективного выхода для всех типов образующихся ОИ, поэтому их табличная форма представления имеется (указыва-

ются максимумы резонансов), но она достаточно слепа. Информационную мощь несет именно энергетическая «координата», затем массовое число ( $m/z$ ) и, в меньшей степени, интенсивность пиков.

Промышленность и аналитическое приборостроение не выпускают масс-спектрометры, пригодные для работы с ОИ в режиме РЗЭ, но любой масс-спектрометр можно модернизировать для этого. Многие исследователи из Москвы, Подмоскovie, Тулы, Ленинграда, Владивостока и др. приезжали в Уфу с тем, чтобы «набросать» план-схему переоборудования прибора, но на этом все и заканчивалось из-за трудностей модернизации (развертка энергии электронов и все питание источника под высоким напряжением, оптронная развязка сигнала и т.д., – см. рис. 2) и отсутствия среды «отрицательных» масс-спектрометристов. Уфимская группа долго шла к созданию прибора и метода, начиная от источника ионов (перерабатывался многократно, – см., например, первую публикацию в журнале «Приборы и техника эксперимента» за 1969 г.) и заканчивая монохроматором электронов (дважды – в 1985 г. и 1990 г., статьи в этом же журнале) и регистрацией ОИ с накоплением сигнала и обработкой резонансных кривых на компьютере. Суть основных переделок впервые в полной мере описана в журнале «Химическая физика» за 1982 г. Первым модернизированным масс-спектрометром был МС-2М. В дальнейшем переделывались и другие серийные приборы (например, МХ-1306), но особенно удобным с точки зрения дооснащения для исследования ОИ оказался изотопный масс-спектрометр МИ-1201 (г. Сумы, Украина). При этом в переделанных приборах оставалась возможность работать в штатном режиме (электронной ионизации): в любой момент оператор может изменить полярность магнита анализатора и нескольких электродов ионной оптики и записать понятный для любого химика 70-электронвольтовый масс-спектр положительных ионов или кривую зависимости эффективности ионизации от энергии ионизирующих электронов (аналог кривых эффективного выхода для ОИ).

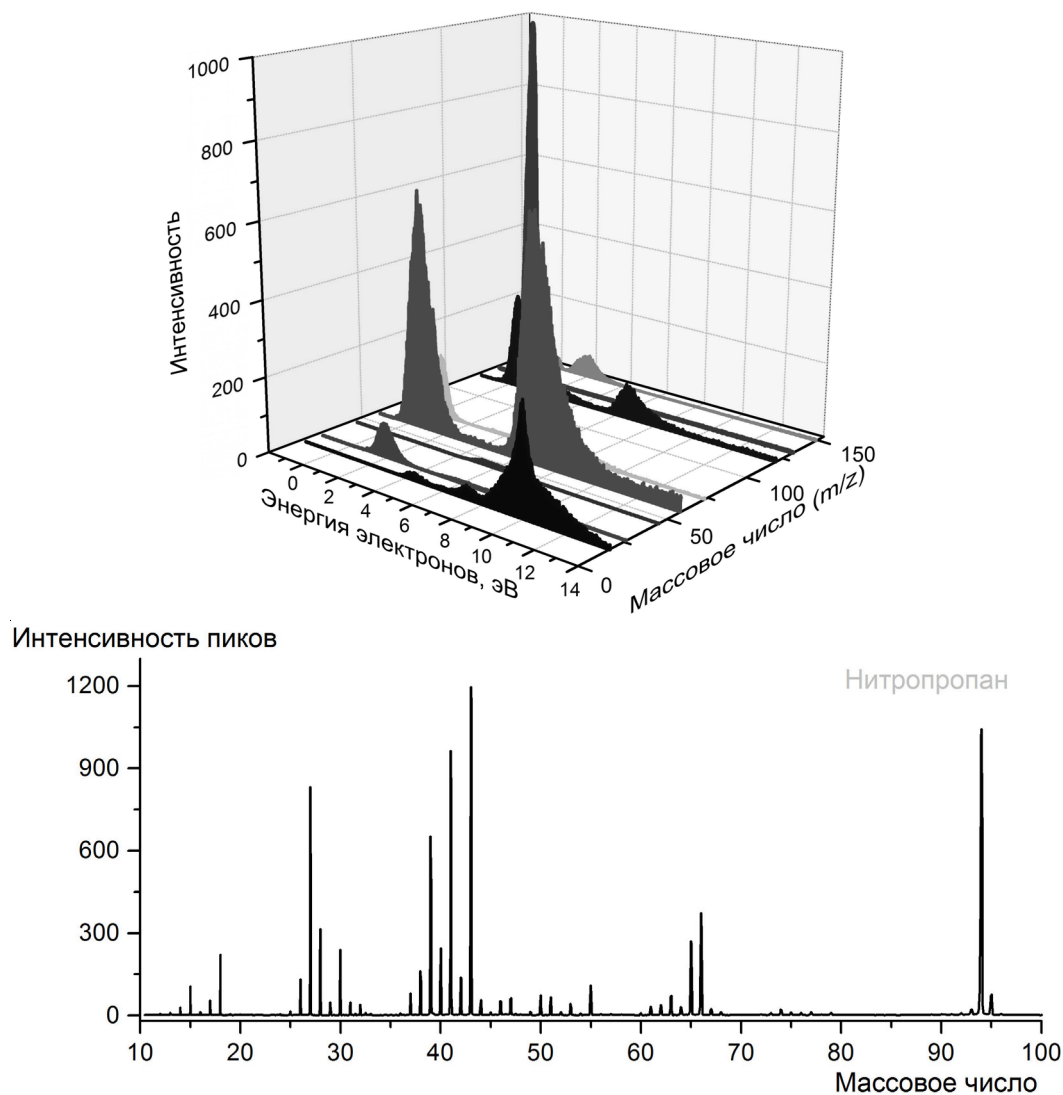


Рис. 1. Масс-спектр отрицательных ионов резонансного захвата электронов в трехмерном представлении (сверху) и иллюстрация традиционных двумерных масс-спектров (в данном случае – масс-спектр положительных ионов электронной ионизации) (внизу). Все разновидности масс-спектрометрии (с ионизацией электронным ударом, быстрыми атомами, электрическим полем, ядрами калифорния 252, фотоионизацией, химической ионизацией и т. д.) поставляют **двумерные** масс-спектры, и только разработанный в Уфе метод масс-спектрометрии резонансного захвата электронов предоставляет **трехмерные** масс-спектры [отрицательных ионов], имеющие «энергетическую координату»; последнее и обуславливает, что метод является не только аналитическим, но и спектроскопическим

Метод непрост. Если традиционные масс-спектры электронного удара могут быть получены за день для десятков соединений (такие положительно-ионные масс-спектры каталогизированы для нескольких сотен тысяч соединений), то один полный масс-спектр ОИ РЗЭ получается не менее чем за день, а с исследованием температурных зависимостей спектров – дольше; поэтому к настоящему времени их снято всего лишь около 3–4-х тысяч. Поставляемая методом информация для

химиков-органиков необычна и непривычна. Во-первых, в большинстве случаев масс-спектры ОИ РЗЭ малолинейчатые. Во-вторых, сечения образования ОИ (и интенсивности пиков) могут отличаться на много порядков ( $10^6$  и более). В традиционной масс-спектрометрии положительных ионов можно смело выбрасывать и не рассматривать пики с интенсивностью в несколько процентов, но в рамках метода МС ОИ РЗЭ можно уверенно работать с пиками, интенсивность которых



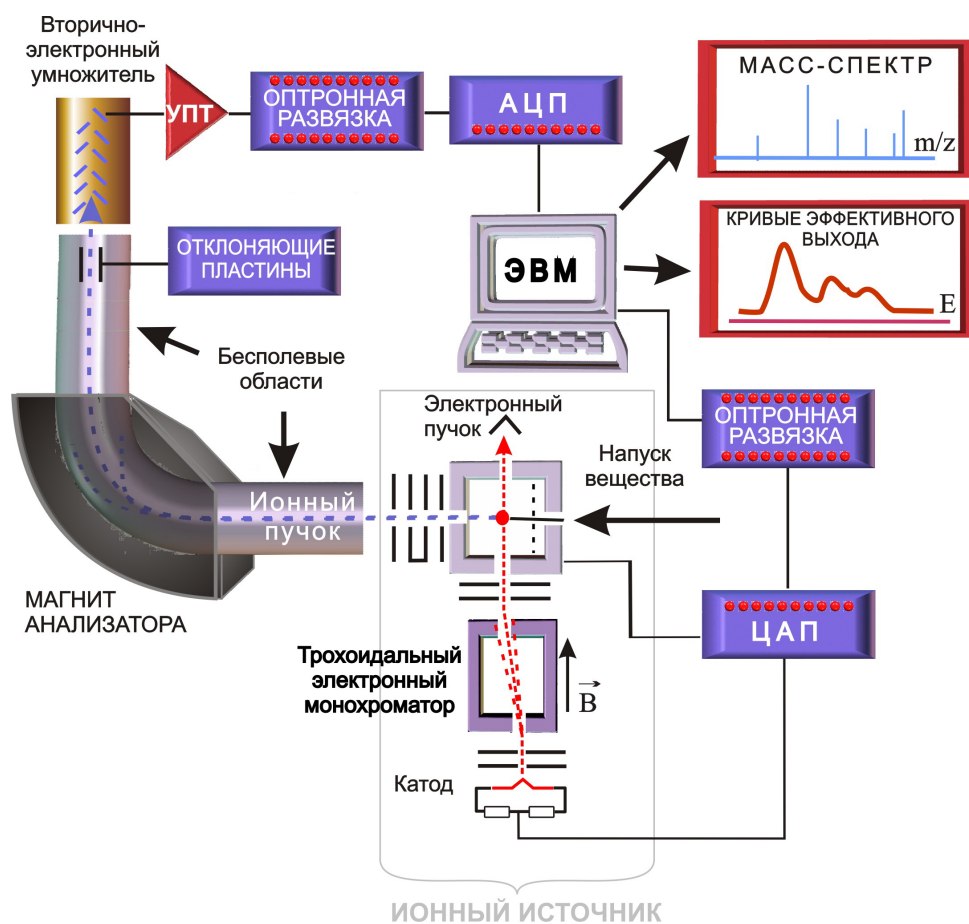


Рис. 2. Блок-схема масс-спектрометра отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов (анализатор может быть не только магнитным, но и времяпролетным, квадрупольным и т.д.)

составляет даже 0,001%, поскольку резонансные области разных типов ионов могут не совпадать и не накладываться друг на друга и т.д., и т.п. (см., напр., В.А. Мазунов и др. // Масс-спектрометрия, 2006. Т. 3, № 1. С. 11–32). Развитый оригинальный метод МС ОИ РЗЭ уникален. Аналогичных коллективов, владеющих этим методом, в России нет. Известна лишь единственная группа из трех человек в ТИБОХ ДВО РАН, использующая РЗЭ в режиме очень быстрого сканирования энергии электронов, но получаемые здесь масс-спектры ОИ двумерны, без резонансных кривых; этот метод используется для аналитических целей и результаты на языке молекулярных орбиталей не рассматриваются. За рубежом этим методом активно пользуются полтора десятка научных групп.

**История создания, достижения.** После окончания Ленинградского госуниверситета

Виктор Иванович Хвостенко поступил в аспирантуру Ленинградского физико-технического института им. А.Ф. Иоффе (ЛФТИ) и в 1959 г. защитил кандидатскую диссертацию, посвященную изучению образования положительных и отрицательных ионов в водороде электронным ударом и поверхностной ионизацией. В.И. Хвостенко, конечно, планировал остаться работать в ЛФТИ, но судьба распорядилась иначе. Он был вынужден скоропалительно покинуть северную столицу, но в Уфу он прибыл не сразу, а поехал сначала в Новосибирский академгородок, где случайно встретился с д.х.н. Романом Дмитриевичем Оболенцевым – заведующим Отдела химии (позднее – Института химии) Башкирского филиала Академии наук (ИХ БФАН) СССР в Уфе. Р.Д. Оболенцев пригласил В.И. Хвостенко в Уфу, обещая ему жилье, группу, возможность заниматься прежним направлением и развитием масс-спектрометрии. Институт химии

был головным в СССР по сероорганике, проводил конференции и издавал солидные сборники по этой тематике. Уже на следующий год (в 1960 г.) в Уфе работал масс-спектрометр МС-2М – абсолютная копия приборов ЛФТИ с регистрацией отрицательных ионов. В коллектив учеников-сподвижников В.И. Хвостенко первоначально вошли Ф.Х. Унгер (1960–1964), А.Ш. Султанов (с 1961 г.), И.И. Фурлей (с 1962 г.), позднее присоединились В.А. Мазунов и В.С. Фалько (с 1964 г.), И.Х. Аминев (1965–1974), О.Г. Хвостенко, Б.Г. Зыков (с 1973 г.), В.К. Мавродиев (с 1974 г.). В 1970 г. к работе по МС ОИ РЗЭ подключилась большая группа химиков – Г.А. Толстикова, С.Р. Рафикова, В.П. Юрьев, Г.В. Леплянин и многие другие. Также к исследованию ОИ на том или ином этапе подключались масс-спектрометристы из Москвы и Ленинграда – В.Н. Бочкарев, Р.Г. Костяновский, Ю.С. Некрасов, В.Л. Тальрозе, В.В. Тахистов и др. Всего за годы существования метода через горнило МС ОИ РЗЭ прошло более ста человек (об истории возникновения метода см. также в Хатымова Л.З. и др. // История науки и техники. 2011. № 3. С. 11–25.).

С 1966 г. начались систематические исследования ОИ органических соединений. Было выяснено, что кроме насыщенных углеводородов все или почти все соединения образуют ОИ с эффективными сечениями не ниже  $10^{-19}$  см<sup>2</sup>, таким образом, МС РЗЭ не имеет ограничений с точки зрения классов органических соединений. Была наглядно продемонстрирована селективность и избирательность масс-спектров ОИ. В 1968–1975 гг. и позже уфимская группа вышла на активные контакты с ИХФ и ИНЭОС АН СССР, МГУ, ГНИИХТЭОС и др., что неизменно приводило к выявлению новых и новых возможностей метода МС ОИ РЗЭ и к «печатной продукции» в академических журналах. Были исследованы десятки рядов соединений, в результате чего доказана характеристичность метода, чувствительность, воспроизводимость и т.д. Кроме состава осколочных ОИ, добывались доказательства

структуры ионов и их избыточной энергии. Накапливалась информация о разрыве простых связей и о перегруппировочных процессах. Пришли к выводу, что корреляции между распадами молекулярных ионов того и другого знака нет. Одной из важных работ того времени были статьи 1973 г. в Изв. АН СССР, Сер. хим. и Докл. АН СССР, в которых было показано, что наряду с молекулярными, и осколочные ОИ нестабильны относительно выброса электрона и что время жизни ионов можно измерить, если они долгоживущи ( $\tau \geq 1$  мкс); практически во всех случаях интенсивных пиков ОИ мы с тех пор измеряем их времена жизни, в том числе их изменение в пределах резонанса из-за колебательного возбуждения. Этот период дал интересный материал по влиянию функциональных групп на процессы формирования масс-спектров ОИ, по структурным определениям, включая аспекты изомерии и стереохимии. МС ОИ РЗЭ, например, показала свою применимость для различения изомеров по появлению новых резонансов или по их сдвигу на шкале энергии. Остановимся на одном примере. Методом МС ОИ наблюдается пик молекулярных ионов  $M^-$  из *орто*-карборана, а пик  $M^-$  из *мета*- и *пара*-изомеров отсутствует вплоть до 0,0001% (!), хотя осколочные ионы во всех трех изомерах примерно одинаковы. Традиционная масс-спектрометрия просто не знает подобных примеров такого разительного отличия изомеров. Стало понятным и то, что масс-спектры ОИ малолинейчатые. Дело в том, что к этому приводит сильная конкуренция процесса автоотщепления электрона медленным перегруппировочным процессам, и виден только результат быстрых процессов диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ). Это обстоятельство помогает определять последовательность звеньев в тех или иных молекулах, так как рвутся преимущественно простые связи. (Масс-спектры ОИ РЗЭ могут быть и богаты пиками, включая пики перегруппировочных ионов, что имеет место для больших органических молекул с разветвленной делокализованной электронной системой и набором электроноак-

цепторных атомов (например, F) и групп (например, NO<sub>2</sub>)).

В результате целенаправленных исследований многочисленных рядов органических соединений к 1975 г. были установлены основные закономерности образования ОИ. В 1975 г. В.И. Хвостенко защитил докторскую диссертацию на тему «Масс-спектрометрия отрицательных ионов»; под его руководством до этого были защищены кандидатские диссертации И.И. Фурлеем («Диссоциативный захват электронов молекулами гетероциклических соединений»), И.Х. Аминевым («Масс-спектры отрицательных ионов некоторых классов органических соединений»). А.Ш. Султановым («Масс-спектрометрическое изучение образования отрицательных и положительных ионов в реакциях взаимодействия электронов с молекулами галогенидов некоторых элементов III группы»), В.А. Мазуновым («Автоионизационные состояния отрицательных ионов многоатомных молекул»). Чуть позже в 1981 г. В.И. Хвостенко подвел итог многолетней работы в монографии «Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии» в издательстве «Наука». С конца этого периода стал активно использоваться симметричный подход (корреляция симметрии электронных состояний молекулярного иона и продуктов его распада), что дало возможность прогнозировать появление или отсутствие тех или иных ОИ для конкретных соединений. После этого этапа стали целенаправленно связывать процессы образования ОИ с электронным строением молекул.

В 1980 г. В.И. Хвостенко возглавил Отдел физики и математики (ОФМ) БФАН СССР (в 1994 г. – Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН), в который перешли сотрудники В.А. Мазунов, В.С. Фалько, Б.Г. Зыков, О.Г. Хвостенко (лаборатория физики атомных столкновений); оставшуюся лабораторию (электронно-молекулярных взаимодействий) в Институте химии возглавил И.И. Фурлей. В первое время работа части отдела была направлена на улучшение приборной техники и методики эксперимента, изучение электронной структуры резонансов, установление ме-

ханизмов захвата электронов и фрагментации молекулярных ОИ. Были обнаружены совпадения энергетических расстояний между резонансами и соответствующими им потенциалами ионизации, которые были получены другим экспериментальным методом – фотоэлектронной спектроскопией (ФЭС). В результате был освоен метод ФЭС, приборы, необходимые для ФЭС были также изготовлены силами лаборатории и мастерской Института химии. Помощь и участие в освоении нового метода оказала кафедра фотоники физического факультета ЛГУ, где и зародилась ФЭС. По нарастающей стал использоваться метод молекулярных орбиталей. Были сформулированы два принципа при анализе процессов образования ОИ: 1) принцип орбитальной корреляции при ДЗЭ (более жесткое условие, чем корреляция симметрии электронных состояний молекулярного иона и продуктов его распада; 2) равенство энергетических расстояний между резонансами и полосами ФЭ-спектра, говорящее о различии резонансов только по положению вакантной дырки в занятых молекулярных орбиталях. Основываясь на них, были описаны масс-спектры ОИ ДЗЭ большого количества соединений разных классов.

Итак, при ДЗЭ молекулами фрагментация происходит адиабатически по одной поверхности потенциальной энергии или квазиадиабатически, то есть с переходом на поверхность той же симметрии, что легко свести к одной поверхности. Такой вывод сам по себе потребовал, конечно, скрупулезных дальнейших экспериментов. Позднее выяснилось, что корреляция масс-спектров ОИ возможна не только с ФЭ-спектрами, но и со спектрами поглощения в видимой и УФ-области, что привело к установлению нового механизма электронного захвата – межоболочечного резонанса. В последующих работах устанавливались спектроскопические состояния молекулярных ОИ и объяснялись особенности их диссоциации. Развитие метода и его применение пошло с этих пор не вширь, а вглубь, с обязательным выяснением механизмов электронного захвата мо-

лекулами, с построением корреляционных диаграмм и установлением с их помощью спектроскопических состояний.

Итогом этой длительной работы стали защиты докторских диссертаций учеников В.И. Хвостенко: И.И. Фурлей «Резонансный захват электронов молекулами органических соединений» (1990), В.А. Мазунов «Образование и распад отрицательных ионов многоатомных молекул в газовой фазе (масс-спектрометрия резонансного захвата электронов)» (1992), О.Г. Хвостенко «Спектроскопические состояния отрицательных молекулярных ионов, образующихся при резонансном захвате электронов молекулами» (2005), В.К. Мавродиев «Образование газофазных отрицательных ионов молекулами органических соединений и  $\pi$ -комплексами переходных металлов IV периода» (2005). Были также защищены свыше десятка кандидатских диссертаций молодыми сотрудниками.

Кроме успехов, были неудачи и разочарования. В.И. Хвостенко пристально следил за ситуацией в науке и научном приборостроении, горя идеями опробовать новые подходы для развития созданного им метода и расширения круга задач, решаемого с его помощью. Одной из блестящих идей, оставшихся так и неосуществленными, было селективное возбуждение молекулярных колебаний с помощью лазерного излучения. Предполагалось, что «накачанные» таким способом молекулы при захвате электрона непременно должны проявить особые свойства, знаний о которых так не хватало для количественного теоретического осмысления процесса РЗЭ. Однако ряд технических трудностей и отсутствие в Уфе специалистов-лазерщиков не позволили довести идею до практического воплощения. Другая идея В.И. Хвостенко, в определенном смысле доведенная до реального результата, но закончившаяся неудачей: в 1974 г. появился новый масс-спектрометрический метод анализа ионов – ионно-циклотронный резонанс (ИЦР). Как и любой резонансный метод, он обладал фантастической разрешающей способностью (по массам) и высокой чувствительностью. В силу разных

причин купить масс-спектрометр ИЦР не было возможности, и В.И. Хвостенко решает изготовить его в лабораторных условиях. Достаточно быстро прибор был построен и в демонстрационных целях были получены кривые эффективного выхода некоторых фрагментных ОИ. Но, к сожалению, вскоре выяснилось, что метод ИЦР обладает одним существенным и принципиальным недостатком – рекордные характеристики можно получить только для стабильных ионов с бесконечно длительным временем жизни. С этой проблемой никто не сталкивался, и о ней мало кто подозревал, поскольку практически вся масс-спектрометрия имела дело только с положительными ионами. Отрицательные же молекулярные ионы, являясь квазистационарными (короткоживущими) частицами, регистрировались с разрешением порой даже хуже, чем на одноступенчатом статическом приборе, что, прямо или косвенно, и решило судьбу уникального прибора... Вскоре появились новые перспективные объекты – фуллерены, обладающие, в частности, очень большим временем жизни ОИ. Для их исследования ИЦР мог бы очень пригодиться, но прибора уже не было... Такая же судьба постигла и сконструированный ранее тандемный масс-спектрометр для исследования процесса образования ионных пар: из-за отсутствия подходящих объектов прибор был демонтирован, а много позже такие объекты появились.

С некоторых пор за рубежом при изучении ОИ и молекул стали применять электронные монохроматоры, которые обеспечивали монокинетизацию электронов до сотых и даже тысячных долей электрон-вольта, что обеспечило качественно новые результаты. Под руководством В.И. Хвостенко был изготовлен монохроматор Юзе-Рожанского, имевший неплохие параметры, но он был громоздким и не вписывался в размеры ионных источников используемых масс-спектрометров. Негативную роль в «отставке» монохроматора сыграл также входивший в моду метод квазимонохроматизации Фокса, дающий аналогичное «разрешение» без потери интенсивности сигнала. Много позже вернулись к идее

«честной» монокинетизации электронов, и вновь созданной лаборатории (о которой речь пойдет ниже) был сконструирован монохроматор трохoidalного типа, совмещенный с ионным источником масс-спектрометра МИ-1201.

В 1985 г. по инициативе заведующего ОФМ БФАН СССР В.И. Хвостенко была организована лаборатория масс-спектрометрии отрицательных ионов (ЛМСОИ), на должность заведующего которой был избран В.А. Мазунов (1942–2011). В первое время работа лаборатории (как и в случае лаборатории В.И. Хвостенко) была направлена на улучшение приборной техники и методики эксперимента. Была предпринята попытка переделки двухступенчатого масс-спектрометра с приставкой для химической ионизации с целью реализации методик связанных разверток для изучения последовательных распадов ОИ и исследования ионно-молекулярных реакций в газовой фазе, но по техническим причинам она окончилась неудачей. Более продуктивной оказалась идея изготовления ионного источника с электронным монохроматором, и вскоре были получены пробные результаты. В дальнейшем его конструкция была улучшена и окончательный вариант до сих пор используется в экспериментах, требующих высокого разрешения по энергии электронного пучка. Другим важным достижением была автоматизация прибора, после того как стали широко доступны дешевые персональные компьютеры. Это позволило копировать малоинтенсивные сигналы (особенно при использовании монохроматора) и получать экспериментальные данные в электронном виде, что очень удобно для их обработки, представления в публикациях и хранения. Была выполнена большая работа по исследованию воспроизводимости масс-спектров ОИ РЗЭ, установлению причин возникающей нелинейности шкалы электронной энергии, поиску новых реперов, выявлению ранее не используемых возможностей прибора для работы с высоким разрешением (как по энергии, так и по массам) или с высокой чувствительностью. Одним из достижений лаборатории является

разработка методики измерения абсолютно го сечения ДЗЭ (важнейшая характеристика ОИ), основанной на одновременной регистрации масс-спектров положительных ионов исследуемого соединения и репера с последующей регистрацией характеристичных пиков ОИ этих объектов. В отличие от применяемых методик «постоянного объема» или «постоянного давления», связанных со сложной конструкцией узла напуска образцов, новая методика проще и требует значительно меньше времени. Эксперименты с рядом соединений показали, что полученные нами сечения отличаются незначительно от данных других авторов, то есть достигается приемлемая точность.

Была выполнена методическая работа по выяснению применимости статистических теорий (КРТ, РРKM) для количественного описания процессов распада ОИ, как в случае положительных ионов. В результате разработана и апробирована на различных объектах параметрическая модель для интерпретации метастабильных распадов ОИ. Она позволяет установить связь между результатами эксперимента и теоретически рассчитанными константой скорости распада и функцией распределения ионов по внутренней энергии, что предоставляет информацию о кинетике, энергетических и структурных параметрах фрагментации различных видов ионов – молекулярных и осколочных, одно- и двухзарядных – для любых классов соединений. Результат этой работы отражен в кандидатской диссертации П.В. Щукина (ныне с.н.с. ЛМСОИиСМ) «Преддиссоциативные процессы в газофазных отрицательных ионах» (2006). Аналогичный результат был получен и для описания процесса автоотщепления электрона.

За время существования лаборатории были исследованы десятки классов соединений, включающих металлокомплексы, органические молекулы и радикалы, углеродные (фуллерены) и бороуглеродные (карбораны) кластеры. На примере малых циклических молекул изучался энергетический аспект ДЗЭ, причем речь идет больше не об оценке термодинамических констант (энтальпии обра-

зования, электронное средство и т.д.), а о структуре ОИ, что отражено в кандидатской диссертации М.В. Муфтахова (с 2003 г. – по настоящее время зав. лаб. ЛМСОИиСМ) «Энергетика резонансного захвата электронов молекулами пятичленных гетероциклических соединений» (1991). Эти исследования были продолжены и была показана возможность использования процесса автоотщепления электрона осколочными ионами для определения их структуры и связанных с ними схем фрагментации высокоэнергетических состояний молекулярных ионов, когда способ, основанный лишь на анализе энтальпий образования ионов, себя не оправдывает. В кандидатской диссертации Р.В. Хатымова (ныне с.н.с. ЛМСОИиСМ) «Резонансное образование отрицательных ионов молекулами дибензо-пара-диоксина и некоторых родственных соединений и их распад» (2002) установлены механизмы резонансного захвата и спектроскопические состояния отрицательных ионов изомеров хлорфенола и хлордиоксинов, показано, что при облучении низкоэнергетическими электронами наиболее интенсивным каналом распада всех молекул данного ряда является отщепление аниона хлора при низких энергиях. Основные выводы работы представляют ценность для разработки методов разрушения этих молекул, относящихся к классу веществ-экоотоксикантов, а также для понимания механизмов их токсического действия в организмах. В кандидатской диссертации Ю.В. Васильева (с 1984 г. по 1999 г. сотрудник ЛМСОИ) «Механизм недиссоциативного резонансного захвата тепловых и надтепловых электронов молекулами азобензола и его замещенных» (1991) на примере одного класса соединений была решена давняя проблема образования долгоживущих молекулярных ОИ посредством электронно-возбужденного резонанса или резонанса формы, что положило начало изучению безызлучательных переходов в ОИ. В дальнейшем исследования приобрели систематический характер, и были обнаружены многочисленные примеры с признаками этих процессов: пики перегруппировочных ионов в

масс-спектрах, метастабильные распады осколочных ОИ или их образование в автоотрывном состоянии, регистрация с помощью электронного монохроматора колебательной структуры кривых эффективного выхода осколочных ионов. Эти факты позволили в докторской диссертации М.В. Муфтахова «Преддиссоциация и перегруппировочная фрагментация отрицательных ионов, образовавшихся резонансным захватом электронов многоатомными молекулами» (2012) прийти к парадоксальному, на первый взгляд, заключению о том, что большинство осколочных ионов, регистрируемых в экспериментах по диссоциативному захвату высокоэнергетических электронов многоатомными молекулами, эффективно образуются медленной фрагментацией молекулярных ионов посредством безызлучательных переходов. Это противоречило существующей теории образования и распада ОИ при РЗЭ. Но основы этой теории закладывались в эпоху исследования простейших (не более трех атомов) ОИ с малым числом колебательных мод, возбуждение одной из которых и приводило к быстрой диссоциации, и поэтому они не учитывались при анализе процессов. Многоатомные ОИ характеризуются большим числом колебательных мод, поэтому для них возможны электронно-колебательные состояния практически любой симметрии, что обеспечивает корреляцию симметрии состояния молекулярного ОИ и продуктов его распада. Таким образом, эта работа представляет попытку адаптации положений ранней теории применительно к многоатомным ОИ.

Сравнительно недавно мы начали исследования биологически значимых соединений – аминокислот, пептидов, азотистых оснований, сахаров, нуклеозидов – элементарных звеньев белков и нуклеиновых кислот, и были получены интересные результаты. Для ОИ олигопептидов идентифицированы характеристичные реакции, которым отводится роль модельных реакций в процессах распада белков в электронно-молекулярных взаимодействиях; предполагается, что разрушение алифатической полипептидной цепочки

в ионизированной форме белков происходит простым разрывом центральных связей, преимущественно – связей N–C<sub>α</sub> и пептидных связей. Молекулы сахаров рибоза и дезоксирибоза могут распадаться практически без привнесения энергии в молекулярную систему, т.е. только за счет присоединения добавочного электрона тепловой энергии. Аналогичным образом может произойти и разрушение дисульфидного мостика в ионизированных формах белков, что приводит к существенному изменению свойств макромолекул. (Исследования продолжаются).

Многие соединения из класса полиароматических углеводов, обладающие полупроводниковыми свойствами, находят все большее применение в органической электронике и фотонике. Большинство этих незамещенных молекул образуют долгоживущие молекулярные ионы при захвате электронов низких энергий. Эксперименты выявили корреляцию – при увеличении электронного сродства молекул в разы (с 0,4 до 1,4 эВ) время жизни молекулярных ОИ возрастает на порядки (с 29 до 30000 мкс), – на основе которой сделан вывод, что электронное сродство, представляющее энергию активации процесса выброса электрона, является мерой длительности удержания молекулой добавочного электрона. (Исследования продолжаются). Это свидетельствует о том, что МС ОИ РЗЭ показывает новые возможности метода при исследовании любого нового класса соединений, что особенно ярко проявилось при изучении фуллеренов.

Первые же эксперименты продемонстрировали способность этих уникальных объектов образовывать долгоживущие молекулярные ОИ в широком диапазоне энергии 0–15 эВ, чего ранее не наблюдалось, и ОИ характеризуются аномально высоким временем жизни в области тепловых энергий (секундный диапазон). Из анализа полученных при различных температурах данных по времени жизни на основе теории РРКМ было выяснено, что автоотщепление электрона является близким к статистическому процессу и, как следствие, – многоэкспоненциальным

распадом ОИ. Эти результаты перевернули представление о характере протекания автоотрыва электрона в долгоживущих ОИ и объяснили неразрешимую ранее загадку о значительном несовпадении измеренных в различных экспериментах величин времени жизни молекулярных ОИ из шестифтористой серы и других объектов. Дальнейшие исследования дали целый ряд интересных результатов, несмотря на жесточайшую конкуренцию исследователей, вовлеченных в «фуллереновый бум». Была показана возможность захвата s-электронов молекулами в низкоэнергетической области, что отрицает раннее предположение о центробежной природе активационного барьера для РЗЭ C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>; получены экспериментальные доказательства положительности электронного сродства молекул гидрофуллеренов; обнаружен процесс гидрирования азафуллеренов на стенках ионизационной камеры; экспериментально доказано существование нескольких изомеров фторированных фуллеренов, что ранее было предсказано теоретически; анализ ОИ высших фуллеренов показал, что рост углеродного каркаса сопровождается увеличением энергетического диапазона образования долгоживущих молекулярных ионов; предположено, что некоторые обнаруженные особенности ОИ фуллеренов связаны с возбуждением плазменных в отдельных молекулах; измерены энергии ионизации положительных однозарядных и двухзарядных ионов; ... и т.д. и т.п. Перечисленные результаты стали основой для кандидатских диссертаций Р.Ф. Туктарова (ныне с.н.с. ЛМСОИиСМ) «Резонансный захват электронов молекулами фуллерена C<sub>60</sub> и его производных» (1998) и Р.Р. Абзалимова (сотрудник ЛМСОИ с 1997 г. по 2003 г.; ныне занимается масс-спектрометрическими исследованиями биообъектов в США) «Образование и распад положительных и отрицательных ионов молекул фуллеренов, гидрофуллеренов и азафуллеренов» (2002).

Основной движущей силой и генератором идей в исследованиях фуллеренов в нашей лаборатории был Ю.В. Васильев, который в силу разных причин (в основном из-за

отсутствия жилья) в конце 90-х гг. уехал за рубеж и сейчас занимается проблемами протектиологии в Орегонском университете (Корваллис). Несмотря на занятость, он не теряет связи с нашим Институтом, свидетельством чего является выполненный совместный с Орегонским университетом международный грант АФГИР (CRDF) «Кинетика распада отрицательных ионов автоотщеплением электронов и диссоциацией» (2008–2009 гг.). После отъезда Ю.В. Васильева интенсивность исследований фуллеренов в нашей лаборатории резко снизилась, но они продолжают. Изучена энергетика процессов распада ОИ фторпроизводных фуллерена- $C_{60}$ , с этой же целью получены экспериментальные данные для других производных фуллерена, в том числе кремний-содержащих. Но самым впечатляющим результатом является экспериментальная регистрация двухзарядных ОИ в режиме РЗЭ. Получены кривые эффективного выхода молекулярных и осколочных ионов в функции от электронной энергии, что по разным причинам до сих пор никому не удавалось. Из экспериментальных данных определено абсолютное сечение образования молекулярных ОИ для четырех объектов; из анализа кинетики метастабильного распада молекулярных ионов установлено, что кулоновский барьер проявляется не только при захвате второго электрона, но и при фрагментации двухзарядного ОИ на два однозарядных иона. (Исследования продолжаются).

За время существования лаборатории были опубликованы около трех сотен научных трудов, включая статьи в рецензируемых журналах, труды конференций, депонированные работы и др.; сотрудники лаборатории принимали участие в исследованиях в рамках различных региональных и федеральных программ, а также в рамках фондов INTAS, CRDF, РФФИ.

С 2003 г. руководителем лаборатории был назначен М.В. Муфтахов, поскольку к этому времени В.А. Мазунов стал директором ИФМК. В 2007 г. в состав ЛМСОИ вошла лаборатория фотоэлектронной спектроскопии (зав. лаб. ЛФЭС О.Г. Хвостенко), а в конце

2013 г. она стала называться лабораторией масс-спектрометрии отрицательных ионов и спектроскопии молекул (ЛМСОИиСМ), когда в состав ЛМСОИ вошла лаборатория микроволновой спектроскопии (зав. лаб. ЛМС А.Х. Мамлеев). Таким образом, завершилось объединение трех лабораторий спектральных методов (о методах ФЭС и микроволновой спектроскопии в этой статье ничего не говорится, поскольку становление каждого из них в ИФМК заслуживает отдельной публикации).

Резюмируя, можно сказать, что масс-спектрометр в режиме РЗЭ – это некая «лаборатория» химической физики ОИ в газовой фазе, которая может определять молекулярный вес, местоположение двойных связей в молекуле, идентифицировать индивидуальные соединения без их предварительного концентрирования или разделения, различать изомеры, регистрировать свободные радикалы, определять «паспортные» данные молекул и ионов и их электронную структуру (иногда даже судить о пространственной структуре), обнаруживать и определять субмикроскопического вещества, осуществлять поиск супергалофенов и газовых изоляторов, исследовать механизм элементарных актов электронно-молекулярного взаимодействия, образование ОИ кластеров, получать полные схемы фрагментации при ДЗЭ, осуществлять синтез в газовой фазе, интерпретировать резонансные состояния, предсказывать макроскопические свойства вещества и «наводить мосты» между газовой и конденсированными фазами.

Возможности использования метода и результатов, уже полученных с его помощью, безграничны, поскольку существуют мириады видов органических соединений и все расширяющийся круг фундаментальных и структурно-аналитических задач. (Заметим, что метод особенно чувствителен к органическим соединениям, молекулы которых содержат атом металла, атом галогена или нитро- и другие акцепторные группы). Полученные результаты говорят о том, что если исследовать не отдельные соединения, а их ряды, то с помощью метода МС РЗЭ можно проводить



работы по созданию веществ с заданными свойствами. В заключение необходимо подчеркнуть, что применение метода требует тесного сотрудничества физиков с химиками, биологами, аналитиками.

Перспективы использования метода МС ОИ РЗЭ заключаются в проведении работ по схеме «состав вещества – его структура – его свойства» при исследовании и прогнозировании биологической активности органических соединений (синтезированных или природных); установлении электронной структуры молекул, молекулярного веса, местоположения кратных связей; определения микропримесей в смесях без их предварительного разделения и анализа особо чистых веществ, идентификации новых синтезируемых органических соединений, а также ис-

пользовании многих других возможностей метода. Конкретно работы проводились и проводятся с Институтом органической химии УНЦ РАН, Институтом нефтехимпереработки, Башгосуниверситетом; возможно сотрудничество с Институтом гербицидов и регуляторов роста растений, Институтом биологии УНЦ РАН, Институтом биохимии и генетики УНЦ РАН, Институтом безопасности жизнедеятельности РБ, Центром химической механики нефти АН РБ, Башкирским государственным медицинским университетом, Уфимским государственным нефтяным техническим университетом, Уфимским витаминным заводом, Башводоканалом, ФГУП «Имунопрепарат» (г. Уфа), заводом «Полиэф» и нефтеперерабатывающими заводами Республики Башкортостан и др.

---

## RESONANT ELECTRON CAPTURE MASS SPECTROMETRY AS A TOOL FOR FUNDAMENTAL AND APPLIED STUDIES OF ORGANIC COMPOUNDS

© **M.V. Muftakhov, L.Z. Khatymova, R.V. Khatymov, V.A. Mazunov**

Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of Russian Academy  
of Sciences (IMCP URC RAS)

IMCP URC RAS, Prospekt Oktyabrya 151, Ufa, Russia, 450075

The article describes the emergence, elaboration and further development of a novel physical technique, namely, negative ion resonant electron capture mass spectrometry (REC NI MS), in the institutions of the Academy of Sciences situated in Ufa (Russia). The history of this method began in the 1960s, when a group of physicists in Ufa was headed by Victor I. Khvostenko (1933–1966), former student of the famous mass spectrometric school (Ioffe Physical Technical Institute, Leningrad, USSR) and laid down its basis. As a result of the long-term purposeful work, they have successfully elaborated a new effective experimental method and numerous procedures, formulated a number of rules concerning the negative ion mass spectrum formation and established the interrelationship between the obtained data and those derived from complementary techniques in studying substance. The method found its implementation in several mass spectrometry basic setups, each of which being better than the preceding one in its performance characteristics, and was repeatedly tested on many classes of chemical compounds. The applicability of the method and its inexhaustible potentiality for analytical and physicochemical studies were exemplified by various series of organic and organometallic compounds and atomic clusters. The informational power of the REC NI MS method consisting in the additional energy dimension of mass spectra (inherent rather to spectroscopy than to mass spectrometry) was an enormously attractive feature of the new technique for investigators from different parts of the country, therefore, it contributed to establishing close ties among them and conducting large-scale collaborative research. There were some attempts to adopt the method, however, its complexity, laboriousness, lack of industrially produced mass spectrometers functioning in the REC mode and, most importantly, the lack of scientific environment of “negative” mass spectrometrists in those cities hampered its wide dissemination. That is why almost all domestic investigations into negative ions and resonant electron capture phenomena are conducted mainly in Ufa by several small research groups. The article presents a variety of advantages and main stages of the development of the method, gives personalia and scientific achievements and outlines the current state and prospects for further research on negative ions and resonant electron capture phenomena.

Key words: mass spectrometry, resonant electron capture, negative ions, history of the method.

УДК 537.311.32+548.4

## РАСЧЕТ КОНСТАНТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ТРЕХАТОМНОЙ ЛИНЕЙНОЙ ЦЕПОЧКИ

© Е.С. Шиховцева, А.Н. Миколайчук, О.В. Миколайчук

Предложена модель для расчета констант взаимодействия между ионами решетки в кристаллических соединениях халькогенидов меди и серебра. Каждая молекула представляет собой линейную трехатомную цепочку ионов, один из которых – ион халькогена – имеет деформированную электронную оболочку, а два другие иона – металлы (например, Cu и Ag). Эта простая модель позволяет определить связь между физическими свойствами ионов, входящими в кристаллическую решетку, и появлением суперионной проводимости, что важно для понимания природы суперионной проводимости. Особо важно, что, несмотря на возрастающее количество данных, которые подтверждают существование суперионных состояний в большом классе веществ, более или менее удовлетворительной микроскопической теории пока нет, и главные факторы, способствующие формированию такого состояния, не вполне ясны. Более того, известно, что сравнительно простое классическое приближение, учитывающее дискретность решетки, также достаточно часто приводит к результатам, отражающим существенные особенности упругих колебаний и волн в кристаллах. Эту модель можно применить и для суперионных проводников со структурой *MexCu*, хотя это может быть связано с существенным математическим усложнением. Интересно, что очень малые численные значения констант взаимодействия даже в несуперионном состоянии имеют место для тех веществ, которые обладают суперионными свойствами. Эта особенность характерна для констант взаимодействия иона халькогена и его электронной оболочки, а также для констант взаимодействия ионов халькогена и металла. Результаты расчетов показывают, что уже в несуперионном состоянии силовые константы для супериоников имеют меньшие значения, чем для соединений, которые не обладают суперионными свойствами. Это свойство проявляется как для констант взаимодействия иона халькогена со своей электронной оболочкой, так и ионов халькогена и металла между собой.

Ключевые слова: суперионики, суперионная проводимость, ангармонические колебания, квазидномерные цепочки.

В последние годы суперионные проводники, обладающие высокой ионной проводимостью в твердом состоянии, все чаще используются при создании новых перспективных материалов в качестве источников энергии и элементов обработки информации, поэтому изучение механизмов суперионной проводимости представляется очень важным. Кристаллические суперионные соединения содержат два типа ионов: одни из них подвижны и непосредственно обеспечивают ионную проводимость, другие же сохраняют свое регулярное положение в кристалле. В некоторых случаях (к примеру, в халькогенидах меди и серебра) значительная ионная про-

водимость возникает на фоне сопутствующей электронной проводимости.

При описании простейшего кристаллического суперионного проводника можно использовать линейные модели двухатомных цепочек. В них зачастую учитываются квадратичные и даже кубические взаимодействия между ближайшими и более далекими соседями [1], а также ангармонические межчастичные взаимодействия самого разного вида [2–3]. Они применяются как в физике полимеров, при расчете параметров возбуждений в нелинейных модулированных оптических средах, так и в магнетиках с двумя подрешетками.

ШИХОВЦЕВА Елена Сергеевна – д.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, e-mail: elshik@anrb.ru

МИКОЛАЙЧУК Александр Николаевич, Автономная некоммерческая организация профессионального и дополнительного образования Учебный центр Толтек Плюс (г. Стерлитамак), e-mail: mikov94@rambler.ru

МИКОЛАЙЧУК Ольга Владимировна – к.ф.-м.н., Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, e-mail: mikov94@rambler.ru

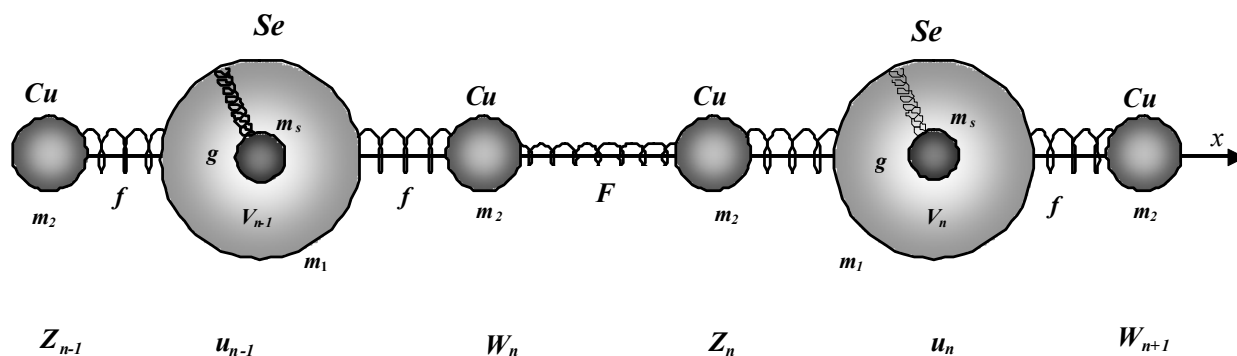


Рис. 1. Модель одномерной трехатомной цепочки, каждое звено которой содержит два атома металла (например, ионы меди  $Cu$ ) и ион халькогена (в нашем примере селен  $Se$ )

Вместе с тем отличительной особенностью супериоников является наличие подвижных ионов, поэтому традиционные двухатомные модели требуют модификации. Впервые линейная цепочка с чередующимися подвижными и неподвижными ионами была предложена К. Вакамурой [4] для описания галогенидов – твердотельных бинарных суперионных проводников, обладающих чисто ионной проводимостью. Однако эта модель применима только для супериоников со структурой  $MeCh$  ( $Me$  – атом металла,  $Ch$  – атом халькогена). Для описания же соединений типа  $Me_2Ch$  требуется более сложная цепочка.

В данной работе представлены динамические уравнения и выполнен расчет констант взаимодействия ионов в кристаллах супериоников со структурой  $Me_2Ch$  на основе модифицированной двухкомпонентной трехатомной модели. Данная модель позволяет установить взаимосвязь возникновения суперионной проводимости с физическими свойствами ионов, входящих в кристаллическую решетку. Это очень важно, так как несмотря на огромное количество экспериментальных данных, говорящих о наличии суперионных свойств в большом классе соединений, до сих пор отсутствует последовательная микроскопическая теория механизма ионного переноса в суперионных проводниках и непонятны главные факторы, формирующие такое состояние. Кроме этого, известно, что более простой, классический подход при учете дискретности решетки также нередко позволяет получить результаты, отражающие существен-

ные особенности упругих колебаний и волн в кристаллах.

### Основные динамические уравнения.

Рассмотрим одномерную двухкомпонентную трехатомную цепочку. Пусть в ней чередуются два последовательно соединенных одинаковых атома металла с одним атомом халькогена (рис. 1). Учтем действие на каждый ион упругих сил со стороны только двух соседних ионов. Действием других, более отдаленных элементов цепочки, пренебрегаем. Считаем также, что ионы в цепочке совершают лишь продольные смещения от положения равновесия.

В кристаллических соединениях, демонстрирующих суперионные свойства, оказывается важным влияние на межионные связи электронов, находящихся на самых удаленных электронных орбитах неподвижных ионов [4]. Слабость связи этих электронов с ядром неподвижного иона вызывает деформацию его внешней электронной оболочки. При этом возникают дальнедействующие силы кулоновского притяжения между этой оболочкой и другими ионами. Из-за размягченности внешней электронной оболочки неподвижного иона при его описании можно пользоваться оболочечной моделью.

Рассмотрим соединение  $Cu_2Se$  как пример способа нахождения закона дисперсии  $\omega(k)$  упругих волн в тернарном суперионном кристалле, включающем в себя ионы благородных металлов и халькогена. В этом соединении ионная проводимость обеспечивается ионами меди, а ион селена неподвижен. Это

позволяет считать его поляризованность существенно более высокой, чем у ионов меди.

Обозначим константу связи атомного ядра и электронной оболочки в поляризуемом ионе  $g$ ; константу связи электронной оболочки поляризуемого иона и соседнего жесткого иона  $f$ ; массу электронной оболочки поляризуемого иона  $m_s$ ; массу ядра поляризованного иона  $m_1$ ; массу жесткого иона  $m_2$ ; смещение ядра  $n$ -го поляризованного иона  $u_n$ ; смещение электронной оболочки  $n$ -го поляризованного иона  $V_n$ ; смещение  $n$ -го жесткого иона, находящегося в цепочке справа от поляризованного иона,  $W_n$ ; смещение  $n$ -го жесткого иона, находящегося в цепочке слева от поляризованного иона  $Z_n$ .

Тогда уравнения движения для элементов цепочки имеют вид:

$$m_1 \ddot{u}_n = -g \cdot (u_n - V_n), \quad (1)$$

$$m_s \ddot{V}_n = -g \cdot (V_n - u_n) - f \cdot [(V_n - W_{n+1}) - (Z_n - V_n)] = -g \cdot (V_n - u_n) - f \cdot [2V_n - W_{n+1} - Z_n], \quad (2)$$

$$m_2 \ddot{W}_n = -f \cdot (W_n - V_{n-1}) - F \cdot (W_n - Z_n), \quad (3)$$

$$m_2 \ddot{Z}_n = -f \cdot (Z_n - V_n) - F \cdot (Z_n - W_n). \quad (4)$$

Решения этой системы уравнений ищем в виде:

$$u_n(t) = u_0 \cdot e^{i(\omega t - kna)}, \quad V_n(t) = V_0 \cdot e^{i(\omega t - kna)},$$

$$W_n(t) = W_0 \cdot e^{i(\omega t - kna)}, \quad Z_n(t) = Z_0 \cdot e^{i(\omega t - kna)}.$$

Учитывая, что масса электронной оболочки деформированного иона существенно меньше масс ионов  $m_s \ll m_1, m_2$ , из уравнений (1), (3) и (4) получаем соотношения между амплитудами колебаний компонентов цепочки

$$V_0 = u_0 \cdot (1 - m_1 \omega^2 / g), \quad (5)$$

$$W_0 = u_0 \cdot \frac{(1 - m_1 \omega^2 / g) \cdot [F - (m_2 \omega^2 - f - F) \cdot e^{+ika}] \cdot f}{(m_2^2 \omega^4 + f^2 - 2fm_2 \omega^2 - 2Fm_2 \omega^2 + 2fF)}, \quad (6)$$

$$Z_0 = u_0 \cdot \frac{(1 - m_1 \omega^2 / g) \cdot [F \cdot e^{+ika} - (m_2 \omega^2 - f - F)] \cdot f}{(m_2^2 \omega^4 + f^2 - 2fm_2 \omega^2 - 2Fm_2 \omega^2 + 2fF)}. \quad (7)$$

Уравнение, определяющее связь  $\omega(k)$ , получается подстановкой (5–7) в (2):

$$\frac{m_1 m_2^2}{2f \cdot f^*} \cdot \omega^6 + \left[ \left( \frac{1}{g} - \left( 1 - \frac{F}{f} \right) \cdot \frac{1}{f^*} \right) m_1 - \frac{m_2}{f} \right] \cdot m_2 \cdot \omega^4 + \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + 2 \frac{F}{f} \right) (m_1 + 2m_2) + 2m_1 \frac{F}{g} \sin^2(ka/2) \right] \cdot \omega^2 - 2F \sin^2(ka/2) = 0. \quad (8)$$

Введем обозначение  $1/f^* = 1/f + 2/g$  и перепишем уравнение (8) в виде

$$Ax^3 + Bx^2 + Cx + D = 0, \quad (9)$$

где  $\omega^2 \equiv x$ ,  $A = \frac{m_1 m_2^2}{2f \cdot f^*}$ ,

$$B = \left[ \left( \frac{1}{g} - \left( 1 - \frac{F}{f} \right) \cdot \frac{1}{f^*} \right) m_1 - \frac{m_2}{f} \right] \cdot m_2,$$

$$C = F \left( \frac{m_1}{f^*} + 2 \frac{m_2}{f} \right) + \frac{1}{2} (m_1 + 2m_2) + 2m_1 \frac{F}{g} \sin^2(ka/2),$$

$$D = -2F \sin^2(ka/2).$$

Решение уравнения (9) можно получить [5], используя формулу Кардано. Физический смысл имеют только действительные корни. Число этих решений зависит от знака дискриминанта этого уравнения:

$$S = \frac{1}{4} \left( \frac{D}{A} \right)^2 + \frac{1}{108} \frac{B^2(BD - C^2)}{A^4} + \frac{1}{54} \frac{C(2C^2 - 9BD)}{A^3}. \quad (10)$$

Если  $S < 0$ , то уравнение (9) имеет три действительных корня, а график дисперсии фоновонного спектра одномерной цепочки, элементарная ячейка которой содержит три иона, имеет одну акустическую и две оптических ветви, так как число ветвей на графике фононной дисперсии должно быть равно числу степеней свободы рассматриваемой системы. Величины  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ , определяющие знак  $S$ , зависят от констант взаимодействия  $f$ ,  $F$  и  $g$ . Решения уравнения (9) для акустической  $\omega_A(k)$  и оптических ветвей  $\omega_{O1}(k)$  и  $\omega_{O2}(k)$  имеют вид:

$$\omega_{01}^2(k) = 2 \cdot \sqrt{-\frac{p}{3}} \cdot \cos\left(\frac{\Phi}{3}\right) - \frac{B}{3A},$$

$$\omega_A^2(k) = 2 \cdot \sqrt{-\frac{p}{3}} \cdot \cos\left(\frac{\Phi}{3} + \frac{2\pi}{3}\right) - \frac{B}{3A}, \quad (11)$$

$$\omega_{02}^2(k) = 2 \cdot \sqrt{-\frac{p}{3}} \cdot \cos\left(\frac{\Phi}{3} + \frac{4\pi}{3}\right) - \frac{B}{3A}.$$

Здесь:  $p = (3AC - B^2)/(3A^2)$ ,

$$q = (2B^3 - 9ABC + 27A^2D)/(27A^3),$$

$$\Phi = \arctg\left[\sqrt{-(q^2/4 + p^3/27)} / (-q/2)\right] + \pi.$$

Выделив в выражении  $\omega_A^2(k)$  константу взаимодействия  $g$  и обозначив

$$\delta = -(m_1^2 \cdot p) / (3g^2), \text{ получим:}$$

$$\omega_A^2(k) = 2 \cdot \frac{g}{m_1} \sqrt{\delta} \cdot \cos\left(\frac{\Phi}{3} + \frac{2\pi}{3}\right) - \frac{B}{3A}. \quad (12)$$

На краю основной зоны Бриллюэна значение  $\omega_A^2(k)$  имеет вид

$$\omega_A^2\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{g}{m_1} \left[ 2\sqrt{\delta} \cos\left(\frac{\Phi}{3} + \frac{2\pi}{3}\right) - 2\sqrt{\delta} \cos\left(\frac{\Phi}{3} + \frac{2\pi}{3}\right) - \left(\frac{2ff^* m_1}{3g^2 m_2} - \left(\frac{2f m_1}{3g m_2} + \frac{2F m_1}{3g m_2} - \frac{2f^*}{3g}\right)\right) \right]. \quad (13)$$

Приняв обоснованные оценочные значения для  $g$  и соотношений  $f/g$  и  $F/g$ , из формулы (12) можно получить численное представление для  $\omega_A(k)$ . Зависимости  $\omega(k)$ , полученные из (11) для  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , показаны на рис. 2 для двух разных значений  $f/g$ , поэтому оптических мод 4, а не 2. В отличие от оптических мод, акустическая мода практически не чувствительна к выбору отношения  $f/g$ . В результате две акустические кривые слились.

Экспериментальные значения  $\omega_A(\pi/a)$  измерены для многих твердотельных суперионных соединений методом неупругого рассеяния на них медленных нейтронов [6]–[11]. Если взять экспериментально измеренные значения для

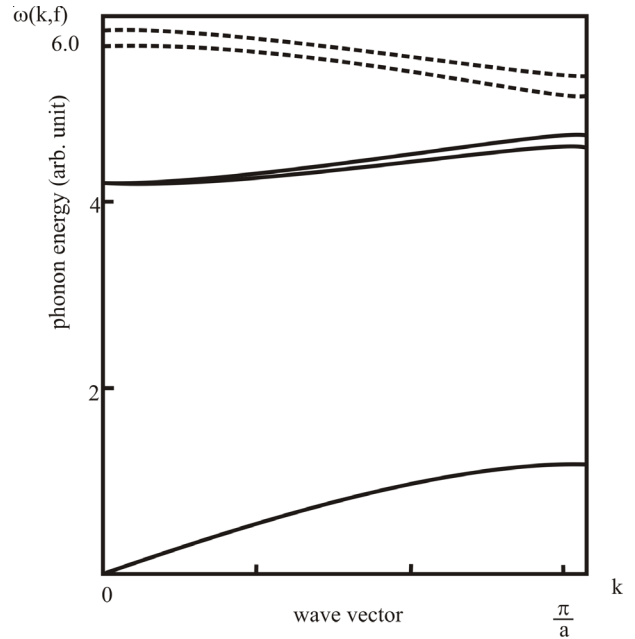


Рис. 2. Схематическая диаграмма кривых фоновой дисперсии упругих волн, рассчитанная для простой оболочечной модели линейной цепочки  $\text{Cu}_2\text{Se}$

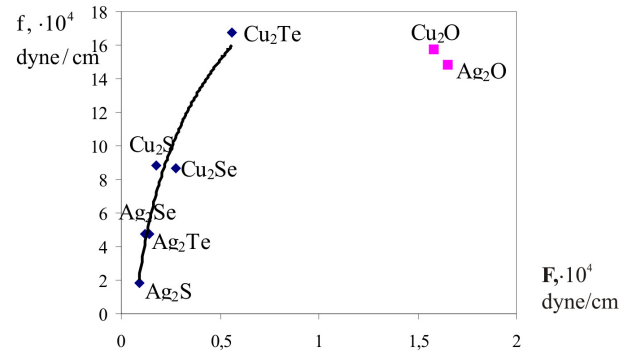


Рис. 3. Зависимость константы взаимодействия  $F$  между мобильными ионами металла в суперионном кристаллическом соединении от константы связи ионов халькогена и металла  $f$ .  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$  не являются суперионными соединениями

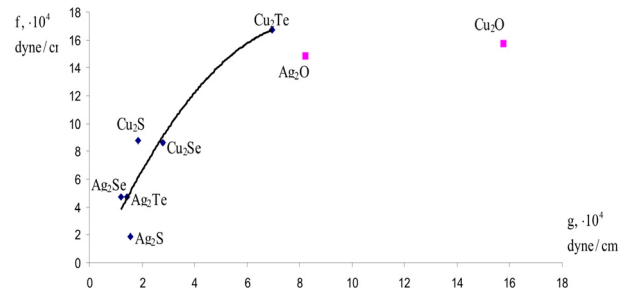


Рис. 4. Силовая константа  $f$  как функция константы  $g$ . Соединения  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$  не укладываются в данную зависимость, так как они не являются суперионными соединениями

$\omega_A(\pi/a)$ , то из выражения (13) можно найти силовую константу  $g$ , а затем из принятых нами соотношений силовых констант  $f/g$  и  $F/g$  получить также оценки  $f$  и  $F$ .

Взяв экспериментально измеренные значения  $\omega_A(\pi/a)$  из литературных источников [8–13], мы оценили таким образом значения силовых констант  $g$  и  $f$  для халькогенидов меди и серебра, имеющих суперионные свойства, и для полупроводников  $Cu_2O$  и  $Ag_2O$ . Отметим, что во всех случаях экспериментальные измерения для супериоников проводились в несуперионной фазе.

**Обсуждение результатов.** Результаты расчетов представлены в третьем, четвертом и пятом столбцах табл. Для сравнения в последних двух строках этой таблицы приведены полученные нами численные значения констант взаимодействия для  $Cu_2O$  и  $Ag_2O$ , не имеющих суперионных свойств и являющихся полупроводниками.

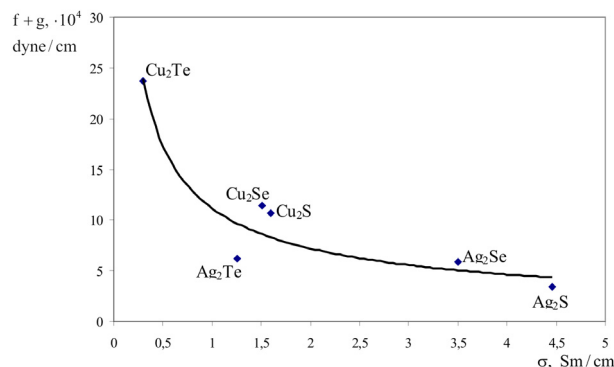


Рис. 5. Зависимость  $(f + g)$  от  $\sigma$

К. Вакамура [4] показал, что суперионики и несуперионики групп II–IV демонстрируют монотонное возрастание величины  $f$  при росте  $g$ . Наши расчеты показали, что константа связи электронной оболочки  $f$  поляризуемого иона и соседнего жесткого иона в суперионном кристаллическом соединении также чувствительна к изменению  $g$ . Кроме того, на графиках зависимостей  $f$  от  $F$  (рис. 3)

Некоторые физические параметры халькогенидов меди и серебра

Соединение	$\epsilon_\phi$ , meV	$g \cdot 10^4$ dyne/cm	$f \cdot 10^4$ dyne/cm	$F \cdot 10^4$ dyne/cm	$\sigma$ , Sm/cm
$Cu_2Se$	3,56 [6, 9]	2,79	8,65	0,28	1,51
$Ag_2Te$	2,0 [8]	1,43	4,72	0,14	1,25
$Cu_2Te$	4,5 [7]	6,94	16,73	0,56	0,30
$Ag_2S$	2,0 [10, 11]	1,56	1,87	0,09	4,46
$Cu_2S$	3,4 [14]	1,84	8,80	0,18	1,60
$Ag_2Se$	2,0 [9]	1,21	4,71	0,12	3,50
$Cu_2O$	10,0 [12]	15,77	15,77	1,58	–
$Ag_2O$	8,3 [13]	8,23	14,82	1,65	–

и  $f$  от  $g$  (рис. 4), построенных для халькогенидов меди и серебра, видно возрастание величины  $f$  при увеличении значений  $F$  и  $g$ , в то время как для соединений  $Cu_2O$  и  $Ag_2O$ , не имеющих суперионных свойств, точки лежат примерно на одном уровне и в стороне от соответствующих кривых для суперионников.

На рис. 5 изображена зависимость константы взаимодействия  $(f + g)$  для халькогенидов меди и серебра от величины ионной проводимости  $\sigma$ . Из этого графика видно, что уменьшение численных значений силовых констант ведет к росту ионной проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pnevmatikos St., Flytzanis N., Remoissenet M. Soliton dynamics of linear diatomic lattices // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 2308–2321.
2. Kovalev A.S., Usatenko O.V., Gorbach A.V. Traveling solitons in modulated elastic media // Physics of Solid State. 2001. V. 43. P. 1665–1675.
3. Gorbach A.V., Kovalev A.S., Usatenko O.V. Solitons in a diatomic chain with competing nonlinearities // Physics of Solid State. 2001. V. 43. P. 2171–2182.
4. Wakamura K. Interpretation of ionic conduction in superionic conductors based on electronic and phonon properties // Solid State Ionics. 2004. V. 171. P. 229–235.
5. Шиховцева Е.С., Миколайчук А.Н., Миколайчук О.В. Модель двухкомпонентной трехатомной линейной цепочки для расчета констант взаимодействия халькогенидов меди и серебра // Математическое моделирование. 2012. Т. 24, № 7. С. 3–12.
6. Sakuma T., Shibata K. Low-energy excitation in  $\beta-Cu_2Se$  // Journal of Physical Society of Japan. 1989. V. 58. P. 3061–3064.
7. Mansour B., Mukhtar F., Barakati G.G. Electrical and thermoelectric properties of copper tellurides // Physica status solidi (a). 1986. V. 95. P. 703–707.
8. Tachibana F., Kobayashi M., Okazaki H. Molecular dynamics study of ionic motion in  $\alpha-Ag_2Te$  // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. P. 41–45.

9. Balapanov M.Kh., Yakshibaev R.A., Mukhamed'yanov U.Kh. Ion transfer in solid solutions of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{Ag}_2\text{Se}$  superionic conductors // *Physics of Solid State*. 2003. V. 45. P. 634–639.

10. Grier B.H., Shapiro S.M., Cava R.J. Inelastic neutron scattering measurements of diffusion in  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  // *Physical Review B*. 1984. V. 29. P. 3810–3814.

11. Ebbsjo I., Vashishta P., Dejus R., Skold K. Inelastic neutron scattering and dynamics of ions in the super-ionic conductor  $\text{Ag}_2\text{S}$  // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1987. V. 20, № 21. L. 441.

12. Bohnen K.-P., Heid R., Pintschovius L. Ab initio lattice dynamics and thermal expansion of  $\text{Cu}_2\text{O}$  // *Physical Review B*. 2009. V. 80. P. 134304.

13. Prevot B., Carabatos C. Dynamique du reseau de l'argentite ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Modele des ions rigides avec interaction coulombienne // *Journal de Physique*. 1971. V. 32. P. 543–547.

14. Sakuma T., Shibata K., Hoshino S. Low-energy excitation in copper ion conductors // *Solid State Ionics*. 1990. V. 40/41. P. 337–340.

### References

1. Pnevmatikos St., Flytzanis N., Remoissenet M. Soliton dynamics of linear diatomic lattices. *Phys. Rev. B*, 1986, vol. 33, pp. 2308-2321.

2. Kovalev A.S., Usatenko O.V., Gorbach A.V. Traveling solitons in modulated elastic media. *Physics of Solid State*, 2001, vol. 43, pp. 1665-1675.

3. Gorbach A.V., Kovalev A.S., Usatenko O.V. Solitons in a diatomic chain with competing nonlinearities. *Physics of Solid State*, 2001, vol. 43, pp. 2171-2182.

4. Wakamura K. Interpretation of ionic conduction in superionic conductors based on electronic and phonon properties. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 171, pp. 229-235.

5. Shikhovtseva E.S., Mikolaychuk A.N., Mikolaychuk O.V. Model dvukhkompontentnoy trekhatomnoy

lineynoy tseepochki dkya rascheta constant vzaimodeystviya khalkogenidov medi i serebra [Bicomponent three-atomic linear chain model for interaction constants of Cu- and Ag- chalcogenides calculation]. *Matematicheskoe modelirovanie – Mathematical Modelling*, 2012, vol. 24, no. 7, pp. 3-12. (In Russian).

6. Sakuma T., Shibata K. Low-energy excitation in  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$ . *Journal of Physical Society of Japan*, 1989, vol. 58, pp. 3061-3064.

7. Mansour B., Mukhtar F., Barakati G.G. Electrical and thermoelectric properties of copper tellurides. *Physica status solidi (a)*, 1986, vol 95, pp. 703-707.

8. Tachibana F., Kobayashi M., Okazaki H. Molecular dynamics study of ionic motion in  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{Te}$ . *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28-30, pp. 41-45.

9. Balapanov M.Kh., Yakshibaev R.A., Mukhamed'yanov U.Kh. Ion transfer in solid solutions of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{Ag}_2\text{Se}$  superionic conductors. *Physics of Solid State*, 2003. vol. 45, pp. 634-639.

10. Grier B.H., Shapiro S.M., Cava R.J. Inelastic neutron scattering measurements of diffusion in  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . *Physical Review B*, 1984, vol. 29, pp. 3810-3814.

11. Ebbsjo I., Vashishta P., Dejus R., Skold K. Inelastic neutron scattering and dynamics of ions in the super-ionic conductor  $\text{Ag}_2\text{S}$ . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1987, vol. 20, mp. 21, p. 441.

12. Bohnen K.-P., Heid R., Pintschovius L. Ab initio lattice dynamics and thermal expansion of  $\text{Cu}_2\text{O}$ . *Physical Review B*, 2009, vol. 80, pp. 134304.

13. Prevot B., Carabatos C. Dynamique du reseau de l'argentite ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Modele des ions rigides avec interaction coulombienne. *Journal de Physique*, 1971, vol. 32, pp. 543-547.

14. Sakuma T., Shibata K., Hoshino S. Low-energy excitation in copper ion conductors. *Solid State Ionics*, 1990, vol. 40/41, pp. 337-340.

## CALCULATION OF INTERACTION CONSTANTS FOR Cu AND Ag CHALCOGENIDES BASED ON BICOOMPONENTIAL THREE-ATOM LINEAR CHAIN MODEL

**E.S. Shikhovtseva<sup>1</sup>, A.N. Mikolaychuk<sup>2</sup>, O.V. Mikolaychuk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Scientific Centre, RAS, Ufa, Russia

<sup>2</sup>Sterlitamak Branch, Bashkir State University, Ufa, Russia

In this paper we propose a mathematical model to calculate interaction constants for crystalline Cu- and Ag-chalcogenides in a three-atom chain. Each molecule makes a linear three-atom chain of ions, one of which, i.e. the chalcogen ion, has a deformed electronic shell and the other two are metals (for instance, Cu and Ag). This simple model enables us to determine the relationship between physical properties of ions entering the crystalline lattice and the occurrence of superionic conductivity and is helpful in understanding the nature of superionic conductivity. An especially important point is that there is still no more or less satisfactory microscopic theory despite the growing number of data in support of the presence of superionic states in a large class of compounds, and major factors conducive to the formation of such states are far from clear. Moreover, it is known that a relatively simple classical approximation taking into account the discreteness of the lattice often gives the results reflecting essential peculiarities of elastic oscillations and waves in crystals. Our model can also be used for superionic conductors with the MexChy structure, although this may lead to greater mathematical complexity. It is interesting that very low numerical values of the interaction constants occur even in a non-superionic state of compounds having superionic properties. This peculiar feature is typical for the interaction constants of chalcogen ions and their electronic shells as well as for the interaction constants of chalcogen and metal ions. The results of our calculations show that force constants of superionics, already in a non-superionic state, are lower than those of the compounds with no superionic properties. This makes itself evident both in the interaction constants of chalcogen ions and their electronic shells and in the interaction constants of chalcogen and metal ions.

Key words: superionics, superionic conductivity, anharmonic oscillations, quasi-one-dimensional chains.

УДК 541.8:539.199

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЛЕТОЧНОГО ЭФФЕКТА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПЛОТНОСТИ

© Е.М. Пестряев

Методом молекулярной динамики исследованы коэффициенты самодиффузии и времена жизни частиц в первой координационной сфере (ПКС) своих соседей для коэффициентов упаковки модельных систем от 0,1 до 0,8. Использовался трехмерный канонический ансамбль из 4096 частиц, взаимодействующих через отталкивательную часть потенциала Леннард-Джонса. Оказалось, что плотность вероятности времени жизни частиц в ПКС распределена в интервале нескольких десятичных порядков, который растет с коэффициентом упаковки системы. Распределение характеризуется пиком в области коротких времен. Среднее по распределению время жизни имеет один масштаб с обычно используемым межмолекулярным временем корреляции, обусловленным самодиффузией, но имеет другой физический смысл. Показано, что использование координационного числа в качестве аргумента исследованных характеристик наглядно демонстрирует процесс возникновения и развития клеточного эффекта.

Ключевые слова: клеточный эффект, координационное число, коэффициент самодиффузии, первая координационная сфера, время жизни молекул, молекулярная динамика.

**Введение.** В теории растворов большая роль отводится эффектам сольватации и составу сольватной оболочки растворенных ионов или молекул [1]. Причем состав сольватной оболочки интересен не только при конечных, но и при исчезающе малых концентрациях растворенного вещества, когда «растворенная молекула» находится в окружении себе подобных [1], представляющих теперь не сольватную оболочку, а просто первую координационную сферу (ПКС) молекулы. Подвижность молекул в ПКС определяет подвижность рассматриваемой молекулы, запертой в ней как в клетке, введенной на качественном уровне для описания жидкого состояния вещества еще Френкелем в 1946 г. [2]. Попытки количественного описания динамики частиц в ПКС с помощью компьютерного моделирования начались много позже и продолжаются до сих пор [3–14]. Причиной этого является сложность теоретического описания динамики клетки, крайним вариантом которого является теория связанных мод, описывающая динамику клетки в узком диапазо-

не температур вблизи температуры стеклования [15]. Одной из основных характеристик частиц ПКС во всех упомянутых исследованиях является время жизни частиц в ней, которое извлекается косвенно через коэффициент самодиффузии (КСД) частиц. При этом считается, что взаимное смещение частиц на любом масштабе времени некоррелировано, и используется просто суммарный КСД молекул растворителя и растворенного вещества [18], величина которого не зависит от расстояния между ними [19]. Однако в течение оседлого времени жизни запертая молекула лишь осциллирует с высокой частотой относительно своей ПКС [2], то есть характеризуется нулевым относительным КСД по отношению к молекулам ПКС, на что было указано в работах [16–17]. Сравнительно недавно появились теоретические работы [20–21], учитывающие время совместной диффузии молекул, поскольку хорошо известно, что именно время контакта молекул или их фрагментов определяет вклад в скорость ЯМР-релаксации [18], а также величину эффекта Оверхаузера

ПЕСТРЯЕВ Евгений Михайлович – к.ф.-м.н., ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», e-mail: physics\_usptu@mail.ru



за счет межмолекулярного переноса намагниченности [21]. Этот факт становится очевидным при количественном анализе обоих эффектов, величина которых убывает как шестая степень расстояния [18; 21]. То есть доминирующая часть эффектов развиваются тогда, когда частицы находятся в контакте и, следовательно, неподвижны относительно друг друга. При уходе же одной из них из ПКС взаимодействие становится примерно в  $2^6 = 64$  раза меньше, и уже несущественно, с каким относительным КСД они диффундируют относительно друг друга. Например, в работе [22] показано, что величина экспериментально наблюдаемого эффекта Оверхаузера на различных углеродных атомах сложной молекулы пропорциональна населенности их ПКС протонами растворителя: для этого в компьютерном моделировании были изучены радиальные функции распределения различных пар частиц.

Описанные закономерности пребывания молекул растворителя в сольватной оболочке полярных молекул очевидны и измеримы, однако они существуют и в простых жидкостях [2], где обусловлены только взаимной динамикой молекул при отсутствии всяких специфических предпочтительных взаимодействий. Именно эти общие для всех простых жидкостей [13] закономерности исследуются в данной работе на процессе формирования клетки при увеличении плотности модельной системы от газового состояния до затвердевания. Динамика частиц при этом характеризуется как общепринятым параметром – КСД, так и временем жизни частиц  $\tau$  в ПКС.

Рассмотрение процесса возникновения клетки в процессе трансформации системы в фазовом переходе первого рода – конденсации и развития клетки в фазовом переходе второго рода – стекловании позволяет точнее интерпретировать физический смысл предлагаемой количественной характеристики клеточного эффекта.

**1. Характеристики модели.** Методом молекулярной динамики моделировалась система сферических бесструктурных частиц

в трехмерном каноническом ансамбле, взаимодействие которых между собой задано отталкивательной частью потенциала Леннард-Джонса [23–24]:

$$\varepsilon_p(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r < r_c \\ 0, & r \geq r_c, \quad r_c = r_{EQ} = 2^{1/6} \sigma \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_p$  – зависящая от расстояния  $r$  между центрами частиц потенциальная энергия двухчастичного взаимодействия;  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы, когда расстояние равно равновесному  $r_{EQ}$ ;  $\sigma$  – единица длины и ван-дер-ваальсов диаметр взаимодействующих частиц массой  $m$ ;  $r_c$  – радиус обрезания потенциала (1). Стандартный выбор величин  $m = \varepsilon = \sigma = 1$  определяет остальные единицы измерения модели, включая единицу времени

$$\tau_0 = \sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} = 1. \quad (2)$$

Безразмерный КСД –  $D$  измеряется в единицах  $\sigma^2/\tau_0$ . Основным параметром состояния системы является коэффициент упаковки  $\phi$ , определяемый как доля объема системы, занятая частицами [23–24]. Вторым внешним параметром модели является безразмерная средняя кинетическая энергия одной частицы  $W_K$ , которая определяет ее безразмерную температуру  $T$  [23–24]:

$$T = (2/3) \cdot (W_K / \varepsilon). \quad (3)$$

Кубический по форме объем модельной системы с зависящим от  $\phi$  размером ребра ограничен периодическими граничными условиями и содержит  $16^3 = 4096$  частиц во всех случаях. Учитывая локальность взаимодействия, определяющего клеточный эффект [13], использованное количество частиц существенно превосходит минимально необходимое [25–29]. Уравнения движения частиц решались с помощью алгоритма Верле в скоростной форме с шагом по времени от  $0.001 \cdot \tau_0$  – для больших  $\phi$  и  $0.01 \cdot \tau_0$  – для малых. Устойчивость интегрирования и постоянство температуры обеспечивалось алгоритмом Nose-Hoover [23–24]; программная реализация

используемых алгоритмов описана в работах [30–33].

**2. Описание параметров клеточного эффекта.** Радиус ПКС частицы определяется по радиальной функции распределения  $g(r)$  (см. рис. 1) как положение первого минимума [13], но в данном случае для унификации во всем диапазоне исследованных  $\phi$  было взято чуть увеличенное значение –  $1,4 \sigma$ . Кроме того, такое увеличение радиуса ПКС предотвращает вклад осцилляций частиц в распределение времен жизни. Действительно, если частица осциллирует, находясь на границе ПКС, то ее центр за время оседлой жизни [2] многократно покидает и возвращается в ПКС, что, очевидно, создает обманчивое впечатление о реальном времени контакта частиц между собой. В итоге время пребывания центра частицы в пределах сферы, ограниченной радиусом  $1,4 \sigma$  из центра рассматриваемой частицы, дает более объективную картину время жизни в ПКС и описывается распределением  $g(\tau)$ , простирающимся на несколько десятичных порядков  $\tau$ , растущим с  $\phi$ .

Количество частиц в ПКС или координационное число  $Z$  определялось интегрированием радиальной функции распределения в этом же интервале [13], а КСД – интегрированием автокорреляционной функции скорости частиц [24].

**3. Обсуждение результатов.** Распределения времен жизни  $g(\tau)$  для различных  $\phi$  также приведены на рис. 1. Основная их особенность – наличие максимума, положение которого на временной шкале обозначено  $\tau_M$ , и среднее по распределению значение времени жизни –  $\tau_{AV}$ .

При увеличении  $\phi$  системы от 0,1 до 0,8 распределение  $g(\tau)$  трансформируется из бимодального в унимодальное. Причем наиболее четко бимодальность выражена при  $\phi = 0,4 \pm 0,1$ . Второй максимум с большим значением  $\tau_M$  практически незаметен после возникновения клетки, то есть конденсации системы при значении  $Z \geq 5$ , соответствующего

так называемой хаотической плотной упаковке сфер [34–35]. При этих  $\phi$ , в отличие от газовых, характеризуемых свободным пробегом, некоторую часть времени частица проводит в колебательном состоянии, не меняя своих соседей и диффундируя в пространстве вместе с ними. То есть  $\tau_m$  характеризует наиболее вероятное время оседлой жизни в клетке [2] для жидкого и твердого состояний. Флуктуации плотности в газовой фазе порождают клеточное состояние для некоторых частиц и обуславливают бимодальность  $g(\tau)$ . Причем населенность таких флуктуаций, существующих достаточно долго, максимальна при минимальных плотностях газа и убывает с ростом плотности, совсем исчезая в конденсированном состоянии. В газовой фазе положение второго максимума, соответствующее 5–6-кратной длительности пребывания в ПКС по сравнению с жидкостью и твердым состоянием, вероятно, связано со временем свободного пробега пары вместе движущихся частиц, которые разбиваются при бинарных столкновениях.

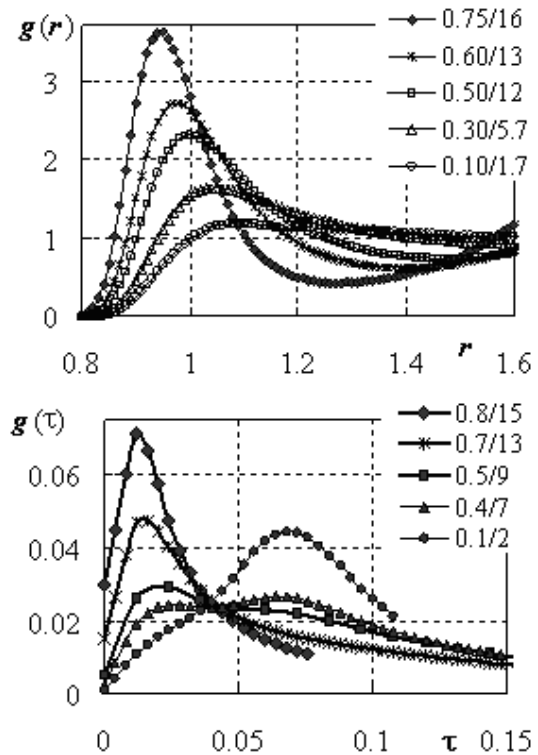


Рис. 1. Радиальная функция распределения –  $g(r)$  при  $T = 4$  и распределение времен жизни частиц в ПКС –  $g(\tau)$  при  $T = 30$  для различных  $\phi / Z$  (числа в колонке в том же порядке, что и максимумы кривых)

При увеличении  $\phi$  трансформация  $g(\tau)$  заключается в росте и сужении пика  $\tau_M$  с одновременным удлинением его низкочастотной части на несколько десятичных порядков, что свидетельствует о появлении заметной доли частиц с очень большим временем оседлой жизни. Этот факт, свидетельствующий об увеличении динамической гетерогенности при стремлении температуры системы к температуре стеклования, хорошо известен [36–38].

На рис. 2 приведены зависимости характеристик  $g(\tau)$  и КСД от координационного числа. Аргументов для этих зависимостей можно выбрать несколько, по той причине, что за последние двадцать лет клеточный эффект послужил основой для вывода множества универсальных зависимостей при описании свойств простых жидкостей [39–46]. Однако координационное число позволяет дать наглядную физическую интерпретацию изменения обсуждаемых величин, фиксируя переход из одного агрегатного состояния системы в другое резкими перегибами зависимостей, в то время как универсальные зависимости такие переходы не просто сглаживают, а вообще их маскируют [39–46]. Кроме того, представление данных от  $Z$  имеет обоснование в одной из теорий стеклования, напрямую связывающей этот переход с координационным числом [47], в том числе в пространстве с размерностью более трех [48]. А в работах [6–11], например, показано, что динамические характеристики простых жидкостей можно представить в виде универсальной скейлинговой зависимости от координационного числа, которое очевидно определяет результирующую энергию связи с окружением, конкурирующую с энергией теплового движения.

Все зависимости на рис. 2 представляют собой наборы кривых для различных температур в диапазоне  $T = 0,7–33$ .

Кривые  $\tau_M(Z)$  при всех температурах горизонтальны для газового состояния системы и демонстрируют резкое падение на  $\sim 0,6$  порядка в интервале  $Z$  от 5 до 6, что соответствует конденсации системы. При дальней-

шем уплотнении уже жидкого состояния  $\tau_M$  плавно убывают при высоких температурах, и лишь для  $T = 0,7$  появляется переход в стеклообразное состояние – это второй перегиб за счет увеличения наклона кривой. Температура стеклования вещества повышается с давлением [49–50], но оно может остаться в жидком состоянии при нагреве выше этой температуры, что и демонстрируют зависимости  $\tau_M$  при  $T > 0,7$ .

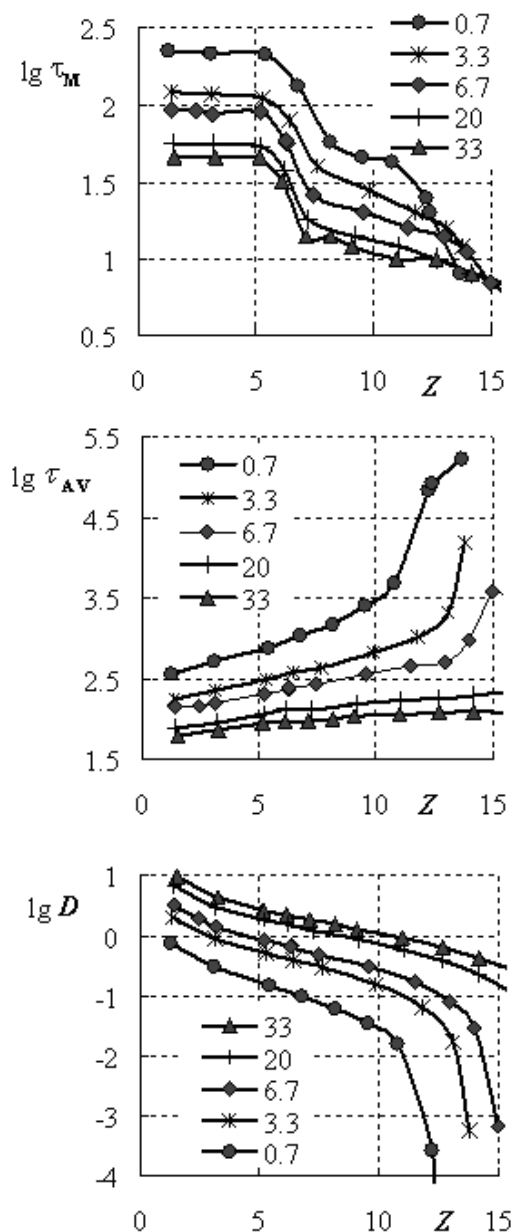


Рис. 2. Зависимости максимального  $\tau_M$  и среднего  $\tau_{AV}$  времен жизни, а также КСД  $D$  от координационного числа при различных температурах (числа в колонках – в том же порядке, что и кривые)

Кривые  $\tau_{AV}(Z)$  оказываются нечувствительны к конденсации системы, но зато для трех низких температур они демонстрируют резкий подъем, соответствующий стеклованию системы. Нечувствительность к конденсации, очевидно, связана с вкладом в эту величину больших времен жизни в любом фазовом состоянии.

$D(Z)$  при всех температурах плавно уменьшаются, слегка уменьшая наклон при конденсации системы в области  $Z = 4 \div 5$ . Зато резкий переход в стеклообразное состояние при  $Z > 10$  демонстрируют кривые при трех низких температурах, что указывает на связь КСД с  $\tau_{AV}$ , и на ее отсутствие с  $\tau_M$ .

**4. Сравнение с теорией.** Обычно КСД в таком широком диапазоне плотностей не исследуется, поэтому для проверки достоверности полученных результатов сравним его с теоретическими результатами одной из последних теорий [52], автор которой учел основные положения более ранних теорий и эмпирических закономерностей, связывающих КСД со структурой вещества [14], – в итоге получилась громоздкая формула, но зато применимая в широком диапазоне варьирования плотности вещества:

$$D = \frac{\sigma_{EF}}{8} \left( \frac{\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{(1-\phi)^4}{\phi(2+\phi)} \exp\left( S_{EX} + \frac{6\phi}{1-\phi} \right). \quad (4)$$

Здесь из вновь введенных символов  $\sigma_{EF}$  – зависящий от температуры эффективный диаметр частиц, определяемый положением первого максимума  $g(r)$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $S_{EX}$  – избыточная (всегда отрицательная) по отношению к газообразному состоянию энтропия в двухчастичном приближении

$$S_{EX} = -2\pi \int_0^\infty \{ g(r) \ln [g(r)] - [g(r) - 1] \} r^2 dr. \quad (5)$$

По поводу этих двух формул необходимо отметить, что входящие в них функции  $\phi$  и  $S_{EX}$  в конечном итоге определяются координационным числом  $Z$  – это обстоятельство также стимулировало его использование в данной работе в качестве аргумента обсужденных зависимостей.

Для полного совпадения теоретического и молекулярно-динамического КСД по абсолютной величине необходимо либо делать масштабирование компьютерных данных, либо, как это обычно принято [14], сравнивать нормированные КСД –  $D^*$  по отношению к таковым в газовой фазе, в которой они максимальны и от  $\phi$  зависят очень слабо.

Зависимости  $D^*(\phi)$  для двух температур приведены на рис. 3:  $T = 1$  – нормальное состояние системы,  $T = 4$  – перегретая система под высоким давлением. При обеих температурах теоретические кривые начинаются коротким плато газового состояния, которое переходит в плавно ниспадающую часть жидкого состояния. При этом теоретические кривые соответствуют в 2–3 раза более высокому значению  $D^*$ , но положение резких перегибов обеих пар кривых, указывающих переход в стеклообразное состояние, хорошо совпадают как друг с другом, так и с абсолютными значениями  $\phi$ , полученными в теории стеклования [47] и компьютерных экспериментах [6–7; 11; 14; 53–54].

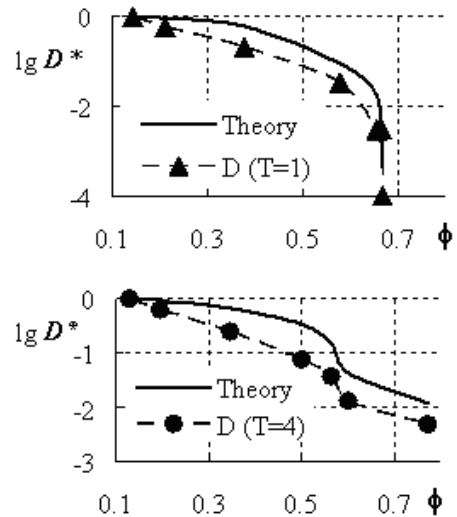


Рис. 3. Зависимости приведенного КСД от коэффициента упаковки наряду с теоретическими кривыми при двух температурах

Такое совпадение позволяет спроецировать полученные результаты на поведение реальных систем и на рис. 4 сравнить вновь введенные характеристики –  $\tau_M$  и  $\tau_{AV}$  с фигурирующим в теории магнитной релаксации

временем межмолекулярной корреляции за счет самодиффузии [18–19; 21–22; 29]:

$$\tau_D = \frac{\sigma^2}{2 \cdot D}. \quad (6)$$

Величина  $\tau_D$  во всем представленном температурном интервале вдвое превышает величину  $\tau_{AV}$ , уменьшаясь симбатно с ним при повышении температуры, а вот  $\tau_M$  из этой тенденции явно выпадает и, кроме того, на два десятичных порядка меньше, чем  $\tau_D$ . То есть используемое при интерпретации релаксационных данных время корреляции  $\tau_D$  совпадает с  $\tau_{AV}$  по порядку величины, но не совпадает с ним по физическому смыслу.

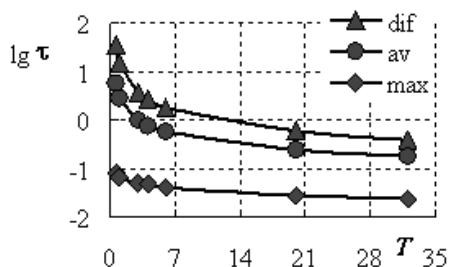


Рис. 4. Зависимости от температуры диффузионного времени корреляции (dif), среднего времени жизни в ПКС (av) и времени жизни, соответствующего максимуму  $g(\tau)$  (max)

А именно,  $\tau_D$  – это характерное время относительного смещения двух диффундирующих молекул на расстояние порядка своего диаметра. В течение этого времени вектор, соединяющий взаимодействующие спины этих молекул, поворачивается на некоторый постоянный угол, что и определяет межмолекулярный вклад в скорость магнитной релаксации. Наличие же клеточного эффекта предполагает, что в течение почти такого же времени –  $\tau_{AV}$  спины контактирующих молекул неподвижны относительно друг друга, соответственно, соединяющий их вектор не вращается в пространстве. В итоге межмолекулярный вклад в скорость магнитной релаксации будет гораздо больше.

**Заключение.** С помощью представленных в работе данных по компьютерному моделированию вещества в широком диапазоне плотности показано, что время оседлой

жизни молекулы в жидкости имеет один масштаб со временем межмолекулярной корреляции за счет трансляционной самодиффузии, что необходимо учитывать при расчете вклада в скорость межмолекулярной магнитной релаксации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ben-Naim A. Molecular theory of solutions // New York: Oxford Univ. Press, 2006. 380 p.
2. Frenkel J. Kinetic Theory of Liquids // London: Oxford Univ. Press, 1946. 448 p. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей // Л.: Наука, 1975. 442 с.
3. Impey R.W., Madden P.A., McDonald I.R. Hydration and Mobility of Ions in Solution // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 25. P. 5071–5083.
4. Rabani E., Gezelter J.D., Berne B.J. Direct Observation of Stretched-Exponential Relaxation in Low-Temperature Lennard-Jones Systems Using the Cage Correlation Function // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 18. P. 3649–3652.
5. Beijeren H.V., Dong W., Bocquet L. Diffusion-controlled reactions: A revisit of Noyes' theory // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 14. P. 6265–6275.
6. De Souza V.K., Wales D.J. Energy landscape for diffusion: Analysis of cage-breaking processes // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. № 16. P. 164507(13).
7. Ikeda M., Aniya M. A model for the temperature dependence of the viscosity in Cu-As-Se system // Solid State Ionics. 2009. V. 180. № 6-8. P. 522–526.
8. Ikeda M., Aniya M. Correlation between fragility and cooperativity in bulk metallic glass-forming liquids // Intermetallics. 2010. V. 18. № 10. P. 1796–1799.
9. Aniya M., Ikeda M. Bond strength-coordination number fluctuations and the fragility of some ion-conducting oxide and chalcogenide glass-forming liquids // Ionics 2010. V. 16. № 1. P. 7–11.
10. Aniya M., Ikeda M. A study on the correlation between fragility and cooperativity in wide class of glass-forming liquids // Phys. Procedia 2013. V. 48. P. 113–119.
11. Ikeda M., Aniya M. Understanding the Vogel-Fulcher-Tammann law in terms of the bond strength-coordination number fluctuation model // J. Non-Cryst. Solids. 2013. V. 373-372. № 7. P. 53–57.
12. Toxvaerd S., Dyre J.C. Role of the first coordination shell in determining the equilibrium structure of simple liquids // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. № 13. P. 134501(9).
13. Ingebrigtsen T.S., Schroder T.B., Dyre J.C. What Is a Simple Liquid ? // Phys. Rev. X 2012. V. 2. № 1. P. 011011(20).

14. Bomont J.-M., Brettonet J.L. Thermodynamics and dynamics of the hard-sphere systems: From stable to metastable states // *Chem. Phys.* 2014. V. 439. № 17. P. 85–94.
15. Dong H., Evans G.T. Effective separation of forces in a mode coupling theory of self-diffusion // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 127. № 5. P. 054502(7)
16. Пестряев Е.М. О времени контакта частиц в конденсированной среде // Доклады Академии наук 2001. Т. 379. № 1. С. 77–79.
17. Пестряев Е.М. Исследование времени контакта частиц в конденсированной среде методом молекулярной динамики // *Журн. физ. хим.* 2002. Т. 76. № 3. С. 465–469.
18. Fries P.H. Model-free nuclear magnetic resonance study of intermolecular free energy landscapes in liquids with paramagnetic Ln<sup>3+</sup> spotlight: Theory and application to Arg-Gly-Asp // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 4. P. 044504(20).
19. Frezzato D., Rastrelli F., Bagno A. Nuclear Spin Relaxation Driven by Intermolecular Dipolar Interactions: The Role of Solute-Solvent Pair Correlations in the Modeling of Spectral Density Functions // *J. Phys. Chem. B* 2006. V. 110. № 11. P. 5676–5689.
20. Sussman D.M., Schweizer K.S. Theory of correlated two-particle activated glassy dynamics: General formulation and heterogeneous structural relaxation in hard sphere fluids // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. № 6. P. 064516(13).
21. Gabl S., Schroder C., Braun D., Weingartner H. Pair dynamics and the intermolecular nuclear Overhauser effect (NOE) in liquids analysed by simulation and model theories: Application to Ionic Liquid // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. № 18. P. 184503(17).
22. Moreno M., Castiglione F., Mele A., Pasqui C., Raos G. Interaction of Water with the model ionic Liquid [bmim][BF<sub>4</sub>]: Molecular Dynamics Simulations and Comparison with NMR Data // *J. Phys. Chem. B* 2008. V. 112. № 26. P. 7826–7836.
23. Балабаев Н.К., Шайтан К.В. Компьютерное моделирование молекулярной динамики. // Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров / отв. ред. В.А. Иванов, А.Л. Рабинович, А.Р. Хохлов. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. С. 35–62.
24. Норманн Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // Математическое моделирование. 2012. Т. 24. № 6. С. 3–44.
25. Yeh I.-C., Hummer G. System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions // *J. Phys. Chem. B* 2004. V. 108. № 40. P. 15873–15879.
26. Meier K., Laesecke A., Kabelac S. Transport coefficients of Lennard-Jones model fluid. II. Self-diffusion // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. № 19. P. 9526–9535.
27. Heyes D.M., Cass M.J., Powles J.G., Evans W.A.B. Self-Diffusion Coefficient of the Hard-Sphere Fluid: System-Size Dependence and Empirical Correlations // *J. Phys. Chem. B* 2007. V. 111. № 6. P. 1455–1464.
28. Schnell S.K., Vlugt T.J.H., Simon J.-M., Kruger P., Bedeaux D., Kjelstrup S. Thermodynamics of small systems imbedded in reservoir: a detailed analysis of finite size effects // *Molec. Phys.* 2012. V. 110. № 11-12. P. 1069–1079.
29. Gabl S., Schroder Ch., Steinhauser O. Computational studies of ionic liquids: Size does matter and time too // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. № 9. P. 094501(12).
30. Пестряев Е.М. SSE-алгоритм молекулярной динамики // Математическое моделирование. 2003. Т. 15. № 12. С. 118–128. [www.mathnet.ru/mm370](http://www.mathnet.ru/mm370).
31. Пестряев Е.М. О периодических граничных условиях для цепной молекулы в нерешеточной модели // Математическое моделирование. 2004. Т. 16. № 2. С. 102–110. [www.mathnet.ru/mm348](http://www.mathnet.ru/mm348).
32. Пестряев Е.М. Параллельно-векторный алгоритм молекулярной динамики // Математическое моделирование. 2007. Т. 19. № 4. С. 62–70. [www.mathnet.ru/mm948](http://www.mathnet.ru/mm948).
33. Пестряев Е.М. Тестирование многоядерных графических процессоров на алгоритме молекулярной динамики // Математическое моделирование 2014. Т. 26. № 1. С. 69–82. <http://mi.mathnet.ru/eng/mm3439>.
34. Kamien R.D., Liu A.J. Why is random close packing reproducible? // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. № 15. P. 155501(4).
35. Torquato S., Stillinger F.H. Jammed hard-sphere packings: From Kepler to Bernal and beyond // *Rev. Mod. Phys.* 2010. V. 82. № 3. P. 2633–2672.
36. Heuer A. Exploring the potential energy landscape of glass-forming systems: From inherent structures via metabasins to macroscopic transport // *J. Phys. Condens. Matter* 2008. V. 20. № 37. P. 373101(56).
37. Roland C.M., Fragiadakis D., Coslovich D., Capaccioli S., Ngai K.L. Correlation of non-exponentiality with dynamic heterogeneity from four-point dynamic susceptibility X<sub>4</sub>(t) and its approximation // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. № 12. P. 1244507(4).
38. Kim K., Saito S. Multiple length and time scales of dynamic heterogeneities in model glass-forming liquids: A systematic analysis of multi-point and multi-time correlations // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. № 12. P. 12A506(12).
39. Hoyt J.J., Asta M., Sadigh B. Test of the Universal Scaling Law for the Diffusion Coefficient in

Liquid Melts // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. № 3. P. 594(4).

40. Bretonnet J.-L. Excess entropy scaling for the diffusion coefficient in expanded liquid metals // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. № 11. P. 11100(7).

41. Samanta A., Ali S.M., Swapan K.G. Universal scaling laws of diffusion: Application to liquid metals // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. № 8. P. 4505(4).

42. Tokuyama M. Universality in Self-Diffusion of Atoms among Distinctly Different Glass-Forming Liquids // *J. Phys. Chem. B* 2011. V. 115. № 48. P. 14030–14045.

43. Fragiadakis D., Roland C.M. On the density scaling of liquid dynamics // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. № 4. P. 044504(3).

44. Vaz R.V., Magalhaes A.L., Fernandes D.L.A., Silva C.M. Universal correlation of self-diffusion coefficients of model and real fluids based on residual entropy scaling law // *Ind. Eng. Sci.* 2012. V. 79. № 9. P. 153–162.

45. Fomin Yu.D., Brazhkin V.V., Ryzhov V.N. Transport coefficients of soft sphere fluid at high densities // *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 2012. V. 95. № 5–6. P. 349–354.

46. Dyre J.C. NVU perspective on simple liquids' universality // *Phys. Rev. E* 2013. V. 87. № 2. P. 022106(9).

47. Aste T., Coniglio A. Cell theory for liquid solids and glasses: From local packing configurations to global complex behaviors // *Europ. Phys. Lett.* 2004. V. 67. № 2. P. 165–171.

48. Wouterse A., Plapp M., Philipse A.P. On the caging number of two- and three-dimensional hard spheres // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. № 5. P. 054507(9).

49. Roland C.M., Hensel-Bielowka S., Poluch M., Casalini R. Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. № 6. P. 1405–1478.

50. Heyes D.M., Branka A.C. Self-diffusion coefficients and shear viscosity of inverse power fluids from hard- to soft-spheres // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10. № 27. P. 4036–4044.

51. Freed D.E. Temperature and Pressure Dependence of the Diffusion Coefficients and NMR Relaxation Times of Mixtures of Alkanes // *J. Phys. Chem. B* 2009. V. 113. № 13. P. 4293–4302.

52. Bretonnet J.L. Self-diffusion coefficient of dense fluids from the pair correlation function // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. № 20. P. 9370–9373.

53. Mittal J., Errington J.R., Truskett T.M. Relationship between Self-Diffusivity, Packing Fraction, and Excess Entropy in Simple Bulk and Confined Fluids // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. № 34. P. 10054–10063.

54. Das G., Gnan N., Sciortino F., Zaccarelli E. Unveiling the complex dynamics of square shoulder

systems: Simulation and theory // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. № 13. P. 134501(11).

## References

1. Ben-Naim A. *Molecular theory of solutions.* New York, Oxford Univ. Press, 2006. 380 p.

2. Frenkel J. *Kinetic theory of liquids.* London, Oxford Univ. Press, 1946. 448 p. Russian edition: Frenkel J.I. *Kineticheskaya teoriya zhidkostey.* Leningrad, Nauka, 1975. 442 p.

3. Impey R.W., Madden P.A., McDonald I.R. Hydration and mobility of ions in solution. *J. Phys. Chem.*, 1983, vol. 87, no. 25, pp. 5071–5083.

4. Rabani E., Gezelter J.D., Berne B.J. Direct observation of stretched-exponential relaxation in low-temperature Lennard-Jones systems using the cage correlation function. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, vol. 82, no. 18, pp. 3649–3652.

5. Beijeren H.V., Dong W., Bocquet L. Diffusion-controlled reactions: A revisit of Noyes' theory. *J. Chem. Phys.*, 2001, vol. 114, no. 14, pp. 6265–6275.

6. De Souza V.K., Wales D.J. Energy landscape for diffusion: Analysis of cage-breaking processes. *J. Chem. Phys.*, 2008, vol. 129, no. 16, pp. 164507(13).

7. Ikeda M., Aniya M. A model for the temperature dependence of the viscosity in Cu-As-Se system. *Solid State Ionics*, 2009, vol. 180, no. 6-8, pp. 522–526.

8. Ikeda M., Aniya M. Correlation between fragility and cooperativity in bulk metallic glass-forming liquids. *Intermetallics*, 2010, vol. 18, no. 10, pp. 1796–1799.

9. Aniya M., Ikeda M. Bond strength-coordination number fluctuations and the fragility of some ion-conducting oxide and chalcogenide glass-forming liquids. *Ionics*, 2010, vol. 16, no. 1, pp. 7–11.

10. Aniya M., Ikeda M. A study on the correlation between fragility and cooperativity in wide class of glass-forming liquids. *Phys. Procedia*, 2013, vol. 48, pp. 113–119.

11. Ikeda M., Aniya M. Understanding the Vogel-Fulcher-Tammann law in terms of the bond strength-coordination number fluctuation model. *J. Non-Cryst. Solids*, 2013, vol. 373-372, no. 7, pp. 53–57.

12. Toxvaerd S., Dyre J.C. Role of the first coordination shell in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, 2011, vol. 135, no. 13, pp. 134501(9).

13. Ingebrigtsen T.S., Schroder T.B., Dyre J.C. What is a simple liquid? *Phys. Rev. X*, 2012, vol. 2, no. 1, pp. 011011(20).

14. Bomont J.-M., Bretonnet J.L. Thermodynamics and dynamics of the hard-sphere systems: From stable to metastable states. *Chem. Phys.*, 2014, vol. 439, no. 17, pp. 85–94.

15. Dong H., Evans G.T. Effective separation of forces in a mode coupling theory of self-diffusion. *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 127, no. 5, pp. 054502(7)
16. Pestryaev E.M. O vremeni kontakta chastits v kondensirovannoy srede [Time of contact between particles in a condensed medium]. *Doklady AN SSSR – Transactions of the USSR Academy of Sciences*, 2001, vol. 379, no. 1, pp. 77–79. (In Russian).
17. Pestryaev E.M. Issledovanie vremeni kontakta chastits v kondensirovannoy srede metodom molekulyarnoy dinamiki [Research on the time of contact between particles in a condensed medium using the method of molecular dynamics]. *Zhurnal fizicheskoy khimii – Journal of Physical Chemistry*, 2002, vol. 76, no. 3, pp. 465–469. (In Russian).
18. Fries P.H. Model-free nuclear magnetic resonance study of intermolecular free energy landscapes in liquids with paramagnetic Ln<sup>3+</sup> spotlight: Theory and application to Arg-Gly-Asp. *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 136, no. 4, pp. 044504(20).
19. Frezzato D., Rastrelli F., Bagno A. Nuclear spin relaxation driven by intermolecular dipolar interactions: The role of solute-solvent pair correlations in the modelling of spectral density functions. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 11, pp. 5676–5689.
20. Sussman D.M., Schweizer K.S. Theory of correlated two-particle activated glassy dynamics: General formulation and heterogeneous structural relaxation in hard sphere fluids. *J. Chem. Phys.*, 2011, vol. 134, no. 6, pp. 064516(13).
21. Gabl S., Schroder C., Braun D., Weingartner H. Pair dynamics and the intermolecular nuclear Overhauser effect (NOE) in liquids analysed by simulation and model theories: Application to ionic liquid. *J. Chem. Phys.*, 2014, vol. 140, no. 18, pp. 184503(17).
22. Moreno M., Castiglione F., Mele A., Pasqui C., Raos G. Interaction of water with the model ionic liquid [bmim][BF<sub>4</sub>]: Molecular dynamics simulations and comparison with NMR data. *J. Phys. Chem., B*, 2008, vol. 112, no. 26, pp. 7826–7836.
23. Balabaev N.K., Shaytan K.V. Kompyuternoe modelirovanie molekulyarnoy dinamiki [Computer modelling of molecular dynamics]. *Metody kompyuternogo modelirovaniya dlya issledovaniya polimerov i biopolimerov – Computer modelling methods for studying polymers and biopolymers*. V.A. Ivanov, A.L. Rabinovich, A.R. Khokhlov (eds.). Moscow, LIBROCOM Publ., 2009, pp. 35–62. (In Russian).
24. Mormann G.E., Stegaylov V.V. Stokhasticheskaya teoriya metoda klassicheskoy molekulyarnoy dinamiki [Stochastic theory of the classical molecular dynamics method]. *Matematuicheskoe modelirovanie – Mathematical Modelling*, 2012, vol. 24, no. 6, pp. 3–44. (In Russian).
25. Yeh I.-C., Hummer G. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 40, pp. 15873–15879.
26. Meier K., Laesecke A., Kabelac S. Transport coefficients of Lennard-Jones model fluid. II. Self-diffusion. *J. Chem. Phys.*, 2004, vol. 121, no. 19, pp. 9526–9535.
27. Heyes D.M., Cass M.J., Powles J.G., Evans W.A.B. Self-diffusion coefficient of the hard-sphere fluid: System-size dependence and empirical correlations. *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, no. 6, pp. 1455–1464.
28. Schnell S.K., Vlugt T.J.H., Simon J.-M., Kruger P., Bedeaux D., Kjelstrup S. Thermodynamics of small systems imbedded in reservoir: A detailed analysis of finite size effects. *Molec. Phys.*, 2012, vol. 110, no. 11–12, pp. 1069–1079.
29. Gabl S., Schroder Ch., Steinhäuser O. Computational studies of ionic liquids: Size does matter and time too. *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 137, no. 9, pp. 094501(12).
30. Pestryaev E.M. SSE-algorithm molekulyarnoy dinamiki [SSE-algorithm of molecular dynamics]. *Matematuicheskoe modelirovanie – Mathematical Modelling*, 2003, vol. 15, no. 12, pp. 118–128. Available at: [www.mathnet.ru/mm370](http://www.mathnet.ru/mm370). (In Russian).
31. Pestryaev E.M. O periodicheskikh granichnykh usloviyakh dlya tsepnoy molekuly v nereshetchnoy modeli [On periodic boundary conditions algorithm for chain molecule in off lattice model]. *Matematuicheskoe modelirovanie – Mathematical Modelling*, 2004, vol. 16, no. 2, pp. 102–110. Available at: [www.mathnet.ru/mm348](http://www.mathnet.ru/mm348). (In Russian).
32. Pestryaev E.M. Parallelnno-vektorny algoritm molekulyarnoy dinamiki [Parallel-vectorial algorithm of molecular dynamics]. *Matematuicheskoe modelirovanie – Mathematical Modelling*, 2007, vol. 19, no. 4, pp. 62–70. Available at: [www.mathnet.ru/mm948](http://www.mathnet.ru/mm948). (In Russian).
33. Pestryaev E.M. Testirovanie mnogoyadernykh graficheskikh protsessorov na algoritme molekulyarnoy dinamiki [Test of multi-nuclear graphics processors using the algorithm of molecular dynamics]. *Matematuicheskoe modelirovanie – Mathematical Modelling*, 2014 vol. 26 no. 1, pp. 69–82. Available at: <http://mi.mathnet.ru/eng/mm3439>. (In Russian).
34. Kamien R.D., Liu A.J. Why is random close packing reproducible? *Phys. Rev. Lett.*, 2007, vol. 99, no. 15, pp. 155501(4).
35. Torquato S., Stillinger F.H. Jammed hard-sphere packings: From Kepler to Bernal and beyond. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, vol. 82, no. 3, pp. 2633–2672.
36. Heuer A. Exploring the potential energy landscape of glass-forming systems: From inherent structures via metabasins to macroscopic transport.



J. Phys. Condens. Matter, 2008, vol. 20, no. 37, pp. 373101(56).

37. Roland C.M., Fragiadakis D., Coslovich D., Capaccioli S., Ngai K.L. Correlation of non-exponentiality with dynamic heterogeneity from four-point dynamic susceptibility  $X_4(t)$  and its approximation. J. Chem. Phys., 2010, vol. 133 no. 12, pp. 1244507(4).

38. Kim K., Saito S. Multiple length and time scales of dynamic heterogeneities in model glass-forming liquids: A systematic analysis of multi-point and multi-time correlations. J. Chem. Phys., 2013, vol. 138, no. 12, pp. 12A506(12).

39. Hoyt J.J., Asta M., Sadigh B. Test of the Universal Scaling Law for the Diffusion Coefficient in Liquid Melts. Phys. Rev. Lett., 2000, vol. 85, no. 3, pp. 594(4).

40. Bretonnet J.-L. Excess entropy scaling for the diffusion coefficient in expanded liquid metals. J. Chem. Phys., 2004, vol. 120, no. 11, pp. 11100(7).

41. Samanta A., Ali S.M., Swapan K.G. Universal scaling laws of diffusion: Application to liquid metals. J. Chem. Phys., 2005, vol. 123, no. 8, pp. 4505(4).

42. Tokuyama M. Universality in self-diffusion of atoms among distinctly different glass-forming liquids. J. Phys. Chem. B, 2011, vol. 115, no. 48, pp. 14030–14045.

43. Fragiadakis D., Roland C.M. On the density scaling of liquid dynamics. J. Chem. Phys., 2011, vol. 134, no. 4, pp. 044504(3).

44. Vaz R.V., Magalhaes A.L., Fernandes D.L.A., Silva C.M. Universal correlation of self-diffusion coefficients of model and real fluids based on residual entropy scaling law. Ind. Eng. Sci., 2012, vol. 79, no. 9, pp. 153–162.

45. Fomin Yu.D., Brazhkin V.V., Ryzhov V.N. Transport coefficients of soft sphere fluid at high densities. J. Exp. Theor. Phys. Lett., 2012, vol. 95, no. 5-6, pp. 349–354.

46. Dyre J.C. NVU perspective on simple liquids' universality. Phys. Rev. E, 2013, vol. 87, no. 2, pp. 022106(9).

47. Aste T., Coniglio A. Cell theory for liquid solids and glasses: From local packing configurations to global complex behaviors. Europ. Phys. Lett., 2004, vol. 67, no. 2, pp. 165–171.

48. Wouterse A., Plapp M., Philipse A.P. On the caging number of two- and three-dimensional hard spheres. J. Chem. Phys., 2005, vol. 123, no. 5, pp. 054507(9).

49. Roland C.M., Hensel-Bielowka S., Poluch M., Casalini R. Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure. Rep. Prog. Phys., 2005, vol. 68, no. 6, pp. 1405–1478.

50. Heyes D.M., Branka A.C. Self-diffusion coefficients and shear viscosity of inverse power fluids from hard- to soft-spheres. Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, vol. 10, no. 27, pp. 4036–4044.

51. Freed D.E. Temperature and pressure dependence of the diffusion coefficients and NMR relaxation times of mixtures of alkanes. J. Phys. Chem. B, 2009, vol. 113, no. 13, pp. 4293–4302.

52. Bretonnet J.L. Self-diffusion coefficient of dense fluids from the pair correlation function. J. Chem. Phys., 2002, vol. 117, no. 20, pp. 9370–9373.

53. Mittal J., Errington J.R., Truskett T.M. Relationship between self-diffusivity, packing fraction, and excess entropy in simple bulk and confined fluids. J. Phys. Chem., 2007, vol. 111, no. 34, pp. 10054–10063.

54. Das G., Gnan N., Sciortino F., Zaccarelli E. Unveiling the complex dynamics of square shoulder systems: Simulation and theory. J. Chem. Phys., 2013, vol. 138, no 13, pp. 134501(11).

## MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF THE CAGE EFFECT IN A WIDE DENSITY RANGE

© E.M. Pestryaev

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation  
450062 Bashkirian Republic, Ufa, Kosmonavtov st., 1, physics department

Using molecular dynamics simulation, we have found coefficients of translational self-diffusion and particle lifetime in the first coordination shell of its neighbours for packing factors of model systems from 0.1 to 0.8. The three-dimensional canonical ensemble of 4096 repulsing Lennard-Jones particles was taken. It has turned out that a probability density of particle lifetimes is distributed over the range of several decimal orders increasing with the packing factor of the system. The probability density has its maximum value localized near short times. The average lifetime distribution has one scale with usually intermolecular correlation time due to self-diffusion, but has another physical meaning. It is shown that the use of the coordination number as an argument for the characteristics under discussion clearly demonstrates the process of the cage effect initiation and evolution.

Key words: cage effect, coordination number, self-diffusion coefficient, first coordination shell, lifetime of molecules, molecular dynamics simulation.

## УТОЧНЕНИЕ ТАКСОНОМИЧЕСКОГО ПОЛОЖЕНИЯ БАКТЕРИИ – ПРОДУЦЕНТА ЦИКЛОДЕКСТРИНГЛЮКАНОТРАНСФЕРАЗЫ МОЛЕКУЛЯРНО- ГЕНЕТИЧЕСКИМИ И БИОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© Т.Ю. Коршунова, Е.А. Гильванова, А.И. Мелентьев, О.Н. Логинов

Проведена ревизия таксономического положения промышленно значимого штамма 6.6.3–продуцента ЦГТазы, который ранее на основании культурально-морфологических и физиолого-биохимических свойств был отнесен к роду *Bacillus*. Определение и сравнительный анализ нуклеотидной последовательности гена 16S рРНК позволяет с высокой долей вероятности утверждать, что изучаемый микроорганизм относится к роду *Paenibacillus* (98,8% сходства со штаммом *Paenibacillus amylolyticus* KT5501 и 98,1% сходства со штаммом *Paenibacillus amylolyticus* NRRL NRS-290 (T)). Для уточнения филогенетического положения штамма была построена дендрограмма, демонстрирующая возможное положение штамма 6.6.3 среди 17 представителей рода *Paenibacillus*, согласно которой ближайшим родственником для штамма 6.6.3 оказалась бактерия *Paenibacillus amylolyticus* KT5501. Определение и сравнительный анализ последовательности гена, кодирующего В-субъединицу гиразы, позволило сделать вывод только о принадлежности штамма 6.6.3 к роду *Paenibacillus*. Видовая идентификация оказалась затруднена в связи с низким уровнем сходства нуклеотидной последовательности гена *gyrB* изучаемого штамма с таковыми, представленными в GenBank. С помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии проведен анализ метиловых эфиров жирных кислот клеточной стенки. Всего было идентифицировано 25 соединений с длиной цепи от 12 до 24 атомов углерода. Доминирующей являлась антеизо-пентадекановая кислота ( $C_{ai15:0}$ ) (что характерно для всего р. *Paenibacillus*), составляющая 70,11% от суммы всех жирных кислот. Следующими по содержанию были антеизо-гептадекановая ( $C_{ai17:0}$ ) – 10,0% и гексадекановая кислота ( $C_{16:0}$ ) – 6,50%. Таким образом, результаты проведенных молекулярно-генетических, филогенетических и хемотаксономических исследований свидетельствуют о том, что исследуемый штамм 6.6.3 относится к роду *Paenibacillus*.

Ключевые слова: *Bacillus* sp. 6.6.3, ген 16S рРНК, ген *gyrB*, филогенетическое древо, жирные кислоты, род *Paenibacillus*.

В последние два десятилетия систематики прокариот претерпела кардинальные изменения благодаря успехам в развитии методов молекулярной биологии, химического анализа и компьютерного программирования. В настоящее время для идентификации конкретного микроорганизма вначале анализируют нуклеотидную последовательность гена 16S рРНК, что позволяет отнести исследуемый объект к определенной таксономической группе, построить дендрограмму и выяснить место микроорганизма на филогенетическом

древе. Иногда в качестве дополнительного критерия для уточнения таксономического статуса используют секвенирование и сравнение последовательностей, а также построение филогенетических схем не только рибосомальных, но и функциональных генов, в частности т.н. генов «домашнего хозяйства» (*gyrB*, *rpoB*, *rpoD* и др.). Однако одни только древа не могут быть использованы непосредственно для построения иерархической системы [1–2]. Современная классификация прокариот базируется на полифазном подходе –

КОРШУНОВА Татьяна Юрьевна – к.б.н., Институт биологии УНЦ РАН, e-mail: korshunovaty@mail.ru  
 ГИЛЬВАНОВА Елена Альбертовна – к.б.н., Институт биологии УНЦ РАН, e-mail: gelena@anrb.ru  
 МЕЛЕНТЬЕВ Александр Иванович – д.б.н., Институт биологии УНЦ РАН, e-mail: mlnt@anrb.ru  
 ЛОГИНОВ Олег Николаевич – д.б.н., Институт биологии УНЦ РАН, e-mail: biolab316@yandex.ru

интегрированном применении различной согласующейся информации о микроорганизмах генотипического, хемотаксономического, фенотипического, филогенетического и экологического характера [3–4].

Анализ метиловых эфиров жирных кислот с помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии является универсальным методом хемотаксономического исследования бактерий [5–7]. Жирные кислоты клеточных стенок имеют специфические особенности у представителей разных систематических групп (длина и разветвления углеродной цепи, различное положение двойных связей). Их содержание и соотношение генетически детерминированы и так же консервативны, как и ДНК, что подтверждается палеонтологическими исследованиями [8], поэтому жирные кислоты можно использовать как для уточнения классификации бактерий, так и для определения их видовой принадлежности [9–10]. На сегодняшний день состав жирных кислот клеточных стенок многих микроорганизмов изучен, доказана их родо- и видоспецифичность [11].

До 1991 г. в род *Bacillus* входило большое количество весьма несхожих видов как генотипически (процент ГЦ пар колебался от вида к виду в пределах от 32 до 69%), так и фенотипически. Сравнения нуклеотидных последовательностей гена 16S рРНК 51 вида выявило, по крайней мере, 5 филогенетических групп [12–13]. В 1992 г. из рода *Bacillus* выделили 3 ацидофильных и термофильных вида в отдельный род *Alicyclobacillus*. В 1993 г. из рода *Bacillus* выделили род *Paenibacillus* (куда вошел известный продуцент антибиотика полимиксина – *Paenibacillus polymyxa*), в 1996 г. выделили три рода – *Aneurinibacillus*, *Brevibacillus* и *Halobacillus*, в 1998 г. – *Virgibacillus*, в 2001 г. – *Filobacillus* и *Jeotgalibacillus*. Систематика рода *Bacillus*, таким образом, претерпела большие изменения в связи с разъяснением филогенетических отношений внутри семейства *Bacillaceae*. Поэтому проведение дополнительных мероприятий по уточнению таксономической принадлежности некоторых бактерий, прежде от-

несенных к роду *Bacillus* и имеющих практическую значимость, представляется вполне закономерным.

Ранее из почвы Дуванского района Республики Башкортостан был выделен штамм микроорганизмов, который по совокупности культурально-морфологических и физиолого-биохимических свойств был идентифицирован как *Bacillus* sp. 6.6.3 (ВКМ В-1793Д) [14]. Указанный штамм продуцирует на жидких средах фермент циклодекстринглюканотрансферазу (ЦГТаза, КФ 2.4.1.19), катализирующую реакции межмолекулярного трансгликозилирования, приводящие к деполимеризации крахмала и образованию циклодекстринов. Последние представляют макроциклические олигосахариды, способные образовывать комплексы включения с разнообразными органическими и неорганическими соединениями, что обуславливает широкое применение циклодекстринов в пищевой и косметической промышленности, фармацевтике, органическом синтезе, нефтедобыче и сельском хозяйстве [15–17]. Штамм *Bacillus* sp. 6.6.3 обладает высоким уровнем синтеза ЦГТазы и также продуцирует этот фермент в значительных количествах на среде с небольшим количеством белковых добавок, что позволяет экономить дорогие компоненты питательной среды [14]. *Bacillus* sp. 6.6.3 имеет серьезный биотехнологический потенциал, поэтому для практического применения этого микроорганизма очень важно установить его точную родовую и видовую принадлежность.

Цель работы – дополнительная идентификация и определение таксономического статуса штамма бактерии-продуцента ЦГТазы *Bacillus* sp. 6.6.3 путем анализа нуклеотидных последовательностей гена 16S рРНК и гена, кодирующего В-субъединицу гиразы, а также с помощью биохимических маркеров – жирных кислот клеточной стенки.

**Условия эксперимента.** Секвенирование и анализ последовательностей гена 16S рРНК и гена, кодирующего В-субъединицу гиразы. Выделение тотальной ДНК для определения нуклеотидной последовательности

гена 16S рРНК проводили по методике, описанной [18], а для определения нуклеотидной последовательности гена, кодирующего В-субъединицу гиразы, – согласно методу [19].

Аmplификацию гена 16S рРНК осуществляли с универсальными праймерами [20]. Объем амплификационной смеси составил 25 мкл и имел следующий состав: 1× буфер для *Taq*-полимеразы, 2,5 мМ MgCl<sub>2</sub>, 5 нмоль смеси dNTP, 50 нг ДНК-матрицы, 12,5 пмоль каждого праймера и 1,25 единицы *Taq*-полимеразы.

Температурно-временной профиль ПЦР был следующим: первый цикл – 95°C – 5 мин, 56°C – 1 мин, 72°C – 2 мин; последующие 28 циклов – 95°C – 1 мин, 56°C – 1 мин, 72°C – 2 мин; завершающий цикл – 72°C – 5 мин.

Для проведения полимеразной цепной реакции и дальнейшего секвенирования ПЦР-фрагментов гена, кодирующего В-субъединицу гиразы (ген *gyrB*) была использована модифицированная праймерная система [21]. Объем амплификационной смеси составил 50 мкл и имел следующий состав: 1× буфер для *Taq*-полимеразы, 2 мМ MgCl<sub>2</sub>, 12,5 нмоль каждого из dNTP, 50 нг ДНК-матрицы, 5 пмоль каждого праймера и 3 единицы *Taq*-полимеразы.

Температурно-временной профиль ПЦР был следующим: первый цикл – 94°C – 9 мин, 55°C – 1 мин, 72°C – 2 мин; последующие 30 циклов – 94°C – 1 мин, 55°C – 1 мин, 72°C – 2 мин; завершающий цикл – 72°C – 7 мин.

Анализ продуктов ПЦР проводили при помощи электрофореза в агарозном геле (для ПЦР-продуктов гена 16S рРНК – 1%, для ПЦР-продуктов гена *gyrB* – 2%) при напряженности электрического поля 6 В/см.

Выделение и очистку продуктов ПЦР проводили из легкоплавкой агарозы с применением набора реактивов Wizard PCR Preps (Promega, США), согласно рекомендациям производителя.

Секвенирование полученных ПЦР-фрагментов генов, кодирующих 16S рРНК и В-субъединицу гиразы, проводили по методу Сэнгера с соавт. [22] с помощью набора реактивов Big Dye Terminator v.3.1 (Applied

Biosystems, Inc., США) на автоматическом секвенаторе ABI PRISM 3730 (Applied Biosystems, Inc., США) согласно инструкциям производителя. Для секвенирования использовали праймеры [20–21] и чтение проводили в двух направлениях.

Поиск нуклеотидных последовательностей генов 16S рРНК и *gyrB*, гомологичных соответствующим последовательностям штамма *Bacillus* sp. 6.6.3 в базе данных GenBank проводили с помощью программного пакета BLAST (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/blast>) [23].

*Построение дендрограмм филогенетического сходства.* Множественное выравнивание нуклеотидных последовательностей референтных штаммов ближайших типовых видов рода *Paenibacillus* и изучаемого штамма проводили в программе Clustal W [24], функционирующей в программном редакторе BioEdit [25] с последующей ручной корректировкой. Эволюционные расстояния, модель филогенетического древа были построены с использованием программы Mega 5.2 [26] и реализованного в нем “bootstrap-анализа”. В качестве внешней группы использовали *Thermobacillus xylanilyticus* XE<sup>T</sup> (AJ005795).

*Анализ состава жирных кислот.* Использовали газовый хроматограф Agilent 6890N с масс-селективным детектором Agilent 5973inert (Agilent Technologies, США), который был оснащен системой автоматического ввода проб и управлялся с помощью программного обеспечения MSD Chem Station (Agilent Technologies, США), включающего в себя пакет для обработки данных Data Analysis. Вещества в хроматографических пиках идентифицировали с помощью библиотечных программ базы данных масс-спектров NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).

Пробу сухой биомассы клеток (3–5 мг), выращенных на среде TSA (панкреатический гидролизат казеина – 15,0 г, папаиновый гидролизат соевого шрота – 5,0 г, хлорид натрия – 5,0 г, агар-агар – 15,0 г, вода – 1000 мл), подвергали кислотному метанолизу (1М HCl/MeOH 400 мкл, 80°C, 45 мин). Продукты экстрагировали н-гексаном (1 × 400 мкл), высушивали 3–4 мин при 80°C. Сухой остаток дери-

ватизировали N,O-бис(триметил-силил)-трифторацетамидом (20 мкл, 80°C, 15 мин). Реакционную смесь разбавляли н-гексаном (60 мкл), раствор анализировали методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии.

Хроматографическое разделение пробы (1 мкл) осуществляли на капиллярной колонке с фазой HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), газ-носитель – водород. Температурная программа газового хроматографа: 135–320°C, скорость подъема температуры линейная – 7°C/мин. Ионизация методом электронного удара (70 эВ). Температура источника 230°C, температура квадруполя 150°C. Регистрация проводилась в режиме селективных ионов при периодическом сканировании до тридцати ионов в пяти интервалах времени.

**Результаты и обсуждение.** Размер определенной последовательности гена 16S рПНК исследуемого штамма составляет 1516 н.п. Она депонирована в GenBank под номером FN547418 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pucscore/FN547418>). Сравнительный анализ нуклеотидной последовательности с известными структурами из GenBank (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/genbank>) позволяет с высокой долей вероятности утверждать, что изучаемый микроорганизм относится к роду *Paenibacillus* (98,8% сходства со штаммом *Paenibacillus amylolyticus* KT5501 и 98,1% сходства со штаммом *Paenibacillus amylolyticus* NRRL NRS-290 (T)).

Для уточнения филогенетического положения штамма был проведен сравнительный анализ нуклеотидных последовательностей гена 16S рПНК (длиной не менее 1435 п.н.) 17 видов, относящихся к роду *Paenibacillus* и построена дендрограмма (рис.). Ближайшими родственниками для изучаемого штамма оказались *Paenibacillus amylolyticus* KT5501 (AB115960), *Paenibacillus tundrae* NRRL B-51094 (EU558284) и *Paenibacillus xylanexedens* DSM 21292 (EU558281) с гомологией генов 16S рПНК 98,8%, 98,1 и 97,9% соответственно.

Определение и сравнительный анализ последовательности гена *gyrB* исследуемо-

го штамма позволили сделать вывод только о его принадлежности к роду *Paenibacillus*. Видовая идентификация оказалась затруднена в связи с низким уровнем сходства нуклеотидной последовательности изучаемого штамма с таковыми, представленными в GenBank (около 80% сходства с нетиповыми штаммами *Paenibacillus polymixa*). Очевидно, это можно объяснить малой базой данных по нуклеотидным последовательностям гена *gyrB*. Также не удалось достоверно обозначить положение штамма на филогенетическом древе рода *Paenibacillus* на основании анализа последовательностей гена *gyrB*. Размер области гомологии оказался слишком низок для включения в дерево нуклеотидных последовательностей видов *Paenibacillus amylolyticus*, *P. tundrae*, *P. illinoisensis*, *P. xylanexedens*, *P. xylanilyticus*. Вероятно, это связано с тем, что даже в пределах одного таксона последовательности функциональных генов (в отличие от рибосомальных) могут различаться настолько сильно, что построение единой дендрограммы с произвольным набором последовательностей становится невозможным.

В табл. приведен состав жирных кислот штамма 6.6.3 и нескольких типовых штаммов видов *P. amylolyticus* [27–28] и *P. polymixa* [27; 29–30]. Выбор штаммов сравнения обусловлен тем, что именно эти виды оказались наиболее близки к исследуемому микроорганизму по результатам анализа последовательностей гена 16S рПНК и *gyrB*. Всего нами идентифицировано 25 соединений с длиной цепи от 12 до 24 атомов углерода. Доминирующей являлась антеизо-пентадекановая (C<sub>ai15:0</sub>) (что характерно для всего р. *Paenibacillus*), составляющая 70,11% от суммы всех жирных кислот. Следующими по содержанию были антеизо-гептадекановая (C<sub>ai17:0</sub>) – 10,0% и гексадекановая кислота (C<sub>16:0</sub>) – 6,50%. Для типовых штаммов вида *P. amylolyticus*, представленных в табл., более характерно превалирование содержания гексадекановой кислоты (12,8–20,1%) над содержанием антеизо-гептадекановой (2,0–11,5%), а для штаммов вида *P. polymixa* – наоборот.

Таблица

Содержание жирных кислот (%) в клеточных стенках бактерий штамма 6.6.3 и некоторых типовых штаммов *Raenibacillus amylolyticus* и *Raenibacillus polymyxa*

Кислоты	Штамм 6.6.3	<i>Raenibacillus amylolyticus</i>					<i>Raenibacillus polymyxa</i>				
		NRRL B-377 (T) [27]	NRRL NRS-290 (T) [28]	IFO 13625 (T) [28]	JCM 2507 (T) [27]	DSM 36 (T) [29]	n=5* [30]				
C <sub>12:0</sub> -C <sub>15:0</sub>	0,02/0,02/0,49/1,59	нд/нд/0,6/0,5	нд/нд/2,9/0,5	нд/нд/2,4/0,8	нд	нд	нд/нд/1,3/0,5				
C <sub>16:0</sub>	6,50	20,1	12,8	13,7	9,3	9,1	5,9				
C <sub>18:0</sub>	0,18	нд	нд	нд	нд	1,1	нд				
C <sub>20:0</sub> /C <sub>22:0</sub> /C <sub>24:0</sub>	<0,01/<0,01/<0,01	нд	нд	нд	нд	нд	нд				
C <sub>a15:0</sub>	70,11	36,9	46,2	43,0	62,9	49,9	58,2				
C <sub>a17:0</sub>	1000	11,5	2,2	2,0	16,9	16,7	9,6				
C <sub>i14:0</sub> -C <sub>i17:0</sub>	1,35/2,32/4,12/1,81	0,2/2,9/4,1/5,8	2,3/2,0/9,0/3,5	2,6/1,7/8,6/2,3	0,5/1,0/5,6/1,6	0,6/5,5/7,7/7,0	1,5/7,1/9,8/4,1				
C <sub>18:1</sub>	0,53	нд	нд	нд	нд	нд	<0,2				
C <sub>18:2</sub>	0,46	нд	нд	нд	нд	нд	нд				
C <sub>16:0alc</sub> /C <sub>18:0alc</sub>	0,02/0,01	нд	нд	нд	нд	нд	нд				

Примечание. «нд» – нет данных, \* – указаны средние данные для 5 штаммов *Raenibacillus polymyxa* (DSM 36(T), ATCC 7047, NRRL B-369, NRRL B-375 и NRRL B-478) так, как это приведено в статье [30].

Октадекановая кислота (C<sub>18:0</sub>) входит в спектр жирных кислот штамма 6.6.3 (0,18%) и одного типового штамма *P. polymyxa* DSM 36 (T) (1,1%) [29]. Короткоцепочечные насыщенные кислоты (C<sub>12:0</sub> – C<sub>15:0</sub>) у изучаемого микроорганизма обнаружены в количестве 0,02–1,59%. Для типовых штаммов *P. amylolyticus* и *P. polymyxa* сведения о наличии додекановой (C<sub>12:0</sub>) и тридекановой (C<sub>13:0</sub>) кислот отсутствуют. Данные о тетрадекановой (C<sub>14:0</sub>) и пентадекановой кислотах (C<sub>15:0</sub>) имеются для типовых штаммов *P. amylolyticus*, указанных в табл. Для пяти штаммов *P. polymyxa* [30] среднее содержание этих соединений равно 1,3% и 0,5% соответственно. Высокая чувствительность прибора позволила нам выявить следы (<0,01%) насыщенных кислот с числом атомов углерода 20, 22 и 24. Разветвленные насыщенные кислоты C<sub>i14:0</sub> – C<sub>i17:0</sub> характерны для всех сравниваемых в данном исследовании штаммов.

Ненасыщенные кислоты (C<sub>18:1</sub> и C<sub>18:2</sub>) присутствуют только у штамма исследуемой бактерии (0,53% и 0,46% соответственно). У штаммов *P. polymyxa*, указанных в статье Suominen с соавт. (2003), содержание октадеценной кислоты (C<sub>18:1</sub>) менее 0,2% [30]. Нет данных о наличии в спектре жирных кислот типовых штаммов *P. amylolyticus* и *P. polymyxa* спиртов C<sub>16:0alc</sub> и C<sub>18:0alc</sub> которые обнаружены у изучаемого микроорганизма в следовых количествах.

Таким образом, в работе была принята попытка ревизии таксономического положения промышленно значимого штамма-производителя ЦГТаза *Bacillus* sp. 6.6.3 молекулярно-генетическими и хромато-масс-спектрометрическими методами. На основании результатов секвенирования и сравнительного анализа нуклеотидных последовательностей гена 16S рРНК и гена, кодирующего В-субъединицу гиразы, а также с помощью определения спектра жирных кислот клеточной стенки бактерии установлено, что исследу-

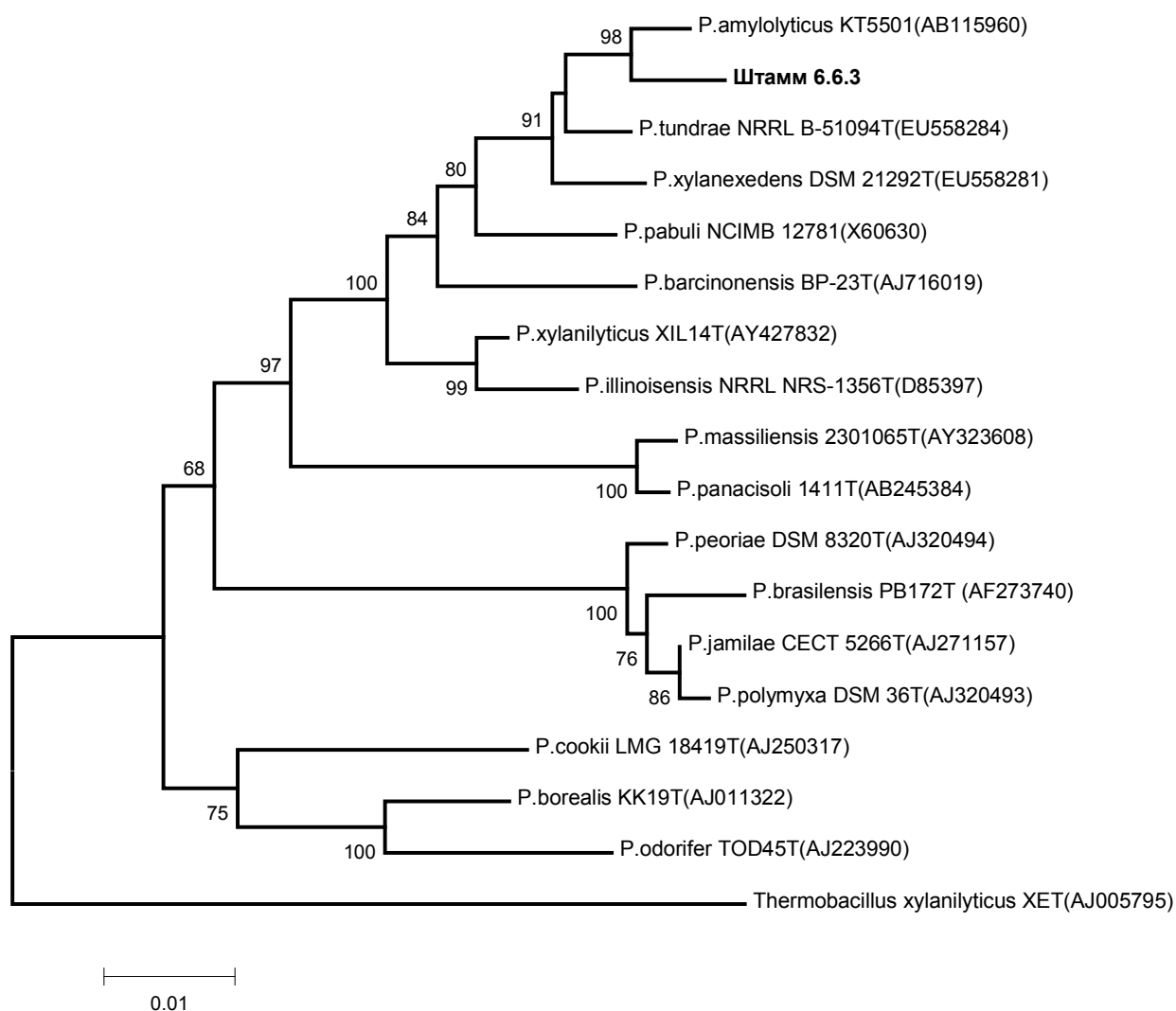


Рис. Филогенетическое дерево, построенное методом «Neighbor-joining» и демонстрирующее возможное положение штамма 6.6.3 среди представителей рода *Paenibacillus*. Масштаб соответствует 1 нуклеотидной замене на каждые 100 нуклеотидов. Цифрами показана статистическая достоверность порядка ветвления, определенная с помощью «bootstrap»-анализа (приведены значения выше 50%)

дурый штамм относится к роду *Paenibacillus*. Сделать однозначный вывод о видовой принадлежности не удалось. Выяснение этого вопроса, безусловно, послужит темой наших дальнейших исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Калакуцкий Л.В. С.Н. Виноградский и современные представления о виде бактерий // Материалы международной конференции «Экология микроорганизмов» к 150-летию С.Н. Виноградского. 2006. С. 63–65.
2. Stackebrandt E. and Swings J. Bundling the forces in systematics // *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 2005. V. 55. P. 993–994.
3. Gillis M., Vandamme P., De Vos P., Swings J., Kersters K. Polyphasic Taxonomy // *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Springer Verlag, 2001. V. 1. P. 43–48.
4. Tindall B.J., Rosselly-Mora R., Busse H.J. Notes on the characterization of prokaryote strains for taxonomic purposes // *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 2010. V. 60. P. 249–266.
5. Buyer J.S. Rapid sample processing and fast gas chromatography for identification of bacteria by fatty acid analysis // *J. Microbiol. Meth.* 2002a. V. 51. P. 209–215.
6. Buyer J.S. Rapid and sensitive FAME analysis of bacteria by cold trap injection gas chromatography // *J. Microbiol. Meth.* 2006. V. 67. P. 187–190.
7. Новиков А.А., Бескорвайный А.В., Бескорвайная Д.А. Хемотаксономические исследования липидов экстремофильных микроорганизмов // Ак-

- туальные аспекты современной микробиологии. Материалы IX конф. М.: МАКС Пресс, 2013. С. 20–21.
8. Shekhovtsova N.V., Osipov G.A., Verkhovtseva N.V., Pevzner L.A. Analysis of lipid biomarkers in rocks of Archean crystalline basement // Proceedings of SPIE. 2003. V. 4939. P. 160–168.
  9. Buyer J.S. Identification of bacteria from single colonies by fatty acid analysis // J. Microbiol. Meth. 2002b. V. 48. P. 259–265.
  10. Осипов Г.А., Федосова Н.Ф., Лядов К.В. Количественный *in situ* микробиологический анализ по липидным маркерам в биологических жидкостях с использованием метода газовой хроматографии–масс-спектрометрии // Здоровоохранение и медицинские технологии. 2007. № 5. С. 20–23.
  11. Компанцева Е.И., Имхофф Й.Ф., Тиманн Б., Пантелеева Е.Е., Акимов В.Н. Сравнительное изучение жирнокислотного состава некоторых групп несерных пурпурных бактерий // Микробиология. 2007. № 5. С. 615–626.
  12. Ash C., Farrow J.A.E., Wallbanks S., Collins M.D. Phylogenetic heterogeneity of the genus *Bacillus* revealed by comparative analysis of small-subunit-ribosomal RNA sequences // Lett. Appl. Microbiol. 1991. V. 13. P. 202–206.
  13. Ash C., Priest F.G. and Collins M.D. Molecular identification of rRNA group 3 bacilli (Ash, Farrow, Wallbanks and Collins) using a PCR probe test. Proposal for the creation of a new genus *Paenibacillus* // Antonie van Leeuwenhoek. 1993. V. 64. P. 253–260.
  14. Штамм бактерий *Bacillus* sp. – продуцент циклодекстринтрансферазы: А.С. 1738852А1. СССР. № 4827231/13, заявл. 21.05.90; опублик. 07.06.92. Бюл. № 21. 4 с.
  15. Del Valle M. Cyclodextrins and their uses: a review // Process Biochemistry. 2004. V. 39. P. 1033–1046.
  16. Li Z., Wang M., Wang F., Gu Z., Du G., Wu J., Chen J.  $\gamma$ -Cyclodextrin: a review on enzymatic production and applications // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2007. V. 77. P. 245–255.
  17. Leemhuis H., Kelly R., Dijkhuizen L. Engineering of cyclodextrin glucanotransferases and the impact for biotechnological applications // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010. V. 85. P. 823–835.
  18. Wilson K. Preparation of genomic DNA from bacteria // Current protocols in molecular biology / Ed. by K. Struhl. Wiley & Sons, N.Y., 1994. P. 2.4.1.-2.4.2.
  19. Булыгина Е.С., Кузнецов Б.Б., Марусина А.И., Турова Т.П., Кравченко И.Р., Быкова С.А., Колганова Т.В., Гальченко В.Ф. Изучение нуклеотидных последовательностей *nifH* генов у представителей метанотрофных бактерий // Микробиология. 2002. Т. 71. № 4. С. 500–508.
  20. Lane D.J. 16S/23S sequencing // Nucleic acid techniques in bacterial systematics / Ed. by E. Stackebrandt and M. Goodfellow. Wiley & Sons, Chichester, 1991. P. 115–175.
  21. Yamamoto S., Harayama S. PCR amplification and direct sequencing of *gyrB* genes with universal primers and their application to the detection and taxonomic analysis of *Pseudomonas putida* strains // Appl. Environ. Microbiol. 1995. V. 61. P. 1104–1109.
  22. Sanger F., Nicklen S., Coulson A.R. DNA sequencing with chain-terminating inhibitors // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1977. V. 74. P. 5463–5467.
  23. Camacho C., Coulouris G., Avagyan V., Ning M., Papadopoulos J., Bealer K., Madden T.L. BLAST+: architecture and applications // BMC Bioinformatics. 2009. V. 10. P. 421.
  24. Thompson J.D., Higgins D.G., Gibson T.J. CLUSTAL W: improving the sensitivity of progressive multiple sequence alignment through sequence weighting, position specific gap penalties and weight matrix choice // Nucleic Acids Res. 1994. V. 22. P. 4673–4680.
  25. Hall T. BioEdit: Biological sequence alignment editor for Win95/98/NT/2K/XP. 2007. Web site last modified on June 27, 2007. URL: <http://www.mbio.ncsu.edu/BioEdit/bioedit.html> (дата обращения: 25.08.2014).
  26. Tamura K., Peterson D., Peterson N., Nakamura L.K., Komagata K. MEGA5: Molecular Evolutionary Genetics Analysis using Maximum Likelihood, Evolutionary Distance, and Maximum Parsimony Methods. Mol. Biol. Evol. 2011. V. 28. P. 2731–2739.
  27. Shida O., Takagi H., Kadowaki K., Nakamura L.K., Komagata K. Transfer of *Bacillus aldinolyticus*, *Bacillus chondroitinus*, *Bacillus curdlanolyticus*, *Bacillus glucanolyticus*, *Bacillus kobensis* and *Bacillus thiaminolyticus* to the Genus *Paenibacillus* and Emended Description of the genus *Paenibacillus* // Int. J. Syst. Bacteriol. 1997. V. 47. P. 289–298.
  28. Shida O., Takagi H., Kadowaki K. et al. Emended Description of *Paenibacillus amylolyticus* and Description of *Paenibacillus illinosensis* sp. nov. and *Paenibacillus chibensis* sp. nov. // Int. J. Syst. Bacteriol. 1997. V. 47. P. 299–306.
  29. Yoon J.-H., Oh H.-M., Yoon B.-D., Kang K.H., Park Y.-H. *Paenibacillus kribbensis* sp. nov. and *Paenibacillus terrae* sp. nov., biofloculants for efficient harvesting of algal cells // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2003. V. 53. P. 295–301.
  30. Suominen I., Sprger C., Kämpfer P., Rainey F.A., Lounatmaa K., Salkinoja-Salonen M. *Paenibacillus stellifer* sp. nov., a cyclodextrin-producing species isolated from paperboard // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2003. V. 53. P. 1369–1374.



## References

1. Kalakutskiy L.V. S.N. Vinogradskiy i sovremennye predstavleniya o vide bakteriy [S.N. Vinogradskiy and modern concepts of the forms of bacteria]. Materialy mezhdunarodnoy konferentsii "Ekologiya mikroorganizmov" k 150-letiyu S.N. Vinogradskogo – Proceedings of the International Conference on Ecology of Microorganisms Dedicated to the 150th Anniversary of S.N. Vinogradskiy's Birthday, 2006, pp. 63-65. (In Russian).
2. Stackebrandt E., Swings J. Bundling the forces in systematics. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 2005, vol. 55, pp. 993-994.
3. Gillis M., Vandamme P., De Vos P., Swings J., Kersters K. Polyphasic taxonomy. *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. 2nd ed. New York, Springer Verlag, 2001, vol. 1, P. 43-48.
4. Tindall B.J., Rosselly-Mora R., Busse H.J. Notes on the characterization of prokaryote strains for taxonomic purposes. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 2010, vol. 60, pp. 249-266.
5. Buyer J.S. Rapid sample processing and fast gas chromatography for identification of bacteria by fatty acid analysis. *J. Microbiol. Meth.*, 2002a, vol. 51, pp. 209-215.
6. Buyer J.S. Rapid and sensitive FAME analysis of bacteria by cold trap injection gas chromatography. *J. Microbiol. Meth.*, 2006, vol. 67, pp. 187-190.
7. Novikov A.A., Beskorovaynyy A.V., Baskorovaynaya D.A. Khemotaksonomicheskie issledovaniya lipidov ekstremofilnykh mikroorganizmov [Chemotaxonomic studies of lipids in extremophiles]. Aktualnye aspekty sovremennoy mikrobiologii – Topical Issues in Modern Microbiology. Proceedings of the 9th Conference, Moscow, 2013. Moscow, MAKS Press, 2013, pp. 20-21. (In Russian).
8. Shekhovtsova N.V., Osipov G.A., Verkhovtseva N.V., Pevzner L.A. Analysis of lipid biomarkers in rocks of Archean crystalline basement. *Proceedings of SPIE*, 2003, vol. 4939, pp. 160-168.
9. Buyer J.S. Identification of bacteria from single colonies by fatty acid analysis. *J. Microbiol. Meth.*, 2002b, vol. 48, pp. 259-265.
10. Osipov G.A., Fedosova N.F., Lyadov K.V. Kolichestvennyy in situ mikrobiologicheskyy analiz po lipidnym markeram v biologicheskikh zhidkostyakh s ispolzovaniem metoda gazovoy khromatografii–mass-spektrometrii [Quantitative in situ biochemical analysis of lipid markers in biological liquids using gas chromatography and mass spectrometry]. *Zdravookhraneniye i meditsinskyye tekhnologii – Healthcare and Medical Technologies*, 2007, no. 5, pp. 20-23. (In Russian).
11. Kompantseva E.I., Imhoff J.F., Thiemann B., Panteleeva E.E., Akimov V.N. Sravnitelnoye izucheniye zhirnokislotochnogo sostava nekotorykh grupp nesernykh purpurnykh bakteriy [Comparative study of the fatty acid composition of some groups of purple nonsulfur bacteria]. *Microbiology*, 2007, no. 5, pp. 615-626. (In Russian).
12. Ash C., Farrow J.A.E., Wallbanks S., Collins M.D. Phylogenetic heterogeneity of the genus *Bacillus* revealed by comparative analysis of small-subunit-ribosomal RNA sequences. *Lett. Appl. Microbiol.*, 1991, vol. 13, pp. 202-206.
13. Ash C., Priest F.G., Collins M.D. Molecular identification of rRNA group 3 bacilli (Ash, Farrow, Wallbanks and Collins) using a PCR probe test. Proposal for the creation of a new genus *Paenibacillus*. *Antonie van Leeuwenhoek*, 1993, vol. 64, pp. 253-260.
14. Shtamm bakteriy *Bacillus* sp. – produtsent cyclodekstrintransferazy [Bacterial strain *Bacillus* sp., a producer of cyclodextrin transferase]. Certificate of authorship 1738852A1. USSR. No. 4827231/13; applied May 21 1990; published June 7 1992. *Bulletin* 21. 4 p. (In Russian).
15. Del Valle M. Cyclodextrins and their uses: A review. *Process Biochemistry*, 2004, vol. 39, pp. 1033-1046.
16. Li Z., Wang M., Wang F., Gu Z., Du G., Wu J., Chen J.  $\gamma$ -Cyclodextrin: A review on enzymatic production and applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007, vol. 77, pp. 245-255.
17. Leemhuis H., Kelly R., Dijkhuizen L. Engineering of cyclodextrin glucanotransferases and the impact for biotechnological applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2010, vol. 85, pp. 823-835.
18. Wilson K. Preparation of genomic DNA from bacteria. *Current protocols in molecular biology*. K. Struhl (ed.). New York, Wiley & Sons, 1994, pp. 2.4.1.-2.4.2.
19. Bulygina E.S., Kuznetsov B.B., Marusina A.I., Turova T.P., Kravchenko I.R., Bykova S.A., Kolganova T.V., Galchenko V.F. Izucheniye nukleotidnykh posledovatelnostey *nifH* genov u predstaviteley metanotrofnnykh bakteriy [Study of nucleotide sequences of *nifH* genes in methanotrophic bacteria]. *Microbiology*, 2002, vol. 71, no. 4, pp. 500-508. (In Russian).
20. Lane D.J. 16S/23S sequencing. *Nucleic acid techniques in bacterial systematics*. E. Stackebrandt, M. Goodfellow (eds.). Chichester, Wiley & Sons, 1991, pp. 115-175.
21. Yamamoto S., Harayama S. PCR amplification and direct sequencing of *gyrB* genes with universal primers and their application to the detection and taxonomic analysis of *Pseudomonas putida* strains. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1995, vol. 61, pp. 1104-1109.
22. Sanger F., Nicklen S., Coulson A.R. DNA sequencing with chain-terminating inhibitors. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1977, vol. 74, pp. 5463-5467.

23. Camacho C., Coulouris G., Avagyan V., Ning M., Papadopoulos J., Bealer K., Madden T.L. BLAST+: architecture and applications. BMC Bioinformatics, 2009, vol. 10, pp. 421.
24. Thompson J.D., Higgins D.G., Gibson T.J. CLUSTAL W: Improving the sensitivity of progressive multiple sequence alignment through sequence weighting, position specific gap penalties and weight matrix choice. Nucleic Acids Res., 1994, vol. 22, pp. 4673-4680.
25. Hall T. BioEdit: Biological sequence alignment editor for Win95/98/NT/2K/XP. 2007. Web site last modified on June 27, 2007. Available at: <http://www.mbio.ncsu.edu/BioEdit/bioedit.html> (accessed August 25 2014).
26. Tamura K., Peterson D., Peterson N., Stecher G., Nei M., Kumar S. MEGA5: Molecular Evolutionary Genetics Analysis using Maximum Likelihood, Evolutionary Distance, and Maximum Parsimony Methods. Mol. Biol. Evol., 2011, vol. 28, pp. 2731-2739.
27. Shida O., Takagi H., Kadowaki K., Nakamura L.K., Komagata K. Transfer of *Bacillus aldinolyticus*, *Bacillus chondroitinus*, *Bacillus curdolanolyticus*, *Bacillus glucanolyticus*, *Bacillus kobensis* and *Bacillus thiaminolyticus* to the genus *Paenibacillus* and emended description of the genus *Paenibacillus*. Int. J. Syst. Bacteriol., 1997, vol. 47, pp. 289-298.
28. Shida O., Takagi H., Kadowaki K., Nakamura L.K., Komagata K. Emended description of *Paenibacillus amylolyticus* and description of *Paenibacillus illinosensis* sp. nov. and *Paenibacillus chibensis* sp. nov. Int. J. Syst. Bacteriol., 1997, vol. 47, pp. 299-306.
29. Yoon J.-H., Oh H.-M., Yoon B.-D., Kang K.H., Park Y.-H. *Paenibacillus kribbensis* sp. nov. and *Paenibacillus terrae* sp. nov., biofloculants for efficient harvesting of algal cells. Int. J. Syst. Evol. Microbiol., 2003, vol. 53, pp. 295-301.
30. Suominen I., Sprüger C., Kämpfer P., Rainey F.A., Lounatmaa K., Salkinoja-Salonen M. *Paenibacillus stellifer* sp. nov., a cyclodextrin-producing species isolated from paperboard. Int. J. Syst. Evol. Microbiol., 2003, vol. 53, pp. 1369-1374.

  
**TAXONOMIC REVISION OF CYCLODEXTRIN GLUCANOTRANSFERASE-  
 PRODUCING BACTERIUM USING MOLECULAR GENETIC  
 AND BIOCHEMICAL METHODS**

© T.Yu. Korshunova, E.A. Gilvanova, A.I. Melentiev, O.N. Loginov

Institute of Biology, Ufa Science Centre of RAS, Ufa, Russian Federation  
 450054, Ufa, prospect Octyabrya, 69

Audit of taxonomical provision of industrially significant strain 6.6.3 – cyclodextrin glucanotransferases-producing bacterium, which has been earlier entering to genus of *Bacillus* on the basis of cultural-morphological and physiology-biochemical properties, is carried out. Definition and the comparative analysis of nucleotide sequence of a gene 16S of rRNA allows with a high share of probability to claim that the studied microorganism belongs to the genus *Paenibacillus* (98,8% of similarity to a strain of *Paenibacillus amylolyticus* KT5501 and 98,1% of similarity to a strain of *Paenibacillus amylolyticus* NRRL NRS-290 (T)). For specification of phylogenetic provision of a strain the dendrogram showing the possible provision of a strain 6.6.3 among 17 representatives of the genus *Paenibacillus* according to which, by the close relative for a strain 6.6.3 was constructed there was a bacterium of *Paenibacillus amylolyticus* KT5501. Definition and the comparative analysis of sequence of a gene of a gyrase B the studied strain, and also the phylogenetic tree constructed on the basis of this analysis allowed to draw a conclusion only on accessory of a strain 6.6.3 to the genus *Paenibacillus*. Specific identification was complicated in connection with the low level of similarity of nucleotide sequence of the studied strain with that, presented to GenBank. By means of a gas chromatography - mass spectrometry the analysis of methyl air of fatty acids of a cellular wall is carried out. In total 25 connections with length of chain from 12 to 24 atoms of carbon were identified. 12-methyltetradecanoic acid ( $C_{ai15:0}$ ) (that is characteristic for all genus of *Paenibacillus*) making 70,11% of the sum of all fatty acids was dominating. The following according to the contents were 14-methylhexadecanoic ( $C_{ai17:0}$ ) – 10,0% and hexadecanoic acid ( $C_{16:0}$ ) – 6,50%. Thus, the results which are carried out molecular and genetic, phylogenetic and the hemotaxonomic of researches testify that the studied strain 6.6.3 treats the genus *Paenibacillus*.

Key words: *Bacillus* sp. 6.6.3, gene 16S rRNA, gene gyrase B, phylogenetic tree, fatty acids, genus *Paenibacillus*.

УДК 581.1

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИТОКИНИНОВ МЕЖДУ ПОБЕГОМ И КОРНЕМ РАСТЕНИЙ ПШЕНИЦЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЗАСОЛЕНИЯ И ЕГО ЗАВИСИМОСТЬ ОТ АКТИВНОГО ТРАНСПОРТА**

© А.В. Коробова

Транспорт цитокининов из корней может играть важную сигнальную роль во взаимодействии корней и побегов растений. Известно снижение экспорта этих гормонов из корней при различных неблагоприятных воздействиях, в частности, при засолении. Изменения потока цитокининов из корней связывали, в основном, со скоростью их синтеза или распада. Целью данной работы было изучить, влияет ли активное поглощение цитокининов клетками корней на экспорт этих гормонов в побеги в условиях засоления. Для этого мы исследовали влияние протонатора карбонил цианида-м-хлорфенилгидразона (КЦХФ) на накопление экзогенных и эндогенных цитокининов в корнях и побегах растений пшеницы при введении зеатина и/или хлорида натрия в питательную среду. Как засоление, так и введение зеатина в питательный раствор повышали соотношение цитокининов в корнях и побегах. Наибольшее значение этот показатель имел при одновременно примененных указанных воздействиях. Обработка растений протонатором в отсутствие дополнительных воздействий и при введении зеатина в питательный раствор приводила к снижению соотношения цитокининов в корнях и побегах, что особенно ярко проявлялось в случае обработки зеатином растений, испытывавших действие засоления. Таким образом, показано, что задержка оттока цитокининов из корней под влиянием засоления может быть связана с их активным поглощением клетками корней.

Ключевые слова: *Triticum durum* Desf., цитокинины, засоление, карбонил-цианид-м-хлор-фенилгидразон, вторично активный транспорт.

Уже вскоре после открытия фитогормонов цитокининов была сформулирована получившая широкое распространение гипотеза о роли этих гормонов в передаче сигналов из корней в побег [1]. Современные исследования подтвердили способность корней синтезировать цитокинины [2], а измерение их концентрации в ксилемном соке выявило зависимость притока этих гормонов из корней от условий выращивания растений. Так, было показано снижение экспорта цитокининов из корней при ряде неблагоприятных воздействий: засухе [3], засолении [4] и охлаждении зоны корней [5]. Также было выявлено влияние корневых цитокининов на активность ряда ферментов [6], ветвление [7] и старение листьев [8]. Все это подтвердило важность притока этих гормонов из корней в регуляции функций побега. Изменение поступления в побег корневых цитокининов связывали, в основном, со скоростью их синтеза [6],

а также распада [9]. Вместе с тем открытие переносчиков цитокининов [10–11] позволяет предполагать, что скорость транспорта этих гормонов из корней в побег может регулироваться на уровне их трансмембранного переноса. Постулировалась роль мембранных переносчиков цитокининов в их транспорте по флоэме [11]. Что касается ксилемного транспорта, то, поскольку мертвые клетки зрелых ксилемных сосудов не содержат мембран, мембранные переносчики не могут оказывать непосредственного влияния на загрузку цитокининов в ксилему. Вместе с тем изучение транспорта цитокининов при обработке растений пшеницы экзогенными цитокининами показало, что их накопление клетками корней снижает их отток в побег [12]. Было высказано предположение, что это явление связано с активным поглощением цитокининов клетками паренхимы центрального цилиндра корня. На суспензионной культуре клеток корней

арабидопсиса была показана зависимость поглощения цитокининов от электрохимического градиента, связанного с активностью протонных помп (вторично активный транспорт [13]), и было показано ингибирование поглощения цитокининов клетками под влиянием протонофора, способного нарушать формирование этого градиента. Цель данной работы состояла в том, чтобы проверить гипотезу о зависимости распределения цитокининов между побегом и корнем при засолении от вторично активного транспорта этих гормонов.

**Материалы и методы.** Исследования проводили на проростках твердой яровой пшеницы (*Triticum durum* Desf., сорта Безенчукская 139) в лабораторных условиях. Семена проращивали в темноте в течение трех суток на водопроводной воде при 24°C на плотиках (связанные вместе полые запаянные стеклянные трубки) и затем еще три дня – на питательном растворе Хогланда-Арнона, разбавленном в 10 раз, при освещенности 400 ммоль м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>, 14-часовом световом дне и температуре 24±1°C. В питательную среду половины растений добавляли хлорид натрия до конечной концентрации 100 мМ. В возрасте 6 суток все растения переносили на свежий раствор Хогланда-Арнона. На следующий день определяли содержание гормонов в побегах и корнях растений. За час до взятия проб к половине контрольных растений (которые росли на среде без хлорида натрия) и растений, росших на фоне засоления, добавляли протонофор карбонил цианид м-хлорофенилгидразон, ингибирующий вторично активный транспорт, до конечной концентрации 10 мМ.

Для определения содержания гормонов в тканях растительный материал гомогенизировали и экстрагировали 80%-м этанолом. Спиртовой экстракт отделяли центрифугированием и упаривали до водного остатка. Цитокинины, содержащиеся в аликвоте водного остатка и питательном растворе, наносили на картридж С-18, который затем промывали 20 мл дистиллиро-

ванной воды. Цитокинины элюировали 70%-м спиртом, упаривали досуха и, растворив в минимальном количестве 80%-го спирта, наносили на силиколовую пластину для тонкослойной хроматографии (ТСХ), которую проводили в системе растворителей бутанол : аммиак : вода (6 : 1 : 2). После детекции в УФ свете положения метчиков зетина и его рибозида, содержащее зон элюировали 0,1 М фосфатно-солевым буфером (ФСБ) (рН 7.4). После удаления силикагеля путем центрифугирования, в надосадочной жидкости определяли содержание цитокининов с помощью твердофазного иммуноферментного анализа [12].

На рис. и в табл. представлены средние значения из трех биологических повторностей и их стандартные ошибки.

**Результаты и их обсуждение.** Сравнение уровня цитокининов в побегах и корнях растений пшеницы выращенных на среде, к которой был добавлен хлорид натрия, и в его отсутствие показало, что засоление снижало уровень цитокининов в побегах и повышало его в корнях (см. рис.). Таким образом, соотношение цитокининов в корнях и побегах было выше на фоне засоления (1,78 и 0,99 на засолении и без него соответственно). Эти результаты соответствуют данным литературы о накоплении цитокининов в корнях и снижении их содержания в побегах под влиянием засоления [4].

При инкубации растений на среде с экзогенным зеатином была также выявлена зависимость распределения цитокининов между побегом и корнем от того, в присутствии соли, или без нее росли растения. Так, содержание цитокининов сильнее возрастало в корнях растений, чем в побегах, и уровень накопления в побегах был ниже у растений, которые росли при засолении (см. табл.). Таким образом, так же, как и в отсутствие экзогенных цитокининов, на их фоне соотношение цитокининов в корнях и побегах было выше у растений, росших в присутствии соли (см. табл.). Эти результаты также соответствуют полученным ранее данным [14].

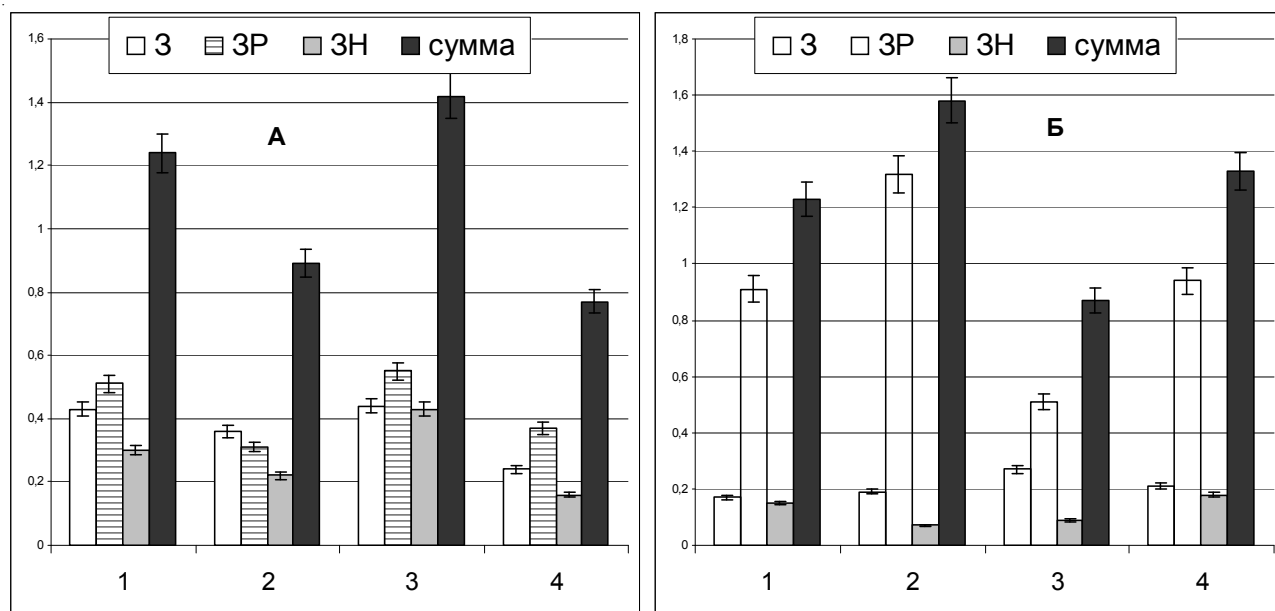


Рис. Содержание зеатина (З), зеатинрибозида (ЗР) и зеатиннуклеотида (ЗН), а также их суммарная концентрация (сумма) в побегах (А) и корнях (Б) семисуточных растений пшеницы: без дополнительных воздействий (1), выращенных на фоне засоления (2), обработанных протонофором КЦХФ (3), выращенных на фоне засоления и обработанных КЦХФ (4)

Т а б л и ц а

*Содержание цитокининов в корне, побеге и в целом растении и соотношение гормонов в корне и побеге у семисуточных растений пшеницы при засолении и введении в питательный раствор зеатина и протонофора карбонил цианид м-хлорофенилгидразона (КЦХФ)*

Вариант опыта			Содержание цитокининов, нг/орган или растение			Соотношение цитокининов в корне и побеге
			Корень	Побег	Растение	
Зеатин-	NaCl-	КЦХФ-	1,23 ± 0,07	1,24 ± 0,06	2,47 ± 0,09	0,99
		КЦХФ+	0,87 ± 0,03	1,42 ± 0,08	2,29 ± 0,09	0,61
	NaCl+	КЦХФ-	1,58 ± 0,07	0,89 ± 0,05	2,47 ± 0,09	1,78
		КЦХФ+	1,33 ± 0,06	0,77 ± 0,04	2,10 ± 0,07	1,73
Зеатин+	NaCl-	КЦХФ-	17,86 ± 1,56	2,99 ± 0,18	20,85 ± 1,57	5,97
		КЦХФ+	4,57 ± 0,29	1,14 ± 0,05	5,71 ± 0,29	4,01
	NaCl+	КЦХФ-	36,81 ± 2,71	1,39 ± 0,06	38,20 ± 2,71	26,48
		КЦХФ+	7,70 ± 0,55	1,37 ± 0,07	9,07 ± 0,55	5,62

Ранее высказывалось предположение о том, что задержка экзогенных цитокининов в корнях обработанных ими растений может быть связана с активностью переносчиков, способных транспортировать цитокинины внутрь клеток и тем самым снижать уровень их загрузки по апопласту в ксилему [12; 15]. Для того чтобы проверить это предположение, мы обработали растения протонофором (карбонилцианид-м-хлоргидразон), нарушающим формирование градиента водорода и тем самым подавляющим вторично активный

трансмембранный перенос [13]. Обработка растений протонофором снижала уровень накопления цитокининов в корнях как у контрольных растений (без обработки цитокинином и засоления), так и на фоне дополнительных воздействий (см. табл.). В отсутствие засоления и экзогенного цитокинина ингибирование вторично активного трансмембранного транспорта цитокининов снижало их уровень в корнях, но не в побегах, что приводило к увеличению более чем в полтора раза относительного (по сравнению с корнями)

содержания цитокининов в побегах (см. табл.). Эти результаты соответствуют предположению о том, что приток цитокининов из корней в побег ограничивается их активным поглощением клетками корней.

Под воздействием протонофора снижался общий уровень накопления цитокининов в растениях, обработанных экзогенным цитокинином (см. табл.), что легко объяснить ингибированием поглощения цитокининов клетками корней. При этом уровень снижения был сильнее выражен в корнях, где содержание цитокининов под влиянием КЦХФ снизилось в 4–5 раз, чем в побегах, в которых содержание цитокининов уменьшилось лишь в 2,5 раза в отсутствие засоления и не изменилось в присутствии хлорида натрия. В результате относительное (по сравнению с корнями) содержание цитокининов в побегах возросло под влиянием ингибирования трансмембранного переноса цитокининов. Эти результаты также подтверждают наше предположение о том, что накопление цитокининов в корнях связано с их активным поглощением клетками корней, приводящему к ограничению оттока цитокининов в побег. Важно то, что на фоне обработки растений зеатином снижение уровня цитокининов в побегах под влиянием протонофора происходило в 2,5 раз в отсутствие засоления и не регистрировалось при наличии хлорида натрия в среде. В результате у обработанных экзогенным цитокинином растений под влиянием ингибирования трансмембранного переноса цитокининов уменьшились различия по соотношению содержания цитокининов корень/побег между растениями, которые росли в присутствии соли и без нее. Эти результаты также соответствуют нашему предположению о том, что задержка оттока цитокининов из корней под влиянием засоления связана с их активным поглощением клетками корней.

Вместе с тем не все полученные нами результаты соответствуют предположению о зависимости распределения цитокининов между побегом и корнем от активного трансмембранного переноса. Так, на фоне засоления влияние протонофора на уровень цито-

кининов в побегах растений, не обработанных экзогенным зеатином, было нестабильным, что нашло отражение в высоком уровне стандартного отклонения средней величины (см. табл.). Эти результаты свидетельствуют о том, что распределение цитокининов между побегом и корнем зависит также от других факторов. Дальнейшие исследования должны быть направлены на выявление этого фактора, а подходом к решению этой задачи может быть сравнительное изучение влияния ингибирования активного трансмембранного переноса цитокининов на распределения цитокининов между клетками растений, выращенных на фоне засоления и без него.

**Выводы.** Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют о значительной роли вторично активного трансмембранного переноса в регуляции оттока цитокининов из корней в побеги растений пшеницы. На примере растений, обработанных экзогенным цитокинином зеатином, показано, что задержка оттока цитокининов из корней под влиянием засоления связана с их активным поглощением клетками корней. Вместе с тем в случае эндогенных цитокининов эта зависимость стабильно проявлялась лишь в отсутствие засоления, что указывает на зависимость распределения цитокининов от дополнительных факторов.

*Автор выражает искреннюю благодарность доктору биологических наук, профессору Веселову Станиславу Юрьевичу и доктору биологических наук, профессору Кудояровой Гюзель Радомесовне за неоценимую помощь в обсуждении результатов.*

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-04-00666.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулаева О.Н. Влияние корней на обмен веществ листьев в связи с проблемой действия на лист кинетина // Физиология растений. 1962. Т. 9. С. 229–239.
2. Miyawaki K., Matsumoto-Kitano M., Kakimoto T. Expression of cytokinin biosynthetic isopentenyl-

transferase genes in Arabidopsis: tissue specificity and regulation by auxin, cytokinin, and nitrate // Plant J. 2004. V. 37. P. 128–138.

3. Davies W.J., Kudoyarova G., Hartung W. Long-distance ABA signaling and its relation to other signaling pathways in the detection of soil drying and the mediation of the plant's response to drought // J. Plant Growth Regul. 2005. V. 24. P. 285–295.

4. Albacete A., Ghanem M.E., Martínez-Andujar C., Acosta M., Sanchez-Bravo J., Martínez V., Lutts S., Dodd I.C., Perez-Alfocea F. Hormonal changes in relation to biomass partitioning and shoot growth impairment in salinised tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plants // J. Exp. Bot. 2008. V. 59. P. 4119–4131.

5. Веселова С.В., Фархутдинов Р.Г., Веселов Д.С., Кудоярова Г.Р. Роль цитокининов в регуляции устьичной проводимости проростков пшеницы при быстром локальном изменении температуры // Физиология растений. 2006. Т. 53. № 6. С. 857–862.

6. Sakakibara H. Nitrate-specific and cytokinin-mediated nitrogen signaling pathways in plants // J. Plant Res. 2003. V. 116. I. 3. 253–257.

7. Leyser O. The control of shoot branching: an example of plant information processing // Plant Cell Environ. 2009. V. 32. P. 694–703.

8. Ghanem M.E., Albacete A., Smigocki A.C., Frebort I., Pospíšilova H., Martínez-Andujar C., Acosta M., Sanchez-Bravo J., Lutts S., Dodd I.A., Perez-Alfocea F. Root-synthesized cytokinins improve shoot growth and fruit yield in salinized tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plants // J. Exp. Bot. 2011. V. 62. P. 125–140.

9. Brugiere N., Jiao S., Hantke S., Zinselmeier C., Roessler J.A., Niu X., Jones R.J., Habben J.E. Cytokinin oxidase gene expression in maize is localized to the vasculature, and is induced by cytokinins, abscisic acid, and abiotic stress // Plant Physiol. 2003. V. 132. P. 1228–1240.

10. Burkle L., Cedzich A., Dopke C., Stransky H., Okumoto S., Gillissen B., Kuhn C., Frommer W.B. Transport of cytokinins mediated by purine transporters of the PUP family expressed in phloem, hydathodes, and pollen of Arabidopsis // Plant J. 2003. V. 34. P. 13–26.

11. Hirose N., Makita N., Yamaya T., Sakakibara H. Functional characterization and expression analysis of a gene, *OsENT2*, encoding an equilibrative nucleoside transporter in rice suggest a function in cytokinin transport // Plant Physiol. 2005. V. 138. P. 196–206.

12. Коробова А.В., Васинская А.Н., Ахиярова Г.Р., Веселов С.Ю., Кудоярова Г.Р., Hartung W. Зависимость распределения цитокининов в растениях от скорости транспирации // Физиология растений. 2013. Т. 60. С. 184–191.

13. Cedzich A., Stransky H., Schulz B., Frommer W.B. Characterization of cytokinin and adenine

transport in arabidopsis cell cultures // Plant Physiol. 2008. V. 148. P. 1857–1867.

14. Архипова Т.Н., Тимергалина Л.Н., Шарипова Г.В., Кудоярова Г.Р. Влияние обработки растений пшеницы зеатином и зеатинрибозидом на распределение цитокининов между побегом и корнем в зависимости от засоления // Агрехимия. 2011. № 8. С. 34–39.

15. Ахиярова Г.Р., Архипова Т.Н. Накопление экзогенного зеатина в клетках корней растений пшеницы и его значение в регуляции транспорта цитокининов // Цитология. 2010. Т. 52. № 12. С. 1024–1030.

## References

1. Kulaeva O.N. Vliyanie korney na obmen veshchestv listyev v svyazi s problemoy deystviya na list kinetina [The effect of roots on leaf metabolism in relation to the action of kinetin on leaves]. Fiziologiya rasteniy – Plant Physiology, 1962, vol. 9, pp. 229–239. (In Russian).

2. Miyawaki K., Matsumoto-Kitano M., Kakimoto T. Expression of cytokinin biosynthetic isopentenyl-transferase genes in Arabidopsis: Tissue specificity and regulation by auxin, cytokinin, and nitrate. Plant J., 2004, vol. 37, pp. 128–138.

3. Davies W.J., Kudoyarova G., Hartung W. Long-distance ABA signaling and its relation to other signaling pathways in the detection of soil drying and the mediation of the plant's response to drought. J. Plant Growth Regul., 2005, vol. 24, pp. 285–295.

4. Albacete A., Ghanem M.E., Martínez-Andujar C., Acosta M., Sanchez-Bravo J., Martínez V., Lutts S., Dodd I.C., Perez-Alfocea F. Hormonal changes in relation to biomass partitioning and shoot growth impairment in salinised tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plants. J. Exp. Bot., 2008, vol. 59, pp. 4119–4131.

5. Veselova S.V., Farkhutdinov R.G., Veselov D.S., Kudoyarova G.R. Rol tsitokininov v regulyatsii ustichnoy provodimosti prorostkov pshenitsy pri bystrom lokalnom izmenenii temperatury [Role of cytokinins in the regulation of stomatal conductance of wheat seedlings under conditions of rapidly changing local temperature]. Fiziologiya rasteniy – Plant Physiology, 2006, vol. 53, no. 6, pp. 857–862. (In Russian).

6. Sakakibara H. Nitrate-specific and cytokinin-mediated nitrogen signaling pathways in plants. J. Plant Res., 2003, vol. 116, pp. 253–257.

7. Leyser O. The control of shoot branching: An example of plant information processing, Plant Cell Environ., 2009, vol. 32, pp. 694–703.

8. Ghanem M.E., Albacete A., Smigocki A.C., Frebort I., Pospíšilova H., Martínez-Andujar C., Acosta M., Sanchez-Bravo J., Lutts S., Dodd I.A., Perez-Alfocea F. Root-synthesized cytokinins improve shoot

growth and fruit yield in salinised tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plants. J. Exp. Bot., 2011, vol. 62, pp. 125-140.

9. Brugiére N., Jiao S., Hantke S., Zinselmeier C., Roessler J.A., Niu X., Jones R.J., Habben J.E. Cytokinin oxidase gene expression in maize is localized to the vasculature, and is induced by cytokinins, abscisic acid, and abiotic stress. Plant Physiol., 2003, vol. 132, pp. 1228-240.

10. Burkle L., Cedzich A., Dopke C., Stransky H., Okumoto S., Gillissen B., Kuhn C., Frommer W.B. Transport of cytokinins mediated by purine transporters of the PUP family expressed in phloem, hydathodes, and pollen of Arabidopsis. Plant J., 2003, vol. 34, pp. 13-26.

11. Hirose N., Makita N., Yamaya T., Sakakibara H. Functional characterization and expression analysis of a gene, *OsENT2*, encoding an equilibrative nucleoside transporter in rice suggest a function in cytokinin transport. Plant Physiol., 2005, vol. 138, pp. 196-206.

12. Korobova A.V., Vasinskaya A.N., Akhiyarova G.R., Veselov S.Yu., Kudoyarova G.R., Hartung W. Zavisimost raspredeleniya tsitokininov v rasteniyakh ot skorosti traspiratsii [Dependence of cytokinin

distribution in plants on transpiration rate]. Fiziologiya rasteniy – Plant Physiology, 2013, vol. 60, pp. 184-191. (In Russian).

13. Cedzich A., Stransky H., Schulz B., Frommer W.B. Characterization of cytokinin and adenine transport in Arabidopsis cell cultures. Plant Physiol., 2008, vol. 148, pp. 1857-1867.

14. Arkhipova T.N., Timergalina L.N., Sharipova G.V., Kudoyarova G.R. Vliyanie obrabotki rasteniy pshenitsy zeatinom i zeatinribozidom na raspredelenie tsitokininov mezhdru pobegom i kornem v zavisimosti ot zasoleniya [The effect of wheat plant treatment with zeatin and zeatin riboside on cytokinin distribution between shoots and roots depending on soil salination]. Agricultural chemistry, 2011, no. 8, pp. 34-39. (In Russian).

15. Akhiyarova G.R., Arkhipova T.B. Nacoplenie ekzogennogo zeatina v kletkakh korney rasteniy pshenitsy i ego znachenie v regulatsii transporta tsitokininov [Exogenous zeatin accumulation in wheat root cells shows its role in regulation of cytokinin transport]. Tsitologiya – Cytology, 2010. vol. 52, no. 12, pp. 1024-1030. (In Russian).

## CYTOKININ DISTRIBUTION BETWEEN ROOT AND SHOOT OF WHEAT PLANT UNDER SALINITY AND ITS DEPENDENCE ON ACTIVE CYTOKININ UPTAKE

© A.V. Korobova

Institute of Biology Ufa research centre Russian academy of sciences, Ufa, Russian Federation  
450054, Ufa, Prospect Oktyabrya, 69

Cytokinin delivery from roots may serve as a long-distance signal important for root-to-shoot communication. As is known, a decrease in cytokinin export from roots may result from a number of challenges, in particular under salinity. Changes in the flow of cytokinins have been attributed mainly to the rate of their synthesis or breakdown in roots. The aim of this research was to test whether the active uptake of cytokinins by root cells may influence their export from roots to shoots under salinity. For this purpose, we studied the effect of protonophore carbonyl cyanide m-chlorophenyl hydrazone (CCCP) on accumulation of exogenous and endogenous cytokinins in roots and shoots of wheat plants (*Triticum durum* Desf.) treated with zeatin and/or sodium chloride. Both sodium chloride and zeatin increased the cytokinin root/shoot ratio. The highest value of this ratio was registered in the case of both treatments applied simultaneously. Protonophore itself and in combination with exogenous zeatin caused a decrease in the cytokinin root/shoot ratio which was the most significant in plants treated with both zeatin and salinity. Consequently, the delay in the export of cytokinins from roots under salinity could be a result of their active uptake by root cells.

Key words *Triticum durum* Desf., cytokinins, salt stress, carbonyl cyanide-m-chlorophenyl hydrazone, secondary active transport.



УДК 635.713

## СОРТОВЫЕ ШАЛФЕИ В УФИМСКОМ БОТАНИЧЕСКОМ САДУ

© И.Е. Анищенко, О.Ю. Жигунов, Д.Е. Даньшина

Представлены результаты изучения некоторых биологических особенностей двух сортов *Salvia officinalis* L. (шалфей лекарственный) – ‘Tricolor’, ‘Icterina’ и двух сортов *S. nemorosa* L. (шалфей дубравный) – ‘Mainacht’, ‘Rosakonigin’.

Культура шалфея пока имеет небольшое распространение в садах и парках в регионе Южного Урала, но интерес к ней за последнее время очень возрос. В этой связи актуальна проблема изучения данной культуры, которая может быть решена методом интродукции. Слабая изученность биологии некоторых представителей рода *Salvia* в условиях культуры послужили основанием для проведения данных исследований.

Изучение фенологических наблюдений за сезонным ритмом развития и биологических особенностей сортовых шалфеев проводилось в течение 12 лет в условиях культуры в Ботаническом саду-институте г. Уфы. Исследованные таксоны шалфея произрастают на экспозиционном участке пряноароматических растений. Коллекция этой группы растений насчитывает около 80 таксонов, среди которых 4 таксона шалфеев.

По результатам работы отмечено, что изученные сорта шалфея дубравного проходят все стадии сезонного развития в условиях Южного Урала. Сорта шалфея лекарственного в открытом грунте в нашем регионе не могут культивироваться как многолетники, так как вымерзают и сохраняются в зимний период в условиях обогреваемых теплиц. Изученные сорта шалфея лекарственного и дубравного отличаются высокой декоративностью. Интродуценты могут быть рекомендованы в качестве пряноароматического сырья в медицине, кулинарии, к использованию в фитодизайне

Ключевые слова: *Salvia*, сорт, пряноароматические растения, биологические особенности, агротехника.

К группе пряноароматических растений, которые имеют широкое применение в различных отраслях промышленности (косметической, парфюмерной, пищевой, фармацевтической), относят род Шалфей (*Salvia* L.) семейства Яснотковых (*Lamiaceae* Lindl.).

Семейство Яснотковых насчитывает 210 родов и около 3 500 ценных пряноароматических, лекарственных, декоративных и технических растений. Для представителей семейства характерно наличие во всех частях растений эфирных масел или смолообразных веществ, кумаринов, флавоноидов, реже – сапонинов, чем обусловлено их важное практическое значение. Шалфей является самым многочисленным родом семейства и насчитывает более 500 видов, распространенных во всех частях Старого и Нового Света [1–2].

Шалфеи – однолетние и многолетние травянистые и полукустарниковые растения до 180 см высотой с одревесневающими прямыми, разветвленными стеблями. Корень стержневой, деревянистый. Листья супротивные, черешковые, яйцевидно-продолговатые или продолговато-эллиптические. Цветки неправильные, образуют ложные мутовки. Чашечка колокольчатая, трубчатоклокольчатая, коническая или трубчатая, снаружи волосистая. Венчик двугубый, сине-фиолетовый, лиловый, розовый, верхняя губа шлемовидная, серповидная или прямая, средняя лопасть нижней губы значительно крупнее боковых, очень редко равна боковым. Плод – коробочка с яйцевидными, округлыми или почти трехгранными орешками [3].

АНИЩЕНКО Ирина Евгеньевна – к.б.н., Ботанический сад-институт УНЦ РАН, e-mail: Irina6106@mail.ru  
ЖИГУНОВ Олег Юрьевич – к.б.н., Ботанический сад-институт УНЦ РАН, e-mail: zhigunov2007@yandex.ru  
ДАНЬШИНА Джамиля Евдатовна, Ботанический сад-институт УНЦ РАН, e-mail:

Шалфей – ценные эфиромасличные растения. В листьях содержится эфирное масло (0,5–2,8%), в состав которого входят пинен, цинеол, туйон, сальвен, борнеол, камфара, цедрен. Кроме того, в листьях найдены алкалоиды, флавоноиды, дубильные вещества, урсоловая, олеаноловая и карнозоявая кислоты. Из семян выделено жирное масло, содержащее глицерин линолевой кислоты.

Листья шалфея обладают дезинфицирующим, вяжущим, кровоостанавливающим, противовоспалительным, мягчительным действием. Применяют при воспалительных процессах полости рта и глотки, верхних дыхательных путей в виде полосканий. Настои и отвары растения широко используются для приготовления лечебных ванн и в качестве примочек, влажных повязок при различных кожных заболеваниях, гноящихся ранах. Настой шалфея очищает желудок, освобождает горло от мокроты. Настой усиливает деятельность желез внутренней секреции. Применяется шалфей при гипертонии, атеросклерозе.

Листья шалфея обладают сильным остропряным запахом и пряным горьким вкусом, благодаря этому применяется в рыбной, консервной и пищевых концентратной промышленности. Шалфей входит в список ингредиентов для ароматизации вин, бальзамов и безалкогольных напитков. Растение популярно в кулинарии стран Южной Европы и США, его используют как приправу к салатам, соусам, супам, бульонам, овощным, мясным, рыбным и яичным блюдам. Шалфей является ценным медоносом [4–5].

Культура шалфея пока имеет небольшое распространение в садах и парках в регионе Южного Урала, но интерес к ней за последнее время очень возрос. В этой связи актуальна проблема изучения данной культуры, которая может быть решена методом интродукции. Слабая изученность биологии некоторых представителей рода *Salvia* в условиях культуры послужили основанием для проведения данных исследований.

#### **Материал и методы исследований.**

Материалом для настоящей работы послужи-

ли два сорта *S. officinalis* L. (шалфей лекарственный) – ‘Tricolor’, ‘Icterina’ и два сорта *S. nemorosa* L. (шалфей дубравный) – ‘Mainacht’, ‘Rosakonigin’. Посадочный материал растений шалфеев получен нами в виде семян и живых растений в разные годы из различных ботанических садов России и стран зарубежья.

Изучение фенологии и биологических особенностей сортов шалфеев проводилось в период 2002–2013 гг. в Ботаническом саду-институте г. Уфы на экспозиционном участке пряноароматических растений, который насчитывает около 80 таксонов.

Основные климатические характеристики г. Уфы, где проводились исследования: среднегодовая температура воздуха равна +2,6°C, среднемесячная температура воздуха зимних месяцев колеблется в пределах от –12°C до –16,6°C, абсолютный минимум был отмечен в –42°C. Среднемесячная температура воздуха летних месяцев колеблется от +17,1°C до +19,4°C, абсолютный максимум достигает до +37°C, среднемесячное количество осадков в летние месяцы колеблется в пределах от 54 до 69 мм, среднегодовое количество осадков равно 580 мм, безморозный период продолжается в среднем 144 дня. Почвы г. Уфы в основном по типу почв относятся к серым лесным и темно-серым лесным [6–7].

При изучении фенологии (сезонного ритма развития) проводили наблюдения за сроками наступления основных фаз развития растений по стандартным методикам [8]. При описании морфометрических параметров растений использовалась терминология, предложенная в атласах по описательной фенологии [9–10]. Измерение проводили на 10 модельных растениях каждого таксона. Статистическая обработка морфометрических данных проведена по общепринятой методике в MS EXCEL 2003 с использованием стандартных показателей [11].

**Результаты и их обсуждение.** Прохождение фенологических фаз того или иного вида зависит во многом от ритмики сезонного развития, возможности изменения фе-

норитма в новых условиях существования. Феноритмы подчинены климатическому ритму и колеблются в зависимости от температурных показателей конкретного года. Не цветущие и не плодоносящие растения не могут быть перспективными для культивирования в данных агроклиматических условиях [12].

В условиях Ботанического сада-института г. Уфы сорта шалфея дубравного ‘Mainacht’ и ‘Rosakonigin’ – сравнительно холодостойкие растения и проходят полный цикл сезонного развития. Сорта шалфея лекарственного ‘Tricolor’, ‘Icterina’ сложно культивировать как

многолетние растения, поскольку они не морозостойки, как другие представители этого рода. Взрослые экземпляры растений данных сортов зимуют в открытом грунте, если их утеплить. В культуре Ботанического сада г. Уфы изученные сорта шалфея лекарственного страдают и погибают от морозов в условиях открытого грунта и сохраняются в обогреваемой теплице.

Результаты некоторых морфометрических параметров сортов шалфея дубравного представлены в табл. 1, а сортов шалфея лекарственного – в табл. 2.

Таблица 1

Некоторые морфометрические параметры сортов *Salvia nemorosa*

Параметры	‘Mainacht’			‘Rosakonigin’		
	М	Диапазон	C <sub>v</sub> , %	М	Диапазон	C <sub>v</sub> , %
Высота растения, см	68,1±1,52	62,3–78,3	7,1	74,0±1,0	68–78,5	4,4
Кол-во генеративных побегов, шт.	43,9±2,21	32–52	15,7	13,7±0,61	12–17	12,9
Длина соцветия, см	33,2±1,30	26,3–39	12,4	20,8±0,53	17,5–22,5	7,4
Толщина генеративного побега, см	0,6±0,02	0,5–0,7	12,9	0,4±0,02	0,3–0,5	13,2
Длина листа, см	9,8±0,45	7,8–12	14,6	8,9±0,33	7,6–11	11,7
Ширина листа, см	0,7±0,02	0,6–0,7	7,8	1,3±0,13	0,8–1,9	30,9
Кол-во листьев на 1 генеративном побеге	28,2±1,44	18–32	16,2	42,0±0,89	38–46	6,7
Кол-во соцветий на 1 генеративном побеге, шт.	12,8±0,63	10–17	15,5	7,5±0,34	6–9	14,4
Кол-во цветков в мутовке, шт.	137,6±4,45	108–160	10,2	168±4,38	114–192	8,2
Кол-во мугочков, шт.	21,1±0,87	17–25	13,1	28,0±0,73	24–32	8,2
Длина цветка, см	1,3±0,30	1,2–1,4	6,5	1,3±0,31	1,1–1,4	6,5
Кол-во цветков в 1 соцветии, шт.	41,6±1,07	38–48	8,5	90,2±1,13	84–96	4,1

Примечание. М – среднее значение показателя; C<sub>v</sub> – коэффициент вариации.

Таблица 2

Некоторые морфометрические параметры сортов *Salvia officinalis*

Параметры	‘Tricolor’			‘Icterina’		
	М	Диапазон	C <sub>v</sub> , %	М	Диапазон	C <sub>v</sub> , %
Высота растения, см	40,6±1,08	37,5–43,3	5,9	39,7±1,23	35,7–42,5	6,9
Кол-во вегетативных побегов, шт.	12,2±1,07	9–15	19,5	14,2±0,97	12–17	15,3
Толщина побега, см	0,5±0,02	0,5–0,6	9,9	0,5±0,04	0,4–0,6	20,3
Длина листа, см	8,8±0,56	8,3–11,8	16,8	10,2±0,61	9,5–12,4	15,6
Ширина листа, см	1,6±0,04	1,5–1,7	5,7	1,6±0,07	1,5–1,8	9,2
Кол-во листьев на 1 вегетативном побеге	50,5±1,30	46–55	6,4	56,1±1,20	51–59	5,1

Примечание. М – среднее значение показателя; C<sub>v</sub> – коэффициент вариации.

Характеристика изученных таксонов следующая:

*Salvia officinalis* – многолетний полукустарник, родиной является Малая Азия, откуда он распространился по Балканскому полуострову и странам Средиземноморья. В настоящее время шалфей лекарственный возделывают в Европе, Канаде, США, Сирии, Индии, на Мадагаскаре и Шри-Ланке. Самые крупные плантации данного вида в Югославии и на юге Франции. Культивируют на Северном Кавказе, в Крыму, Молдавии.

Сорта ‘Tricolor’ и ‘Icterina’ в коллекции Ботанического сада г. Уфы возделываются в открытом грунте только в течение вегетационного периода (май–сентябрь), и с наступлением первых заморозков растения переносятся в теплицу. В условиях открытого грунта на Южном Урале данные сорта не цветут, очень редко наблюдается появление единичных цветков в условиях теплицы.

Высота растений сорта ‘Tricolor’ составляет 37,5–43,3 см, толщина побега – 0,5–0,6 см. Листья кремово-зеленых тонов с фиолетово-розовыми оттенками. Количество листьев на 1 побеге – 46–55 шт., длина листа 8,3–11,8 см, ширина листа – 1,5–1,7 см. Растения сорта ‘Icterina’ высотой 35,7–42,5 см, толщина побегов – от 0,4 до 0,6 см. Листья этого растения окрашены в нежно-лимонный, золотистый и ярко-зеленый цвета. Количество листьев на 1 побеге – 51–59 шт., длина листа 9,5–12,4 см, ширина листа – 1,5–1,8 см.

*S. nemorosa* – травянистый коротко-корневищный многолетник, широко распространен в Средней Европе, на западе европейской части России и в предгорьях Крыма. Произрастает по степям, степным склонам, на суходольных лугах, по опушкам.

Сорт ‘Mainacht’ – в коллекции Ботанического сада г. Уфы весеннее отрастание побегов сорта отмечено в среднем в третьей декаде апреля–первой декаде мая. Фаза бутонизации приходится на 20–22 мая. Цветение начинается в первой декаде июня (1–3 июня) и продолжается до 23–25 июня. Для него характерно повторное цветение, если срезать цветоносы после первой волны цветения. В этом

случае массовое цветение достигается в конце июля и продолжается до конца августа. Сорт ранний, куст плотный, компактный. Растения достигают 62,3–78,3 см высотой. Количество генеративных побегов составляет 32–52 шт. на 1 растение. Количество соцветий на 1 генеративном побеге – 10–17 шт., количество цветков в 1 соцветии – 38–48 шт. Цветки темные, фиолетово-синие.

‘Rosakonigin’: побеги весной отрастают также как и у сорта ‘Mainacht’ – в третьей декаде апреля–первой декаде мая. В фазу бутонизации вступает 25–27 мая, период начала цветения отмечен 7–8 июня. Цветение продолжительное, составляет более 40 дней и заканчивается во второй–третьей декаде июля. Форма куста более рыхлая, чем у сорта ‘Mainacht’. Растение высокорослое – 68–78,5 см высотой. Количество генеративных побегов незначительное, и составляет 12–17 шт. на 1 растение. Количество соцветий на 1 генеративном побеге – 6–9 шт., количество цветков в 1 соцветии – 84–96 шт. Цветки яркие, розовые.

Из табл. 1 и 2 очевидно, что среди изученных таксонов сорта шалфея дубравного являются более высокорослыми (62,3–78,5 см). Наибольшее количество побегов образует сорт ‘Mainacht’ (32–52 шт.). Наибольшее количество листьев на побегах отмечено у сортов шалфея лекарственного – до 59 шт. Все морфометрические показатели изученных шалфеев имеют нормальную степень варьирования (от 4,1 до 30,9%).

Изученные сорта шалфея лекарственного и дубравного отличаются высокой декоративностью. Растения являются как красивоцветущими, так и декоративно-лиственными. Сорта шалфея дубравного ‘Mainacht’ и ‘Rosakonigin’ привлекают внимание своими яркими и многочисленными сине-фиолетовыми или розовыми соцветиями и гофрированными листьями. Благодаря обильному и продолжительному цветению, они находят широкое применение в фитодизайне в групповых и одиночных посадках. Сорта шалфея лекарственного ‘Tricolor’ и ‘Icterina’ характеризуются пестролистными листьями. Благо-

даря пестролистной окраске листьев эти сорта могут создавать в цветниках яркие акцентные пятна и выступать как фоновые растения для других красивоцветущих растений.

Агротехника этой группы пряноароматических растений несложная. Шалфеи желательно высаживать на солнечных местах. К почвам культура не требовательна, хорошо растет на сухих, эродированных, известковых почвах. Участки с высоким уровнем грунтовых вод не пригодны для культивирования данной культуры. Перезимовавшие растения до начала весеннего отрастания омолаживают, срезая прошлогодние побеги. Это повышает кустистость и облиственность растений. Хорошо размножается как вегетативным способом – делением куста, зеленым черенкованием в июне–июле в чистом речном песке в условиях туманной установки, так и семенным – при подзимнем и ранневесеннем посеве. Сорта шалфея дубравного дают хороший самосев. Для сортов шалфея лекарственного необходимо в зимнее время укрытие в теплицах или в комнатных условиях.

Таким образом, следует отметить, что сорта шалфея дубравного проходят все стадии сезонного развития в условиях Южного Урала, сорта шалфея лекарственного в открытом грунте не могут культивироваться как многолетники, так как вымерзают и сохраняются в зимний период в условиях обогреваемых теплиц. Изученные интродуценты могут быть рекомендованы в качестве пряноароматического сырья в медицине, кулинарии, к использованию в фитодизайне как декоративные красивоцветущие и декоративнолиственные растения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Машанов В.И., Покровский А.А. Пряноароматические растения. М.: Агрпромиздат, 1991. 287 с.
2. Тахтаджян А.Л. Система и филогения цветковых растений. М.; Л., 1966. 610 с.
3. Маланкина Е.Л. Лекарственные растения на приусадебном участке. М.: ЗАО «Фитон+», 2005. 272 с.
4. Кунакова Р.В., Зайнуллин Р.А., Абрамова Л.М., Анищенко И.Е. Пищевые и лекарственные

растения в функциональном питании. Уфа: Гилем, 2011. 376 с.

5. Воронина Е.П., Горбунов Ю.Н., Горбунова Е.О. Новые ароматические растения для Черноземья. М.: Наука, 2001. 173 с.

6. Кадильников Е.В. Записки Башкирского филиала Географического общества СССР. Уфа, 1960. С. 61–71.

7. Калимуллин Ф.Б. Преобразование планировочной структуры городов Башкирии. Уфа: Изд-во УГНТУ. 1996. 69 с.

8. Методика фенологических наблюдений в Ботанических садах СССР // Бюл. ГБС. 1979. Вып. 113. С. 3–8.

9. Федоров А.А., Артюшенко З.Т., Кирпичников М.Э. Атлас по описательной морфологии высших растений: Стебель, корень. М.; Л., 1962. 352 с.

10. Федоров А.А., Артюшенко З.Т. Атлас по описательной морфологии высших растений: Соцветие. Л., 1979. 295 с.

11. Зайцев Г.Н. Математика и экспериментальная ботаника. М.: Наука, 1990. 296 с.

12. Анищенко И.Е., Жигунов О.Ю. Монарда – новая перспективная пряноароматическая культура для Башкирского Предуралья // Аграрная Россия. 2013. № 2. С. 11–14.

#### References

1. Mashanov V.P., Pokrovskiy A.A. Pryanoaromaticheskie rasteniy [Aromatic Oplants and spices]. Moscow, Agropromizdat, 1991. 287 p. (In Russian).

2. Takhtadzhyan A.L. Sistema i filogeniya tsvetkovykh rasteniy [System and phylogeny of flowering plants]. Moscow, Leningrad, 1966. 610 p. (In Russian).

3. Malankina E.L. Lekarstvennyye rasteniya na priusadebnom uchastke [Medicinal plants in home gardens]. Moscow, JSC Fiton+, 2005. 272 p. (In Russian).

4. Kunakova R.V., Zaynullin R.A., Abramova L.M., Anishchenko I.E. Pishchevye i lekarstvennyye rasteniya v funktsionalnom pitanii [Edible and medicinal plants in fuctional nutrition]. Ufa, Gilem, 2011. 376 p. (In Russian).

5. Voronina E.P., Gorbunov Yu.N., Gorbunova E.O. Novye aromaticheskie rasteniya dlya Chernozemya [New aromatic plants of Russian Chernozem zone]. Moscow, Nauka, 2001. 173 p. (In Russian).

6. Kadiknikov E.V. Klimat rayona g. Ufy [Climate of the Ufa City vicinity]. Transactions of the Bashkir Branch of the Geographical Society of the USSR. Ufa, 1960, pp. 61-71. (In Russian).

7. Kalimullin F.B. Preobrazovanie planirovochnoy struktury gorodov Bashkirii [Reorganization of the urban

structures in Bashkiria]. Ufa, Ufa State Petroleum Technological University, 1996. 69 p. (In Russian).

8. Metodika fenologicheskikh nablyudeniyy v Botanicheskikh sadakh SSSR [Methods of phenological observations in botanical gardens of the USSR]. Bulletin of the Main Botanical Garden of the USSR, 1979, issue 113, pp. 3-8. (In Russian).

9. Fedorov A.A., Artyushenko Z.T., Kirpichnikov M.E. Atlas po opisatelnoy morfologii vysshikh rasteniy: Stebel, koren [Atlas of descriptive morphology of higher plants: Stem, root]. Moscow, Leningrad, 1962. 352 p. (In Russian).

10. Fedorov A.A., Artyushenko Z.T. Atlas po opisatelnoy morfologii vysshikh rasteniy: Sotsvetie

[Atlas of descriptive morphology of higher plants: Raceme]. Leningrad, 1979. 295 p. (In Russian).

11. Zaytsev G.N. Matematika i eksperimentalnaya botanika [Mathematics and experimental botany]. Moscow, Nauka, 1990. 296 p. (In Russian).

12. Anishchenko I.E., Zhigunov O.Yu. Monarda – novaya perspektivnaya pryanoaromaticheskaya kultura dlya Bashkirskego Preduralya [Monarda, a new promising culture of aromatic plants for the Bashkir Cis-Ural region]. Agrarnaya Rossiya – Agrarian Russia, 2013, no. 2, pp. 11-14. (In Russian).

---

## SALVIA IN THE UFA BOTANICAL GARDEN

© I.E. Anishchenko, O.Yu. Zhigunov, D.E. Danshina

Federal state budgetary institution of science Botanical garden-institute  
of Ufa scientific center of the Russian Academy of sciences, Ufa, Russian Federation  
450080, Ufa city, Mendeleev str., 195/3

The work presents the results of our research on some biological features of two *Salvia officinalis* L. varieties – ‘Tricolor’, ‘Icterina’ and two *S. nemorosa* L. varieties – ‘Mainacht’, ‘Rosakonigin’.

The culture of *Salvia* is still not spread widely in gardens and parks of the South Ural Region, but the interest in it has grown considerably in recent years. In this connection the study of this culture using the introduction method becomes important. Our research was motivated by poor knowledge of the biology of some representatives of the genus *Salvia* under culture conditions.

Phenological studies on the seasonal rhythm of development and biological features of the genus *Salvia* were conducted over a period of 12 years under culture conditions in the Ufa Botanical Garden-Institute. The *Salvia* taxons in question grow on the exposition site of aromatic plants. The collection of this group of plants consists of about 80 taxons, including four *Salvia* taxons.

According to the results of our work, it can be stated that the tested varieties of *S. nemorosa* pass through all stages of their seasonal development in the South Urals. However, the varieties of *S. officinalis* cannot be cultivated outdoors as perennials, because they freeze in winter and can survive only in heated greenhouses. The varieties of *S. nemorosa* and *S. officinalis* we have studied are distinguished by high ornamentality. The introduced varieties can be recommended as aromatic raw material in medicine and cookery and are promising for use in phytodesign.

Key words: *Salvia*, variety, aromatic plants, biological characteristics, agrotechnics.

УДК 634.18.(470.57-25)

## СЕЗОННЫЙ РИТМ РАЗВИТИЯ РЯБИН (*Sorbus L.*) В БОТАНИЧЕСКОМ САДУ г. УФЫ

© Р.Г. Абдуллина, Н.А. Рязанова

Излагаются результаты изучения сезонного ритма развития 25 видов рода Рябина (*Sorbus L.*), интродуцированных в условия Ботанического сада-института УНЦ РАН (Башкирское Предуралье).

По результатам дисперсионного анализа было выявлено, что фактор видовых особенностей является статистически значимым для всех рассмотренных фенофаз, т.е. сроки прохождения фаз сезонного развития зависят от генетически выработавшихся биологических особенностей видов. Также выявлена зависимость наступления фенологических фаз развития от фактора года, т.е. даты фенофаз сильно варьируют в зависимости от климатических условий года.

Продолжительность вегетационного периода у рябин (от начала распускания почек до осеннего окрашивания листьев) в зависимости от биологических особенностей вида и климатических условий года составляет от 138 до 160 дней. Самой короткой продолжительностью вегетации характеризуется *S. sibirica* Hedl. (138 дней), затем *S. commixta* Hedl. (144 дня), *S. aucuparia* L. и *S. amurensis* Koehne (146 дней). Самым продолжительным периодом вегетации обладает *S. alnifolia* (Siebold et Zucc.) C. Koch. (160 дней), *S. × latifolia* (Lam.) Pers. и *S. pohuashanensis* (Hance) Hedl. (158 дней).

В результате многолетних наблюдений установлено, что в условиях Башкирского Предуралья последовательность видов рябины (*Sorbus L.*) в прохождении каждой из фаз сезонного развития в основном сохраняется из года в год. Рано начинающие и рано заканчивающие вегетацию представители секции *Sorbus L.* (*S. amurensis*, *S. × arnoldiana* Rehd., *S. commixta*, *S. rufo-ferruginea* (Schneid.) Schneid., *S. americana* Marsh. и *S. decora* (Sarg.) Schneid.) имеют наиболее высокую зимостойкость и здоровое жизненное состояние. Виды других секций, представленные в коллекции, поздно начинают и заканчивают вегетацию, характеризуются меньшей зимостойкостью и ослабленным жизненным состоянием. Наименьшую зимостойкость имеют *S. aria* L. и *S. chamaemespilus* (L.) Grantz. var. *sudetica* (Tausch) Wenz, которые вырастают только до уровня снега.

Ключевые слова: рябина, интродукция, фенология, зимостойкость.

Данные фенологических наблюдений в комплексе с другими характеристиками позволяют оценить результаты интродукции конкретного вида в условиях интродукции, выделить среди них наиболее устойчивые, выявить возможные закономерности роста и развития в новых условиях [1]. Целью нашей работы было изучение сезонного ритма развития видов рода Рябина (*Sorbus L.*) в условиях интродукции в Башкирском Предуралье, зависимости прохождения фенологических фаз развития от биологических особенностей видов и климатических условий года.

Родовой комплекс видов рода рябины (*Sorbus L.*) Ботанического сада-института (г. Уфа), который в настоящее время включает 26 видов из различных географических регионов, 4 естественных гибрида, 8 сортов и форм. В исследование включены 25 видов рябин, относящихся в систематическом плане [2] к пяти секциям:

секция *Sorbus* C. Koch – *S. amurensis* Koehne, *S. americana* Marsh., *S. × arnoldiana* Rehd., *S. aucuparia* L., *S. commixta* Hedl., *S. discolor* (Maxim.) Maxim., *S. decora* (Sarg.) Schneid., *S. fruticosa* Steud., *S. koehneana*

АБДУЛЛИНА Римма Галимзяновна, Ботанический сад-институт УНЦ РАН,

e-mail: rimmaabdullina@yandex.ru

РЯЗАНОВА Надежда Александровна – к.б.н., Ботанический сад-институт УНЦ РАН,

e-mail: nad-ryazanova@ya.ru

Schneid., *S. pohuashanensis* (Hance) Hedl., *S. rufo-ferruginea* (Schneid.) Schneid., *S. sibirica* Hedl., *S. cashmiriana* Hedl.;

секция *Lobatae* Gabr. – *S. Ч hybrida* L., *S. intermedia* (Ehrh) Pers., *S. turkestanica* (Franch.) Hedl., *S. × thuringiaca* (Ilse) Fritsch., *S. mougeottii* Soy -Willem. et Godr., *S. caucasica* Zinserl., *S. armeniaca* Hedl.;

секция *Chamaespilus* G. Hedi-  
*S. chamaespilus* (L.) Grantz. var. *sudetica* (Tausch) Wenz;

секция *Aria* Pers. – *S. aria* L., *S. × latifolia* (Lam.) Pers., *S. graeca* (Shach.) Hedl.;

секция *Micromeles* (Decne) Rehd. – *S. alnifolia* (Siebold et Zucc.) C. Koch.

Фенологические наблюдения проводили по общепринятой в интродукционных исследованиях методике [3]. На протяжении 9 лет (2005–2013) изучали растения посадки 1941–1988 гг., в течение 6 лет (2009–2013) – растения посадки 2005–2012 гг. При расчете фенологических дат использовали перевод календарных дней в непрерывный числовой ряд от 1 марта [4–5]. Зимостойкость рябин определяли по 7-балльной шкале, разработанной в ГБС РАН [6] с дополнениями [7]. Жизненное состояние растений оценивали по методике В.А. Алексеева [8].

Статистическую обработку данных проводили с помощью программы Statistica 6,0 и пакета анализа табличного процессора Excell.

*Начало вегетации.* За начало вегетации, в соответствии с методикой, принята фенофаза начала разворачивания почек. Интродуцированные виды рябин начинают вегетацию (табл. 1) в период 17 апреля–2 мая. С помощью кластерного анализа все виды были разделены на две группы: рано начинающие вегетацию, или рано распускающиеся (17–25 апреля), и поздно начинающие вегетацию, или поздно распускающиеся (29 апреля–2 мая). К рано распускающимся видам относятся все виды секции *Sorbus*, а также представитель секции *Lobatae* – *S. turkestanica*. Первыми в фазу разворачивания почек вступают восточноазиатские *S. cashmiriana* (17 апреля), *S. fruticosa*, *S. discolor* (18 апреля), затем *S. amurensis*, *S. commixta* (19 апреля). Виды

из остальных секций – поздно распускающиеся. Самыми последними в эту фазу вступают: *S. aria* (26 апреля) из секции *Aria*, а также виды секции *Lobatae* – *S. mougeottii* (28 апреля), *S. intermedia*, *S. armeniaca* (29 апреля). Местные виды *S. sibirica* и *S. aucuparia* занимают промежуточное положение (22 апреля).

Последовательность вступления рябин в вегетацию в большей степени связана с их систематической принадлежностью, чем с географическим расположением ареалов. Так, наиболее рано распускающимися видами рябин являются представители секции *Sorbus*, из которых только самые ранние имеют северные и горные восточноазиатские ареалы. Исключение составляет *S. turkestanica* из секции *Lobatae* – вид, имеющий горно-среднеазиатское происхождение. Группу поздно распускающихся видов составляют скандинавско-европейские представители секции *Lobatae*, *Aria* и *Chamaespilus*.

*Начало цветения.* Большинство изученных видов в условиях интродукции характеризуются регулярным цветением. Рябины зацветают между 17 и 27 мая, в среднем 22 мая. Как и в случае начала вегетации, ранние сроки зацветания характерны для видов секции *Sorbus*. Первыми начинают цвести дальневосточные *S. amurensis* (17 мая) и *S. commixta* (16 мая), далее – автохтонные *S. sibirica* и *S. aucuparia* (18 мая). Последними в эту фазу вступают виды секции *Lobatae* – *S. × hybrida* (28 мая), *S. intermedia* (25 мая), *S. mougeottii* и *S. armeniaca* (24 мая), *S. × thuringiaca* (20 мая). Таким образом, опять прослеживается связь начала цветения рябин с систематическим положением видов. Связь зацветания рябин с природным ареалом видов выражается в более раннем зацветании видов из северных регионов и более позднем – из южных. Последовательность зацветания из года в год остается постоянной. Продолжительность цветения совокупности всех рябин составляет от 10 до 30 дней, одного вида – 4–8 дней.

*Начало созревания плодов.* Самым первым в эту фазу, когда плоды принимают соответствующую окраску и консистенцию,



Таблица 1

Фенологические наблюдения за видами рода *Sorbus L.* коллекции Уфимского ботанического сада

Вид	Начало разверзания почек	Начало роста побегов	Начало цветения	Конец цветения	Окончание роста побегов	Начало созревания плодов	Осенья окраска листьев	Начало опадения листья	Период вегетации, дней	
Фенологические наблюдения за период 2005–2013 гг.										
1	<i>S. amurensis</i>	19.04.±1,7	23.04.±2,2	17.05.±1,4	24.05.±2,3	12.06.±4,0	13.08.±2,6	16.09.±5,2	04.10.±2,5	146,0±1,6
2	<i>S. × arnoldiana</i>	23.03.±2,1	26.04.±2,2	20.05.±2,5	27.05.±3,0	18.06.±6,4	22.08.±8,0	23.09.±3,0	08.10.±4,1	151,3±3,3
3	<i>S. aucuparia</i>	22.03.±1,9	25.04.±2,0	18.05.±2,0	26.05.±2,1	15.06.±4,4	10.08.±1,4	18.09.±3,3	10.10.±3,3	146,6±3,3
4	<i>S. armeniaca</i>	29.04.±1,9	02.05.±1,8	24.05.±2,4	31.05.±2,4	14.06.±1,2	06.09.±5,7	28.09.±2,2	14.10.±2,1	150,3±2,2
5	<i>S. commixta</i>	19.04.±1,5	23.04.±2,0	16.05.±1,9	24.05.±2,4	11.06.±1,5	13.08.±2,5	15.06.±5,5	03.10.±5,5	144,5±2,0
6	<i>S. graeca</i>	27.04.±1,7	01.05.±1,9	22.05.±2,1	25.05.±4,1	21.06.±4,3	13.09.±3,8	25.09.±1,7	12.10.±1,9	149,6±2,7
7	<i>S. decora</i>	23.04.±2,1	27.04.±1,9	27.05.±2,4	03.06.±2,4	11.06.±1,5	23.08.±3,3	20.09.±3,2	04.10.±2,7	149,1±4,5
8	<i>S. × hybrida</i>	27.04.±1,9	02.05.±1,8	28.05.±2,1	02.06.±2,0	20.06.±4,6	16.09.±2,3	27.09.±2,1	13.10.±2,1	152,6±3,2
9	<i>S. intermedia</i>	29.04.±1,6	03.05.±1,5	25.05.±1,2	01.06.±1,1	21.06.±1,5	05.09.±6,7	27.09.±2,2	15.10.±2,2	150,0±2,2
10	<i>S. mougeottii</i>	28.04.±1,6	01.05.±1,4	24.05.±2,4	31.05.±2,5	23.06.±4,6	15.09.±3,8	29.09.±2,0	16.10.±2,1	150,6±2,9
11	<i>S. rufo-ferruginea</i>	22.04.±2,1	26.04.±2,2	19.05.±2,1	27.05.±2,4	15.06.±3,0	19.08.±5,0	24.09.±3,0	11.10.±3,0	153,3±2,7
12	<i>S. sibirica</i>	22.04.±2,2	25.04.±2,2	18.05.±2,1	26.05.±2,3	09.06.±3,2	10.08.±2,0	10.09.±2,5	28.09.±1,9	138,1±4,0
13	<i>S. turkestanica</i>	23.04.±2,0	28.04.±2,1	18.05.±2,9	25.05.±3,4	13.06.±3,1	11.09.±2,4	24.09.±2,4	07.10.±2,1	151,9±4,0
14	<i>S. × thuringiaca</i>	26.04.±1,3	01.05.±1,3	20.04.±2,0	28.05.±2,1	18.06.±4,5	07.09.±3,7	29.09.±3,2	09.10.±3,2	155,3±4,2
Фенологические наблюдения за период 2009–2013 гг.										
15	<i>S. americana</i>	21.04.±2,6	22.04.±4,0	–	–	24.06.±11,0	–	24.09.±2,1	14.10.±1,5	155,7±2,6
16	<i>S. alnifolia</i>	24.04.±2,4	25.04.±5,5	–	–	22.07.±3,0	–	01.10.±4,6	20.10.±1,5	160,5±6,0
17	<i>S. aria</i>	26.04.±1,6	24.04.±5,0	–	–	06.07.±5,5	–	27.09.±3,7	09.10.±5,5	152,7±7,3
18	<i>S. caucasica</i>	25.04.±1,2	24.04.±4,0	–	–	17.07.±12,5	–	25.09.±2,2	06.10.±3,0	152,3±2,6
19	<i>S. cashmiriana</i>	17.04.±1,7	18.04.±3,5	–	–	14.07.±1,5	–	22.09.±4,9	10.10.±6,5	157,0±6,7
20	<i>S. pohuashanensis</i>	23.04.±3,3	21.04.±4,0	–	–	12.07.±3,5	–	01.10.±3,4	21.10.±0,0	158,5±6,1
21	<i>S. fruticosa</i>	18.04.±1,5	20.04.±4,0	20.05.±8,0	27.05.±9,5	13.07.±3,5	31.08.±11	24.09.±4,7	10.10.±4,5	156,5±12,5
22	<i>S. discolor</i>	18.04.±1,9	19.04.±3,0	–	–	17.07.±2,5	–	23.09.±7,2	15.10.±6,0	156,3±12,1
23	<i>S. koehneana</i>	21.04.±3,6	21.04.±1,7	27.05.±4,0	03.06.±5,3	05.07.±5,0	–	16.09.±4,8	29.09.±9,3	145,3±3,9
24	<i>S. × latifolia</i>	26.04.±2,9	25.04.±6,0	–	–	12.07.±2,0	–	02.10.±3,9	21.10.±3,0	157,8±7,1
25	<i>S. chamaemespilus</i>	27.04.±3,1	28.04.±5,5	–	–	01.07.±0,0	–	25.09.±2,9	13.10.±6,5	148,5±2,4

Влияние видовых особенностей и фактора года (годовых изменений метеоусловий) на прохождение фенологических фаз рябин

Фенологические фазы	Влияние видовых особенностей		Фактор года	
	F	p	F	p
Разверзание почек	5,988	0,0000	6,779	0,0000
Начало цветения	3,51	0,0020	16,84	0,0000
Начало созревания плодов	13,04	0,0000	5,19	0,0002
Осенняя окраска листьев	3,94	0,0005	5,91	0,0000
Листопад	3,56	0,0001	5,9	0,0000

вступает местных видов *S. aucuparia* и *S. sibirica*, в среднем 10 августа. Самым поздним началом созревания рябин отличаются виды секции *Lobatae* – *S. × hybrida* (16 сентября) и *S. mougeottii* (15 сентября). У видов рябин посадки 1941–1988 гг. плодоношение ежегодное, но для них характерна различная степень плодоношения в разные годы. Коллекционные экземпляры рябины посадки 2005–2012 гг. еще не все вступили в генеративную фазу развития. Первое плодоношение в трехлетнем возрасте было отмечено у гималайских видов *S. fruticosa* и *S. cashmiriana* североамериканского *S. americana*, в 4 года – у центрально-китайского *S. koehneana*, в 7 лет – у северокитайского *S. pohuashanensis*.

**Осеннее окрашивание листьев.** По фенофазе начала осеннего окрашивания листья, взятую за окончание вегетации, рябины распределены на 2 группы: рано (10–24 сентября) и поздно заканчивающие вегетацию (25 сентября – 2 октября). Большая часть рябин, рано начинающих вегетацию, характеризуется и ранним ее завершением. Поздно начинающие вегетировать виды вегетацию заканчивают поздно. Раньше всех начинают окрашиваться листья у местного вида *S. sibirica* (10 сентября) и дальневосточного *S. commixta* (15 сентября). Позже всех фаза окрашивания листьев отмечена у *S. alnifolia* и *S. × latifolia* (2 октября). Опадения листьев начинается спустя 10–15 дней после начала их окрашивания. Последовательность вступления видов в фенофазу начала пожелтения и листопада у рябин ежегодно сохраняется.

В некоторые годы в связи с ранним наступлением осенних заморозков листья у видов секции *Lobatae* (*S. mougeottii*, *S. × hybrida*, *S. intermedia*, *S. armeniaca*, *S. caucasica*), а также видов секции *Aria* (*S. aria*, *S. graeca*) и вида секции *Chamaemespilus* (*S. chamaemespilus* var. *sudetica*) подмерзают, после чего чернеют и опадают, в связи с чем отсутствует фаза окрашивания листьев перед их опадением.

**Продолжительность вегетационного периода** у рябин (от начала распускания почек до осеннего окрашивания листьев) в зависимости от биологических особенностей вида и климатических условий года составляет от 138 до 160 дней. Самой короткой продолжительностью вегетации характеризуется *S. sibirica* (138 дней), затем *S. commixta* (144 дня), *S. aucuparia* и *S. amurensis* (146 дней). Самым продолжительным периодом вегетации обладает *S. alnifolia* (160 дней), *S. × latifolia* и *S. pohuashanensis* (158 дней).

По результатам дисперсионного анализа (табл. 2) установлено, что фактор вида является статистически значимым для всех рассмотренных фенофаз, т.е. сроки прохождения фаз сезонного развития зависят от генетически выработавшихся биологических особенностей видов. Также выявлена зависимость наступления фенологических фаз развития от фактора года, т.е. даты фенофаз сильно варьируют в зависимости от климатических условий года.

Одним из определяющих факторов устойчивости растений в новых условиях является их способность противостоять комплексу воздействий внешней среды на протя-

жении зимы и ранней весны. В Ботаническом саду г. Уфы – наиболее зимостойки рано начинающие вегетацию виды рябины. Растения имеют «хорошее жизненное состояние». Абсолютно зимостойкими (балл I) являются восточноазиатские виды [9] *S. amurensis*, *S. × arnoldiana*, *S. commixta*, *S. rufo-ferruginea*, североамериканские *S. americana* и *S. decora*. Рябины, поздно начинающие вегетацию и поздно ее заканчивающие, имеют слабую зимостойкость и «ослабленное жизненное состояние». Наименьшую зимостойкость (V баллов) имеют *S. aria* и *S. chamaemespilus*, которые вырастают только до уровня снега.

В результате многолетних наблюдений установлено, что в условиях Башкирского Предуралья последовательность видов рябины в прохождении каждой из фаз сезонного развития в основном сохраняется из года в год. Наступление фенологических фаз развития рябин зависит как от их биологически закрепленных особенностей видов, в частности систематической принадлежности к секциям и местонахождениям природного ареала распространения, так и от климатических условий того или иного года.

По срокам начала вегетации и осеннего расцветания выделяются 3 группы: I – рано начинающие и рано заканчивающие вегетацию; II – рано начинающие и поздно заканчивающие вегетацию; III – поздно начинающие и поздно заканчивающие вегетацию [10]. Наибольшей зимостойкостью и здоровым жизненным состоянием характеризуются рано начинающие и рано заканчивающие вегетацию местные, восточноазиатские и североамериканские виды, наименьшей зимостойкостью и ослабленным жизненным состоянием – поздно начинающие и поздно заканчивающие вегетацию. Продолжительность вегетации рябин составляет 138–160 дней.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев Г.Н. Фенология древесных растений. М.: Наука, 1981. 120 с.
2. Габриэлян Э.Ц. Рябины (*Sorbus L.*) Западной Азии и Гималаев. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1978. 258 с.

3. Методика фенологических наблюдений в ботанических садах СССР. М., 1975. 28 с.
4. Зайцев Г.Н. Фенология травянистых многолетников. М.: Наука, 1978. 146 с.
5. Зайцев Г.Н. Обработка результатов фенологических наблюдений в ботанических садах // Бюлл. Главного ботанического сада. 1974. Вып. 94. С. 3–10.
6. Лапин П.И., Цицин Н.В. Древесные растения Главного ботанического сада АН СССР. М.: Наука, 1975. 547 с.
7. Петрова И.П., Бородин Н.А. Рябина. Итоги интродукции в Москве. М.: Наука, 1992. 120 с.
8. Алексеев В.А. Диагностика жизненного состояния деревьев и древостоев // Лесоведение. 1989. № 4. С. 51–57.
9. Абдуллина Р.Г. Зимостойкость некоторых видов и сортов рябин (*Sorbus L.*) в условиях Ботанического сада г. Уфы // Известия Уфимского научного центра РАН. 2013. № 2. С. 83–85.
10. Абдуллина Р.Г. Фенологические группы интродуцированных видов рябин (*Sorbus L.*) в Уфе // Научные ведомости. Серия Естественные науки. 2013а. №7 (160). Вып. 24. С. 24–27.

#### References

1. Zaytsev G.N. Fenologiya drevesnykh rasteniy [Phenology of woody plants]. Moscow, Nauka, 1981. 120 p. (In Russian).
2. Gabrielyan E.Ts. Ryabiny (*Sorbus L.*) Zapadnoy Azii i Gimalaev [Ashes (*Sorbus L.*) of Western Asia and the Himalayas]. Erevan, Armenian Academy of Sciences, 1978. 258 p. (In Russian).
3. Metodika fenologicheskikh nablyudeni y v botanicheskikh sadakh SSSR [Methods of phenological observations in botanical gardens of the USSR]. Moscow, 1975. 28 p. (In Russian).
4. Zaytsev G.N. Fenologiya travyanistykh mnogoletnikov [Phenology of perennial herbs]. Moscow, Nauka, 1978. 146 p. (In Russian).
5. Zaytsev G.N. Obrabotka rezultatov fenologicheskikh nablyudeni y v botanicheskikh sadakh [Analysis of phenological observations in botanical gardens]. Byulleten Glavnogo botanicheskogo sada - Bulletin of the Main Botanical Garden, 1974, issue 94, pp. 3-10. (In Russian).
6. Lapin P.I., Tsitsin N.V. Drevesnye rasteniya Glavnogo botanicheskogo sada AN SSSR [Woody plants of the Main Botanical Garden of the Academy of Sciences of the USSR]. Moscow, Nauka, 1975. 547 p. (In Russian).
7. Petrova P.P., Borodina N.A. Ryabina. Itogi untroduktsii v Moskve [Ash. Results of Its Introduction in Moscow]. Moscow, Nauka, 1992. 120 p. (In Russian).

8. Alekseev B.A. Diagnostika zhiznennogo sostoyaniya derevyev i drevostoev [Vitality detection in trees and stands of trees]. Lesovedenie – Forest Sciences, 1989. no. 4, pp. 51-57. (In Russian).

9. Abdullina R.G. Zimostoykost nekotorykh vidov i sortov ryabin (*Sorbus* L.) v usloviyakh Botanicheskogo sada g. Ufy [Winter hardiness of some ash (*Sorbus* L.) species and varieties in the Ufa Botanical Garden]. Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN – Bulletin

of the Ufa Scientific Centre of the RAS, 2013, no. 2, pp. 83-85. (In Russian).

10. Abdullina R.G. Fenologicheskie gruppy introdutsirovannykh vidov ryabin (*Sorbus* L.) v Ufe [Phenological groups of ash species introduced in Ufa]. Nauchnye vedomosti – Scientific Bulletin, Ser. Natural Sciences, 2013, no. 7 (160), issue 24, pp. 24-27. (In Russian).

## SEASONAL RHYTHM OF DEVELOPMENT OF MOUNTAIN ASHES (*Sorbus* L.) IN THE UFA BOTANICAL GARDEN

© R.G. Abdullina, N.A. Ryazanova

Botanical Garden-Institute of Ufa Scientific Center of Russian Academy of Sciences,  
Ufa, Russian Federation  
450080, Build. 3, 195, Mendeleeva str.

The results of study of a seasonal rhythm of development of 25 species of Genus *Sorbus* L. introduced under the conditions of Botanical Garden-Institute USC RAS (Bashkir Cis-Urals) are presented in this work.

According to results of analysis of variance it was revealed that the factor of species features is statistically significant for all considered phases. It means that terms of passing of phases of seasonal development depend on genetically developed biological features of species. Dependence of approach of phenological phases of development on a factor of year is also stated, i.e. date of phases is strongly varied depending on climatic conditions of year.

Duration of vegetative period at mountain ashes (from the beginning of blooming of kidneys to autumn coloring of leaves) in connection with biological features of species and climatic conditions of year consists of 138–160 days. The shortest duration of vegetation characterizes *S. sibirica* (138 days), then *S. commixta* Hedl. (144 days), *S. aucuparia* L. and *S. amurensis* Koehne (146 days). The most long period of vegetation possesses *S. alnifolia* (Siebold et Zucc.) C. Koch. (160 days), *S. × latifolia* (Lam.) Pers and *S. pohuashanensis* (Hance) Hedl. (158 days).

It is established in the result of long-term observations that under the conditions of Bashkir CIS-Urals a sequence of species of mountain ash (*Sorbus* L.) in the passage of each phase of seasonal development is mainly maintained from year to year. Early beginners and early the representatives of the section *Sorbus* finishing vegetation (*S. amurensis*, *S. × arnoldiana* Rehd., *S. commixta*, *S. rufo-ferruginea* (Schneid.) Schneid., *S. americana* Marsh. and *S. decora* (Sarg.) Schneid.) – have the greatest winter hardiness and healthy vital state. The species of other sections have late start and end on the vegetation and they are characterized by the smaller hardiness and weakened life condition. The lowest winter hardiness (the V points) have *S. aria* L. and *S. chamaemespilus* (L.) Grantz. var. *sudetica* (Tausch) Wenz, which grow only to snow level.

Key words: *Sorbus*, introduction, phenology, winter hardiness.

УДК 581.1

**ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ЛИСТЬЕВ ПШЕНИЦЫ ЗЕАТИНОМ  
И ИЗОПЕНТЕНИЛАДЕНИНОМ НА УРОВЕНЬ ЦИТОКИНИНОВ В КОРНЯХ**

© Л.Н. Тимергалина

Исследования проводились на 7-суточных растениях твердой пшеницы (*Triticum durum* desf., сорта Безенчукская 139) в лабораторных условиях, и были направлены на выявление того, в какой форме цитокинины транспортируются из побега в корни по флоэме растений пшеницы. С этой целью листья растений были обработаны растворами зеатина и изопентениладенина. Для обработки растений их побеги погружали в емкость с раствором соответствующего гормона. Определение содержания цитокининов – зеатина, зеатинрибозида, изопентениладенина и изопентениладенозина проводили с помощью иммуноферментного анализа, используя тест-системы для определения зеатинрибозида и изопентениладенозина с соответствующими стандартами.

Погружение листьев растений в раствор цитокининов увеличивало содержание в листе цитокининов, при этом возрастала концентрация не только самого азотистого основания, которым обрабатывали растения, но и его рибозида. Эти результаты свидетельствуют о том, что экзогенные цитокинины поглощались и метаболизировались листом. Через сутки после поступления экзогенных цитокининов в растения их уровень снижался, что также могло быть следствием метаболизма экзогенного гормона. При введении в листья экзогенных цитокининов также повышалось содержание этих гормонов и в корнях, как при обработке зеатином (повышение через 20 мин., продолжалось и через сутки после обработки), так и при обработке ИП (повышение через сутки).

Ранее для двудольных растений было показано, что транспорт цитокининов по флоэме идет преимущественно в виде производных изопентениладенина. Сравнение уровня и динамики накопления производных зеатина и изопентениладенина в побегах и корнях растений пшеницы, обработанных экзогенными цитокининами в наших экспериментах указывает на то, что зеатин, скорее, чем изопентениладенин, может служить транспортной формой при передвижении цитокининов по флоэме однодольных растений.

Ключевые слова: цитокинины, зеатин, изопентениладенин, флоэмный транспорт, метаболизм, пшеница *Triticum durum*.

Изучение цитокининов неразрывно связано с представлением об их важной роли в качестве сигналов, поступающих из одного органа растений в другие. Еще в пионерских работах О.Н. Кулаевой было показано, что прекращение притока цитокининов по ксилеме из корней растений табака приводит к ускорению старения листьев [1]. Позднее было выявлено влияние разнообразных внешних факторов на приток цитокининов из корней (например, засоление [2], засуха [3], охлаждение корней [4]), а кульминацией такого рода исследований послужили опыты Сакакибара с соавторами, продемонстрировавшие роль цитокининов в нитратном сиг-

налинге [5]. В них было показано, что повышение уровня экспрессии генов, кодирующих важные для фотосинтеза ферменты, которое происходит в ответ на нитраты, запускается не ими самими, а поступающими из корней цитокининами, синтез которых возрастает под влиянием нитратов. Поскольку до недавнего времени доминировало представление о том, что цитокинины синтезируются только в корнях, транспорту цитокининов по флоэме уделялось мало внимания. Этому способствовал тот факт, что собрать флоэмный сок крайне трудно. При повреждении ситовидных трубок они закупориваются каллозой [6], а связывание

ионов кальция с помощью ЭДТА для предотвращения этого процесса может вызвать неспецифические функциональные нарушения. Открытие генов, кодирующих ферменты изопентенилтрансферазы, которые контролируют синтез цитокинов, позволило выявить их экспрессию не только в корнях, но и побегах растений [7]. Эти данные свидетельствовали о способности побегов наряду с корнями синтезировать цитокинины, что привлекло внимание к возможной роли цитокининов в качестве сигналов, передаваемых по флоэме. Так, было показано повышение концентрации цитокининов в листьях растений арабидопсиса или их экссудате при изменении освещенности [8], в процессе индукции цветения при изменении длины дня [9] и температуры [10], а также возрастание транспорта цитокининов по флоэме из листьев под влиянием обработки листьев солями азота [11]. В нескольких публикациях отмечалось, что для флоэмного сока характерно более высокое содержание производных цитокинина изопентениладенина по сравнению с их гидроксिलированными формами (зеатином) [12]. На этом основании возникло предположение о том, что цитокининовые сигналы передаются по флоэме в виде изменения концентрации производных изопентениладенина, в отличие от ксилемы, по которой цитокинины транспортируются преимущественно в виде производных зеатина. Вместе с тем необходимо отметить, что эти результаты были получены исключительно на двудольных растениях. Важно было выяснить, существует ли такая специализация транспорта цитокининов из побега в корни по флоэме у однодольных растений. С этой целью мы вводили в листья растений пшеницы или зеатин, или изопентениладенин и регистрировали изменение уровня цитокининов в их побегах и корнях. Цель работы заключалась в выяснении того, обработка листьев каким цитокинином приводит к большему накоплению этих гормонов в корнях, что должно было выявить ту форму цитокинина, которая преимущественно транспортируется из побега в корни.

**Материалы и методы.** Исследования проводили на 7-суточных растениях твердой пшеницы (*Triticum durum* Desf., сорта Безенчукская 139) в лабораторных условиях. Растения проращивали на водопроводной воде в темноте в течение двух суток. На третьи сутки растения помещали на светоплощадку с освещенностью 90 Вт/м<sup>2</sup>, с 14-часовым световым периодом и температурой 24–26°C днем и 19°C ночью. За сутки до эксперимента растения пшеницы для адаптации помещали по 10 штук в сосуды со 100 мл 100%-го раствора Хогланда-Арнона. У 7-суточных растений пшеницы побег состоит из одного сформированного листа, и поэтому термины «лист» и «побег» используются ниже как взаимозаменяемые.

Для обработки 7-суточных растений зеатином (З) и изопентениладенином (ИП) побеги погружали в емкость с раствором соответствующего гормона в концентрации 50 мг/л с Твином 20 0,05%. Контролем служили растения в аналогичных сосудах, погруженные в среду с Твином 20, но без гормона. Время обработки составило 30 мин, время экспозиции после обработки 20 мин и 24 ч (1 сутки). Фиксацию на гормоны побегов и корней производили после предварительной отмывки растений в воде с Твином 20, затем в чистой водопроводной воде.

Определение содержания цитокининов – зеатина (З), зеатинрибозида (ЗР), ИП и изопентениладенозина (ИПА) проводили с помощью иммуноферментного анализа, используя тест-системы для определения ЗР и ИПА с соответствующими стандартами [8]. Кросс-реактивность ИПА в тест-системе для определения производных З не более 1%, в то время как кросс-реактивность З в тест-системе для определения производных ИПА – не более 2% [13]. Растительный материал (побеги и корни, 5 растений на 1 биологический повтор) гомогенизировали и экстрагировали 80%-м этанолом. Спиртовой экстракт отделяли центрифугированием и упаривали до водного остатка. После упаривания этанола цитокинины концентрировали на картридже C18 (Bond-Elut, RP-C18; Varian Ltd., Walton-on-

Thames, UK). Разделение цитокининов осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии в смеси н-бутанол : аммиак : вода (6:1:2). Гормоны успешно разделялись и имели следующие зоны выхода: ЗР (Rf 0.4), З (Rf 0.6–0.75), ИПА (Rf 0.5) и ИП (Rf 0.75–0.85). Материал из зон выхода гормонов элюировали 0,1 М фосфатным буфером (рН 7,4) в течение 16 ч и вносили в лунки микропланшета в нескольких повторах для последующего иммуноанализа.

Статистическую обработку проводили по стандартным программам MS Excel. Данные на графиках представляют собой среднее значение из трех и более биологических повторов. На рисунках приведены средние значения и стандартная ошибка показателей.

**Результаты и обсуждение.** Погружение листьев растений в раствор цитокининов увеличивало содержание в листе цитокининов (рис. 1). Через 20 мин после извлечения листьев из раствора зеатина суммарное содержание З и ЗР в листьях возрастало в 13 раз по сравнению с необработанными экзогенными цитокининами растениями (контроль), а при обработке растений ИП сумма ИП и ИПА – в 8 раз (рис. 2). При этом возрастала концентрация не только самого азотистого основания, которым обрабатывали растения, но и его рибозида. Эти результаты свидетельствуют о том, что экзогенные цитокинины не просто сорбировались, но поглощались листом, что обеспечивало возможность их метаболизации (известно, что у растений есть ферменты, способные рибозилировать свободные основания) [14]. Через сутки после поступления экзогенных цитокининов в растения их уровень снижался, что также могло быть следствием метаболизма экзогенного гормона (например, за счет его окисления при участии фермента цитокиноксидазы (ЦКО) [15]).

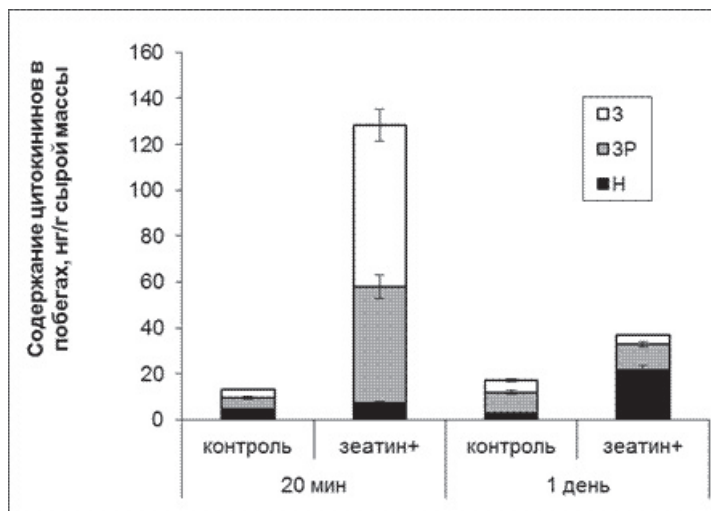


Рис. 1. Содержание цитокининов в побегах растений пшеницы, обработанных раствором зеатина

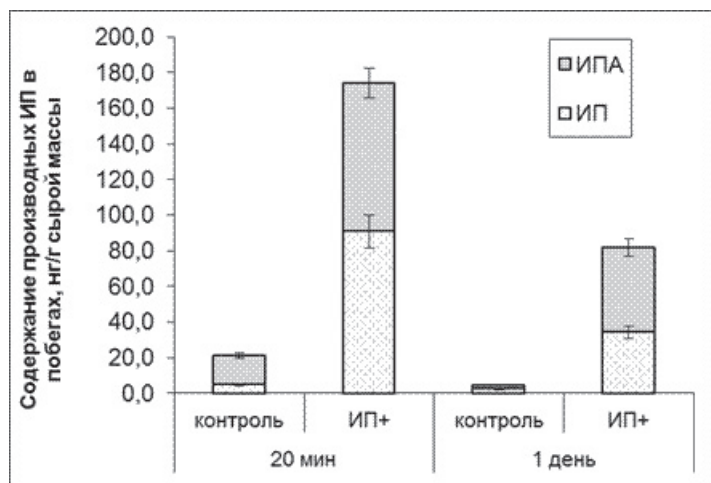


Рис. 2. Содержание производных ИП в побегах растений пшеницы, обработанных раствором ИП

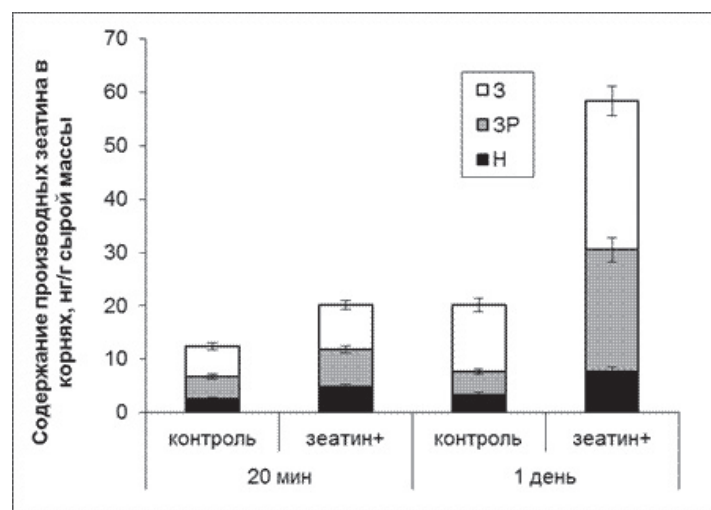


Рис. 3. Содержание производных зеатина в корнях растений пшеницы, обработанных раствором зеатина

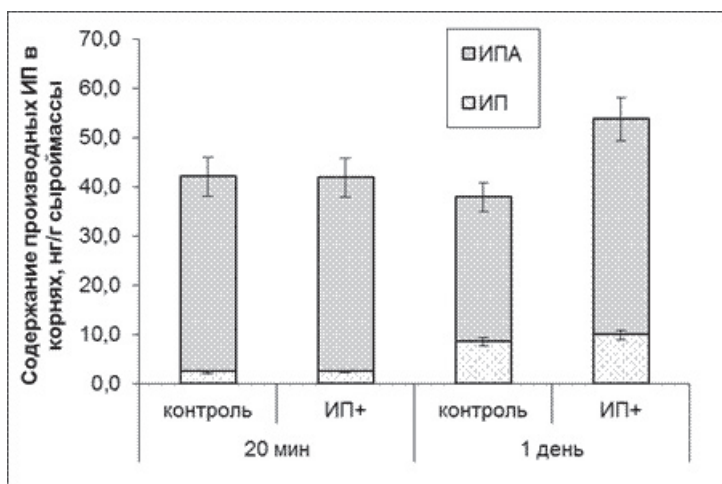


Рис. 4. Содержание производных ИП в корнях растений пшеницы, обработанных раствором ИП

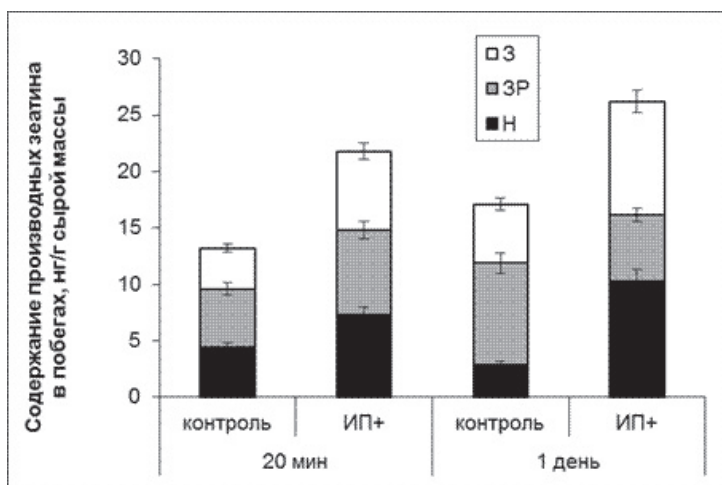


Рис. 5. Содержание производных зеатина в побегах растений пшеницы при обработке раствором ИП

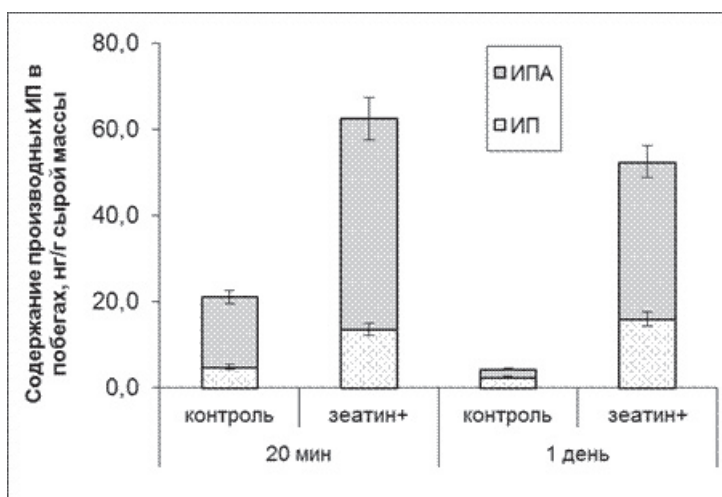


Рис. 6. Содержание производных ИП в побегах растений пшеницы, обработанных раствором зеатина

Введение в листья экзогенных цитокининов сказывалось и на содержании этих гормонов в корнях. Уже через 20 мин после обработки зеатином содержание суммы зеатина и его рибозида было в корнях в 1,5 раза выше, чем в контроле (рис. 3). Накопление было менее значительным, чем в листьях, но зато продолжалось и на следующие сутки, когда содержание З и ЗР было уже в 3 раза выше, чем в контроле. Обработка растений раствором ИП сначала никак не отразилась на содержании этой формы цитокининов в корнях, и лишь через сутки суммарный уровень форм ИП и ИПА увеличился в 1,5 раза по сравнению с контролем (рис. 4). Таким образом, создается впечатление, что З оказался более мобильной формой и легче достигал корней обработанных растений пшеницы.

Поскольку в корни поток веществ идет по флоэме, наши результаты не соответствуют данным литературы о том, что именно ИП является основной транспортной формой при передвижении цитокининов по флоэме двудольных растений [12]. Вместе с тем такой однозначной трактовке наших результатов мешали результаты, которые были получены при оценке уровня в растениях не только той формы цитокининов, которой обрабатывали растения, но и других форм. Так, из рис. 5 видно, что при введении в листья ИП в них возрастал уровень не только производных ИП (см. рис. 2), но и производных зеатина (рис. 5), а при обработке зеатином увеличивался уровень ИП и его рибозида (рис. 6). Уровень накопления в этом случае был меньшим (чем при обработке ИП), но все же достоверным. Накопление зеатина у обработанных ИП растений легко объяснить гидроксилированием ИП, в результате которого и образуется зеатин. Хорошо известно, что такие превращения происходят в растении при участии



тии соответствующего фермента [14]. Об обратимости этой реакции меньше известно, но накопление ИП у обработанных зеатином растений можно объяснить тем, что высокие концентрации зеатина конкурируют с этим цитокинином за связывание с ЦКО, в результате чего может снижаться уровень окислительного распада производных ИП [15]. Так или иначе, повышение уровня ИП в листьях при поступлении в них зеатина не позволяет исключить возможность того, что именно ИП, а не зеатин транспортировался в корни при обработке растений зеатином.

Представляло интерес проследить, как менялось содержание производных зеатина в корнях растений, обработанных ИП, и, наоборот, производных ИП – в корнях растений, обработанных зеатином. Из рис. 7 видно, что в отличие от суммы ИП и его рибозида, уровень которых в корнях сначала не менялся совсем при введении в листья ИП (см. рис. 4), содержание зеатина и его рибозида в корнях этих растений возрастало почти в 1,5 раза. Как уже упоминалось выше, ИП является предшественником зеатина. Важно было понять, где ИП мог превратиться в зеатин: в листе, и затем транспортироваться в виде зеатина, или в самих корнях (тогда транспортной формой мог быть сам ИП). Сами по себе эксперименты с зеатином не могли дать ответ на этот вопрос.

Информацию к размышлению дали результаты оценки уровня ИП и его рибозида в корнях растений, обработанных зеатином. Как видно из рис. 8, у этих растений не было накопления ИП в корнях (хотя уровень производных этой формы цитокининов возрастал в листьях, см. рис. 6). Наоборот, уровень этой формы цитокининов снижался по сравнению с контролем. Эти данные можно рассматривать как аргумент в пользу предположения о том, что именно транспорт зеатина, а не ИП был источником повышения уровня зеатина в корнях растений, обработанных зеатином.

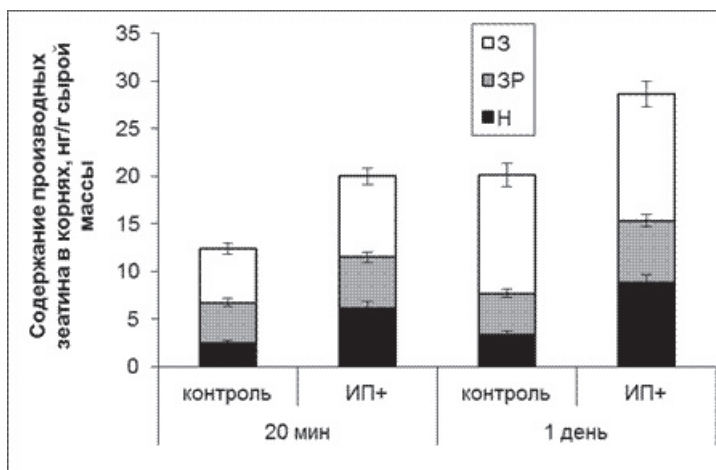


Рис. 7. Содержание производных зеатина в корнях растений пшеницы, обработанных ИП

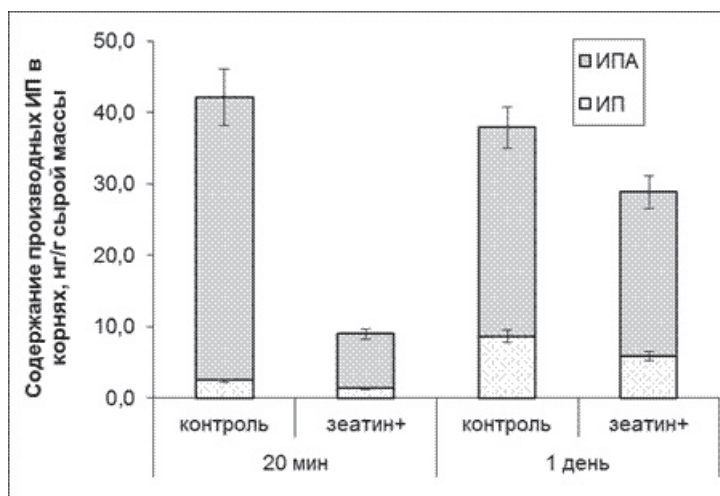


Рис. 8. Содержание производных ИП в корнях растений пшеницы, обработанных зеатином

Хотя полученные нами данные не позволяют исключить возможность того, что дополнительный приток ИП из побега в корни все же происходил, а ИП быстро превращался в корнях в зеатин, такое предположение все же представляется нам маловероятным. Тем не менее требуется проведение анализа флоэмого экссудата из листьев, чтобы получить более обоснованные выводы об относительной роли зеатина и ИП в качестве формы цитокининов, транспортируемой по флоэме однодольных растений пшеницы.

Таким образом, сравнение уровня накопления производных зеатина и ИП в побегах и корнях растений пшеницы, обработанных экзогенными цитокининами, указывает на то,

что зеатин скорее, чем ИП, может служить транспортной формой при передвижении цитокининов по флоэме однодольных растений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-04-00666.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулаева О.Н. Влияние корней на обмен веществ листьев в связи с проблемой действия на лист кинетина // Физиология растений. 1962. Т. 9. С. 229–239.

2. Albacete A., Ghanem M.E., Martinez-Andujar C., Acosta M., Sanchez-Bravo J., Martinez V., Lutts S., Dodd I.C., Perez-Alfocea F. Hormonal changes in relation to biomass partitioning and shoot growth impairment in salinized tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plants // J. Exp. Bot. 2008. V. 59. P. 4119–4131.

3. Kudoyarova G.R., Vysotskaya L.B., Cherkozyanova A., Dodd I.C. Effect of partial root zone drying on the concentration of zeatin type cytokinins in tomato (*Solanum lycopersicum* L.) xylem sap and leaves // J. of Exp. Bot. 2007. V. 58. P. 161–168.

4. Веселова С.В., Фархутдинов Р.Г., Веселов Д.С., Кудоярова Г.Р. Роль цитокининов в регуляции устьичной проводимости проростков пшеницы при быстром локальном изменении температуры // Физиология растений. 2006. Т. 53 (6). С. 857–862.

5. Sakakibara H. Nitrate-specific and cytokinin-mediated nitrogen signaling pathways in plants // J. Plant Res. 2003. V. 116 (3). P. 253–257.

6. Jiang F., Timergalina L., Kudoyarova G., Jeschke W.D., Hartung W. Growth and development of the facultative root hemiparasite *Rhinanthus minor* after removal of its host // Functional Plant Biology. 2007. V. 34. Issue 3. P. 237–245.

7. Miyawaki K., Matsumoto-Kitano M., Kakimoto T. Expression of cytokinin biosynthetic isopentenyltransferase genes in Arabidopsis: tissue specificity and regulation by auxin, cytokinin, and nitrate // The Plant Journal. 2004. V. 37. P. 128–138.

8. Тимергалина Л.Н., Высоцкая Л.Б., Веселов С.Ю., Кудоярова Г.Р. Содержание гормонов, водный обмен и рост листьев растяжением у растений пшеницы при повышении освещенности // Физиология растений. 2007. Т. 54, № 5. С. 715–721.

9. Corbesier L., Prinsen E., Jacquard A., Lejeune P., Van Onckelen H., Perilleux C., Bernier G. Cytokinin levels in leaves, leaf exudate and shoot apical meristem of *Arabidopsis thaliana* during floral transition // J. Exp. Bot. 2003. V. 54. P. 2511–2517.

10. Sringarm K., Potchanasin P., Sruamsiri P., Bangerth K.F. Floral induction (FI) in longan (*Dimocarpus longan*, Lour.) trees—The possible participation of endogenous hormones II. Low temperature and potassium chlorate effects on hormone concentrations in and their export out of leaves // Scientia Horticulturae. 2009. V. 122. P. 295–300.

11. Collier M.D., Fotelli N.M., Nahm N., Rennenberg H., Hanke D.E., Gessler A. Regulation of nitrogen uptake by *Fagus sylvatica* on a whole plant level: interaction between soluble nitrogen compounds and cytokinins // Plant, Cell and Environment. 2003. V. 26. P. 1549–1560.

12. Hirose N., Takei K., Kuroha T., Kamada-Nobusada T., Hayashi H., Sakakibara H. Regulation of cytokinin biosynthesis, compartmentalization, and translocation // J. Exp. Bot. 2008. V. 59. P. 75–83.

13. Веселов С.Ю. Использование антител для количественного определения, очистки и локализации регуляторов роста растений. Уфа: Изд-во БашГУ, 1998. 138 с.

14. Mok D.W., Mok M.C. Cytokinin metabolism and action // Annu Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 2001. V. 52. P. 89–118.

15. Gaudinova A., Dobrev P.I., Solcova' B., Nova'k O., Strnad M., Friedecky' D., Motyka V. The involvement of cytokinin oxidase/ dehydrogenase and zeatin reductase in regulation of cytokinin levels in pea (*Pisum sativum* L.) leaves // Journal of Plant Growth Regulation. 2005. V. 24. P. 188–200.

#### References

1. Kulaeva O.N. Vliyanie korney na obmen veshchestv listyev v svyazi s problemoy deystviya na list kinetina [The effect of roots on leaf metabolism in relation to the action of kinetin on leaves]. Fiziologiya rasteniy – Plant Physiology, 1962, vol. 9, pp. 229–239. (In Russian).

2. Albacete A., Ghanem M.E., Martinez-Andujar C., Acosta M., Sanchez-Bravo J., Martinez V., Lutts S., Dodd I.C., Perez-Alfocea F. Hormonal changes in relation to biomass partitioning and shoot growth

impairment in salinized tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plants. J. Exp. Bot., 2008, vol. 59, pp.4119–4131.

3. Kudoyarova G.R., Vysotskaya L.B., Cherkozyanova A., Dodd I.C. Effect of partial root zone drying on the concentration of zeatin-type cytokinins in tomato (*Solanum lycopersicum* L.) xylem sap and leaves. J. of Exp. Bot., 2007, vol. 58, pp. 161–168. (In Russian).

4. Veselova S.V., Farkhutdinov R.G., Veselov D.S., Kudoyarova G.R. Rol tsitokininov v regulatsii ustyichnoy provodimosti prorostkov pshenitsy pri bystrom lokalnom izmenenii temperatury [Role of cytokinins in the regulation of stomatal conductance of wheat seedlings under conditions of rapidly changing local temperature]. Fiziologiya rasteniy – Plant Physiology, 2006, vol. 53, no. 6, pp. 857–862. (In Russian).

5. Sakakibara H. Nitrate-specific and cytokinin-mediated nitrogen signaling pathways in plants. J. Plant Res., 2003, vol. 116, no. 3, pp. 253–257.

6. Jiang F., Timergalina L., Kudoyarova G., Jeschke W.D., Hartung W. Growth and development of the facultative root hemiparasite *Rhinanthus minor* after removal of its host. Functional Plant Biology, 2007, vol. 34, issue 3, pp. 237–45.

7. Miyawaki K., Matsumoto-Kitano M., Kakimoto T. Expression of cytokinin biosynthetic isopentenyltransferase genes in Arabidopsis: Tissue specificity and regulation by auxin, cytokinin, and nitrate. Plant Journal, 2004, vol. 37, pp. 128–138.

8. Timergalina L.N., Vysotskaya L.B., Veselov S.Yu., Kudoyarova G.R. Soderzhanie gormonov, vodnyy obmen i rost listyev rastyazheniem u rasteniy pshenitsy pri povyshenii osveshchennosti [Hormone content, water exchange and leaf growth by pulling in wheat plants under increased lighting]. Fiziologiya rasteniy – Plant Physiology, 2007, vol. 54, no. 5, pp. 715–721. (In Russian).

9. Corbesier L., Prinsen E., Jacquard A., Lejeune P., Van Onckelen H., Perilleux C., Bernier G. Cytokinin levels in leaves, leaf exudate and shoot apical meristem of *Arabidopsis thaliana* during floral transition. J. Exp. Bot., 2003, vol. 54, pp. 2511–2517.

10. Sringarm K., Potchanasin P., Srumsiri P., Bangerth K.F. Floral induction (FI) in longan (*Dimocarpus longan*, Lour.) trees – The possible participation of endogenous hormones II. Low temperature and potassium chlorate effects on hormone concentrations in and their export out of leaves. Scientia Horticulturae, 2009, vol. 122, pp. 295–300.

11. Collier M.D., Fotelli N.M., Nahm N., Rennenberg H., Hanke D.E., Gessler A. Regulation of nitrogen uptake by *Fagus sylvatica* on a whole plant level: Interaction between soluble nitrogen compounds and cytokinins. Plant, Cell and Environment, 2003, vol. 26, pp. 1549–1560.

12. Hirose N., Takei K., Kuroha T., Kamada-Nobusada T., Hayashi H., Sakakibara H. Regulation of cytokinin biosynthesis, compartmentalization, and translocation. J. Exp. Bot., 2008, vol. 59, pp. 75–83.

13. Veselov S.Yu. Ispolzovanie antitel dlya kolichestvennogo opredeleniya, ochistki i lokalizatsii regulyatorov rosta rasteniy [The use of antibodies for quantitative determination, purification and localization of plant growth regulators]. Ufa, Bashkir State University, 1998. 138 p. (In Russian).

14. Mok D.W., Mok M.C. Cytokinin metabolism and action. Annu Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol., 2001, vol. 52, pp. 89–118.

15. Gaudinova A., Dobrev P.I., Solcova B., Novak O., Strnad M., Friedecky D., Motyka V. The involvement of cytokinin oxidase/dehydrogenase and zeatin reductase in regulation of cytokinin levels in pea (*Pisum sativum* L.) leaves. Journal of Plant Growth Regulation, 2005, vol. 24, pp. 188–200.

---

## THE EFFECT OF TREATING WHEAT LEAVES BY ZEATIN AND ISOPENTENYL ADENINE ON THE LEVEL OF CYTOKININS IN ROOTS

© L.N. Timergalina

Institute of biology of the Ufa center of science of the Russian Academy of Sciences

The research was conducted using hard wheat plants at 7 days (*Triticum durum* desf., Bezenchuk 139 variety) under laboratory conditions and aimed to reveal the way how cytolinins are transported from wheat sprouts to

roots via phloem. For this purpose the leaves were treated by zeatin and isopentenyl adenine solutions. In doing so, the wheat sprouts were submerged in the container filled with the solution of the appropriate hormone. Cytokinin contents (zeatin, zeatin riboside, isopentenyl adenine and isopentenyl adenosine) were determined through immunoenzymatic analysis using standardized test systems to identify zeatin riboside and isopentenyl adenosine.

The submergence of wheat leaves in the cytokinin solution increased the cytokinin contents in leave; in this case there was an increase in the concentration of both the nitrogenous base with which the plants were treated and its riboside. These results testify to the fact that exogenous cytokinins were taken up and metabolized in leaves. In 24 hours after the delivery of exogenous cytokinins to the plants, their level decreased that can also be a consequence of exogenous hormone metabolism. On introducing exogenous cytokinins into leaves, the content of these hormones in roots increased as well, both under zeatin treatment (increased in 20 min and continued after 24 hours) and under isopentenyl adenine treatment (increased in 24 hours).

As shown previously for dicotyledons, cytokinin transport via phloem occurs primarily in the form of isopentenyl adenine derivatives. Comparison of the levels and accumulation dynamics of zeatin and isopentenyl adenine derivatives in wheat sprouts and roots treated by exogenous cytokinins in our experiments point to the fact that zeatin is more able to serve as a transport form than isopentenyl adenine during the movement of cytokinins via phloem in monocotyledons.

Key words: cytokinins, zeatin, isopenteniladenin, phloem transport, metabolism, *Triticum durum* wheat.

УДК 630\*895.5:582.717.4(470.57-25)

**КОЛЛЕКЦИЯ ЧУБУШНИКОВ (*Philadelphus* L.)  
БОТАНИЧЕСКОГО САДА-ИНСТИТУТА УФИМСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН**

© Н.В. Полякова, Ф.К. Мурзабулатова, Л.С. Никитина

Представлены результаты многолетних наблюдений за видами и сортами рода Чубушник (*Philadelphus* L.) коллекции Ботанического сада. Чубушник культивируется в Ботаническом саду с начала 60-х гг. прошлого века. За это время коллекция перенесла ряд изменений и в настоящее время включает 27 идентифицированных таксонов (13 видов и 14 сортов). Основу коллекции составляют виды, культивируемые в Ботаническом саду на протяжении 50 лет и более: *Ph. coronarius* L., *Ph. lemoinei* L., *Ph. inodorus* L., *Ph. incanus* Koehne, *Ph. tenuifolius* Rupr. et Maxim., *Ph. latifolius* Schrad., *Ph. schrenkii* Rupr. et Maxim. В статье приведены следующие данные по каждому виду и сорту: краткое описание с указанием морфологических особенностей, возраст и параметры кустов в данном возрастном состоянии, сроки и продолжительность цветения, степень зимостойкости в условиях Башкирского Предуралья.

Работа по идентификации таксонов продолжается и в настоящее время, поскольку в составе коллекции имеются виды и формы, описания и фенология которых не полностью соответствуют их названиям. Данные таксоны были получены в разное время из разных пунктов интродукции и некоторые неточности в их таксономической принадлежности не исключены. Кроме того, параллельно ведется работа по выделению наиболее перспективных и устойчивых видов и сортов чубушника для озеленения г. Уфы и других населенных пунктов Республики Башкортостан.

Ключевые слова: *Philadelphus* L., вид, сорт, начало цветения, продолжительность цветения, зимостойкость.

В группе декоративных кустарников чубушник занимает особое место. Его еще называют «садовым жасмином» по причине внешнего сходства цветков и их аромата с цветками настоящего жасмина – тропической лианы, выращиваемой в наших условиях только как комнатное растение. Свое название чубушник получил по причине того, что из его полых побегов с пористой сердцевинной раньше изготавливали чубуки для курительных трубок [1]. Как садовое декоративное растение чубушник ценится за обильное цветение в начале лета и неповторимый аромат.

Чубушник (*Philadelphus* L., сем. *Hydrangeaceae* Dumort.) – кустарник 2–4 м

высотой, с прямыми стволиками, ветвящимися только в верхней части. Молодые побеги зеленые, позднее покрываются серой или буро-серой корой. Сердцевина побегов белая, рыхлая. Листья супротивные, от яйцевидных до ланцетных, цельнокрайние или зубчатые, голые или опушенные обычно только снизу. Почки очень мелкие, с черепитчато расположенными чешуйками. Цветки 2–5 см в диаметре, белые или кремово-белые, ароматные, иногда без запаха, в конечных кистевидных соцветиях, на 2-летних и более старых ветвях по 1–3 (до 7) в полузонтиках. Лепестков и чашелистиков по 4. Тычинки многочисленные, столбиков завязи 3–5, более или менее сросшихся. Плод – четырехугольная коробоч-

ПОЛЯКОВА Наталья Викторовна – к.б.н., ФГБУН Ботанический сад-институт УНЦ РАН,  
e-mail: barhan93@yandex.ru

МУРЗАБУЛАТОВА Фануза Кавиевна, ФГБУН Ботанический сад-институт УНЦ РАН,  
e-mail: murzabulatova@yandex.ru

НИКИТИНА Лилия Салиховна – к.б.н., ФГБУН Ботанический сад-институт УНЦ РАН,  
e-mail: maska22208@mail.ru

ка с многочисленными коричневыми веретенообразными семенами 2–3 мм длиной [2].

Коллекция чубушников в Ботаническом саду начала формироваться с 1960 г., когда были получены семена первых видов; в дальнейшем коллекция начала пополняться саженцами сортов и форм, привезенными из других ботанических садов. В конце 80-х гг. прошлого века коллекция насчитывала 52 таксона [3]. Однако на протяжении последующих 10–15 лет коллекция по объективным причинам была лишена должного агротехнического ухода, и в результате состав коллекции сильно сократился. Начиная с середины 2000-х гг., работа с коллекцией была возобновлена, и в настоящий момент она насчитывает около 30 таксонов [4].

Ниже приведем характеристику видов и сортов чубушника, культивируемых в Ботаническом саду на протяжении многих лет и произрастающих в составе коллекции в настоящее время. Зимостойкость оценивалась по методике, принятой в Главном ботаническом саду РАН [5].

**Чубушник венечный** (*Ph. coronarius* L.). Естественная область обитания – юг Западной Европы. Цветки кремово-белые, 2–3 см в диаметре, очень душистые, собраны в кистевидные соцветия по 5–7 штук. В Ботаническом саду был культивирован одним из первых древесных растений (1939 г.). Зацветает самым первым из чубушников (первые числа июня). Очень зимостоек, практически не обмерзает. В коллекции Ботанического сада имеются 2 формы этого вида.

Ч. в. ‘*Aureus*’. Невысокий кустарник (около 1,5 м высотой) с золотисто-желтыми листьями и одиночными цветками. Характерный оттенок листвы особенно ярко выражен весной у молодых побегов.

Ч. в. ‘*Золотой шар*’. Компактные кусты (0,7–0,9 м высотой) шарообразной формы с желтоватыми листьями.

**Чубушник кавказский** (*Ph. caucasicus* Koehne). Родина этого вида – Кавказ, северо-восток Малой Азии. Куст широкий, раскидистый (высота – 2 м, диаметр кроны – 1,7 м). Цветки светло-кремовые, 2–2,5 см в диамет-

ре, очень душистые, в достаточно длинных (до 15 см) кистевидных соцветиях. Зацветает в средние сроки (середина июня), цветение ежегодное, обильное. Очень неприхотлив и морозостоек.

**Чубушник Лемуана** (*Ph. lemoinei* Lemoine). Садовый гибрид, получен в 1884 г. французским селекционером В. Лемуаном путем скрещивания чубушников вечноного и мелколистного. Цветки очень душистые, имеют аромат земляники. На основе этого вида выведено большое количество прекрасных сортов чубушника.

Ч. Л. ‘*Глетчер*’ (‘*Glacier*’). Один из самых красивых сортов в коллекции Ботанического сада. Куст 1,5–2 м высотой с прямыми ветвями. Цветки 3,5 см в диаметре, густомахровые, причем в наружном ряду лепестки широкоэллиптические, а во внутренних – узкие; цветки на коротких цветоножках, собраны в соцветия по 5–7 штук. Зацветает в середине июня, продолжительность цветения около 20 дней. Очень зимостоек в наших условиях.

Ч.Л. ‘*Вирджинал*’ (‘*Virginal*’). Прямой куст высотой 2,3 м с широкой кроной (2 м в диаметре). Цветки чисто-белые, махровые, диаметром до 5 см, собраны в соцветия по 9–11 штук. В коллекции Ботанического сада данный сорт культивируется с 2003 г. В возрасте 12 лет куст имеет высоту 2 м и диаметр кроны 1,5 м. Зацветает в среднем 20 июня, продолжительность цветения около 10–32 дней в зависимости от условий года. Зимостойкость составляет I–II балла.

Ч.Л. ‘*Зоя Космодемьянская*’. Саженцы этого сорта появились в коллекции Ботанического сада в 1967 и 1985 гг. Кусты, не подвергавшиеся омолаживающей обрезке, в настоящее время имеют высоту 1,7 м и диаметр кроны 1,6 м. Цветки махровые (наружный круг лепестков имеют широкоовальную форму, внутренний круг – узкоовальную), белые, диаметром до 5 см, с очень слабым ароматом. Цветение начинается в середине июня, продолжительность его в среднем составляет 21 день. Морозоустойчив (зимостойкость I, редко II балла).

Ч.Л. ‘*Арктика*’. При создании сорта в качестве одной из родительских форм был

использован сорт 'Глетчер'. В Ботаническом саду культивируется предположительно с 1967 г. Продублированы саженцы этого сорта в 1985 г. Кусты в возрасте 28 лет имеют высоту 1,5 м и диаметр кроны – 1,3 м. Цветки махровые, чисто-белые, около 3 см в диаметре, собраны в соцветия из 7–9 цветков, со слабым ароматом; наружные лепестки широкоовальные, отогнуты вниз, внутренние – узкие. Цветет обычно в середине июня, продолжительность цветения в среднем 16 дней. В условиях Башкирского Предуралья очень зимостоек (зимостойкость I–II балла).

Ч.Л. 'Снежная буря'. Создан при скрещивании сорта 'Глетчер' с чубушником пушистым. Точная дата начала интродукции этого сорта в Ботаническом саду не установлена, предположительно – 1967 г. Кусты 1,3 м высотой с диаметром кроны 1,3 м. Цветоносные побеги короткие, с очень плотными соцветиями, расположенными на побегах пучками. Цветки махровые, до 4 см в диаметре, почти без запаха. Зацветает во второй декаде июня, цветет в среднем 18 дней. Цветение ежегодное, обильное. Зимостойкость составляет I–II балла.

Ч.Л. 'Академик Комаров'. Сорт также получен от сорта 'Глетчер'. Находится в коллекции приблизительно с 1967 г. Куст имеет высоту 1,5 м и диаметр кроны 1,3 м. Цветки простые, очень крупные (до 6,5 см в диаметре), собраны в соцветия по 5 штук, со слабым ароматом. Самый крупноцветковый сорт чубушника в коллекции Ботанического сада. Зацветает в середине июня, цветение продолжается около 20 дней.

Ч.Л. 'Карлик'. Представляет собой сеянец сорта 'Глетчер', полученный при опылении своей же пыльцой. Куст подушковидной формы, высотой около 50 см и диаметром 75 см. Листья относительно крупные, темно-зеленые. Не цветет. В ландшафтном дизайне может быть использован для бордюров и одиночных посадок.

Ч.Л. 'Гном'. Также нецветущий подушковидный сорт, как и 'Карлик', однако в некоторые годы может давать одиночные цветки. Получен путем скрещивания чубушника 'Ла-

вина' с желтолистной формой чубушника обыкновенного. Отличается от предыдущего сорта высотой (около 40 см) и светло-зеленой узкой листвой.

Ч.Л. 'Балет мотыльков'. Очень оригинальный сорт, имеющий свой запоминающийся облик. Высокие кусты компактной формы, высотой до 3,5 м. Цветки простые, молочно-белые, с изящно закрученными лепестками, диаметром до 4 см, собраны в ажурные соцветия на тонких цветоносах. Расположение соцветий в кусте такое, что они не находятся среди листвы, а как бы возвышаются над ней, поэтому создается впечатление парящих бабочек над кустом. В коллекции сорт находится примерно с 1967 г. Зацветает немного позже большинства сортов коллекции, в среднем в конце июня. Продолжительность цветения около 17 дней. Зимостойкость составляет I, редко II балла.

Ч.Л. 'Воздушный десант'. Очень красивый, легкоузнаваемый внешне сорт, сеянец от сорта 'Лавина'. Цветки простые, кремово-белые, около 3 см в диаметре, с земляничным ароматом. Оригинальность сорта состоит в том, что цветки имеют колокольчатую форму и длинные цветоножки, благодаря которым все соцветие становится поникающим и на первый взгляд куст кажется усыпанным белыми миниатюрными парашютиками. Первый саженец появился в Ботаническом саду в 1985 г., но затем по неизвестным причинам выпал из состава коллекции. Повторное введение в коллекцию произошло в 2007 г. В настоящее время куст в возрасте 10 лет имеет высоту 1,0 м и диаметр кроны 45 см. Зацветает во второй половине июня, в среднем 18 июня, и цветет около 14 дней. Зимостойкость I–II балла.

Ч.Л. 'Лунный свет'. Сеянец сорта 'Алебастр'. Первые саженцы в Ботаническом саду появились предположительно в 1967 г., повторная интродукция была в 1985 г. В настоящее время куст в возрасте 28 лет имеет высоту 90 см и диаметр кроны 90 см. Цветки махровые, изящного сложения (наружные лепестки широкоовальные, внутренние – широкие и узкие бахромчатые), с тонким земля-

ничным ароматом. Окраска цветков очень своеобразная – зеленовато-кремовая. Цветки собраны в плотные соцветия на очень коротких цветоносах. Зацветает во второй половине июня, продолжительность цветения около 24 дней. Очень зимостойкий сорт.

Ч.Л. ‘Помпон’. Сеянец сорта ‘Алебастр’. Отличается оригинальной формой соцветий – махровые, снежно-белые цветки диаметром до 3,5 см собраны в пучки по 5 штук (иногда есть еще 2 цветка в пазухах верхних листьев), образуя шарообразную форму в виде помпона. Кусты компактные, около 1,5 м высотой. Зацветает в середине июня, продолжительность цветения в среднем 23 дня. Зимостойкость I–II балла.

**Чубушник непальский** (*Ph. nepalensis* Koehne). Родина – Гималаи. В коллекции Ботанического сада имеется 1 экземпляр, культивируемый с 1987 г. Куст в возрасте 30 лет имеет высоту 1,8 м, диаметр кроны – 1,7 м. Листья ланцетно-овальные 4–10 см длиной. Цветки до 3,5 см в диаметре, со слабым запахом, собраны в соцветия по 5 штук. Зацветает в условиях Ботанического сада в среднем 16 июня, продолжительность цветения от 9 до 21 дня в зависимости от условий года. Зимостойкость составляет I–II балла.

**Чубушник непахучий** (*Ph. inodorus* L.). Естественная область распространения – Северная Америка. В Ботанический сад поступил в 1960 г. в виде семян. В настоящее время куст в возрасте около 50 лет имеет высоту 2,8 м и диаметр кроны 1,8 м. Цветки белые, до 3,0 см в диаметре, без запаха, собраны в соцветия по 3–5 штук. Зацветает во второй половине июня, цветет в среднем 14 дней. Зимостойкость I–II балла.

**Чубушник обильноцветущий** (*Ph. floribundus* Schrad.). Встречается только в культуре, гибрид между *Ph. coronarius* L. и *Ph. gordonianus* Lindl. Получен для коллекции в 1960 г. в виде семян. В настоящее время имеет высоту 2,9 м и диаметр кроны – 2,0 м. Цветки белые, до 4 см в диаметре, со слабым ароматом, собраны в кистевидные соцветия по 5–7. Зацветает в середине июня, продолжительность цветения около 20 дней.

Цветение ежегодное, обильное. Зимостоек (I–II балла).

**Чубушник пекинский** (*Ph. pekinensis* Rupr.). Родина – Северо-Восточный Китай и Корея. Распространен в горных смешанных и широколиственных лесах. Цветки некрупные (до 3 см в диаметре), кремовые, почти без запаха. В коллекции Ботанического сада произрастает с 1988 г. В возрасте 28 лет куст имеет высоту 2,1 м и диаметр кроны 1,5 м. Зацветает в среднем 20 июня, продолжительность цветения от 8 до 30 дней в разные годы. В случае продолжительного цветения обильность его обычно невысока. Зимостойкость I, редко II балла.

**Чубушник седоватый** (*Ph. incanus* Koehne). Естественный ареал обитания – Китай. Получен в 1964 г. в виде семян. Куст в настоящее время имеет высоту 3,0 м, диаметр кроны – 2,5 м. Листья снизу и чашелистики густо опушены щетинистыми волосками, что создает впечатление сероватого налета. Цветки чисто-белые, диаметром 2,5 см, с приятным слабым ароматом, собраны в рыхлые соцветия. Зацветает в конце июня – начале июля, одним из самых поздних в коллекции, цветет в среднем 12 дней. Зимостойкость I–II балла.

**Чубушник тонколистный** (*Ph. tenuifolius* Rupr. et Maxim). В естественных условиях обитает в Китае, Корее, на Дальнем Востоке (бассейн р. Амур). В коллекцию Ботанического сада поступил в 1961 г. в виде семян. В данный момент, в возрасте около 50 лет, куст имеет высоту 2,5 м, диаметр кроны – 2,0 м. Морфологическая особенность вида: растения, высаженные в тени и полутени, имеют тонкие листья, на хорошо освещенных участках – плотные. Цветки белые, до 3,0 см в диаметре, со слабым ароматом, по 3–5–7 в кистевидных соцветиях. Зацветает одним из первых в коллекции, в первой декаде июня, продолжительность цветения в среднем 12 дней. В условиях Башкирского Предуралья вполне зимостоек (I, редко II балла).

**Чубушник уродливый** (*Ph. x monstrosus* (Spaeth.) Rehd.). Гибрид, полученный при



скрещивании чубушника Гордона с чубушником широколистным. Цветки очень крупные (до 5 см в диаметре), чисто белые, собраны в кисти, без аромата. В Ботаническом саду культивируется с 1988 г. В 2010 г. куст был высажен на пень способом омолаживающей обрезки и в 2013 г. высота его составила 1,7 м, диаметр куста – 1,2 см. Цветет ежегодно во второй половине июня. Продолжительность цветения от 7 до 27 дней, в зависимости от погодных условий. Зимостойкость I–II балла, в особо суровые зимы может сильно обмерзнуть.

#### **Чубушник Цейера** (*Ph. x Zeyeri* Schrad.).

Предположительно, гибрид *Ph. coronarius* L. с *Ph. inodorus* L. или *Ph. grandiflorus* Will. Саженцы, полученные в 1987 г. в настоящее время имеют высоту 2,0 м и диаметр кроны – 1,5 м. Листья яйцевидные, крупные (до 10 см длиной и 5 см шириной). Цветки белые, до 5 см в диаметре, со слабым ароматом, собраны в соцветия по 3–7. Зацветает в первой половине июня (в среднем 9 июня), продолжительность цветения от 11 до 32 дней, в зависимости от погодных условий. Зимостойкость I–II балла.

**Чубушник широколистный** (*Ph. latifolius* Schrad.). Родина – Северная Америка. В коллекцию Ботанического сада поступил в 1961 г. в виде семян. Куст высотой 2,5 м. Листья яйцевидные или яйцевидно-эллиптические, на нецветущих побегах очень крупные (до 12 см длиной и 5 см шириной). Цветки белые, 3 см в диаметре, почти без запаха, собраны в рыхлые кисти по 5–9 штук. Зацветает в конце июня – начале июля. Зимостойкость I–II балла.

**Чубушник Шренка** (*Ph. schrenkii* Rupr. et Maxim.). Область естественного распространения – Китай, Корея, Дальний Восток (бассейн р. Амур). В Ботаническом саду культивируется с 1960 г., когда были получены семена данного вида. В настоящее время куст имеет высоту 2,5 м и диаметр кроны 1,6 м. Морфологическая особенность – вытянутый и широкий кончик у листьев. Цветки белые, до 4 см в диаметре, ароматные, собраны по 5–9 в кистевидное соцветие; ось соцветия опушена. Зацветает в первой декаде июня,

продолжительность цветения в среднем 14 дней. Зимостойкость I–II балла.

Задача дальнейшего развития и содержания коллекции чубушников в Уфимском Ботаническом саду-институте состоит в пополнении видового и сортового состава коллекции, выделении наиболее перспективных и устойчивых таксонов данного рода для озеленения города Уфы и других населенных пунктов региона.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Куклина А.Г. Красивоцветущие кустарники (форзиция, вейгела, чубушник, дейция). М.: Издательский дом МСП, 2007. 64 с.
2. Шипчинский Н.В. Род Чубушник, жасмин – *Philadelphus L.* // Деревья и кустарники СССР. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 3. С. 137–150.
3. Вафин Р.В., Никитина Л.С., Путенихин В.П. Видовой состав древесных растений Башкирского ботанического сада // Тез. докл. Международной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН П.И. Лапина «Проблемы дендрологии на рубеже XXI века». М., 1999. С. 55–56.
4. Каталог растений Ботанического сада-института Уфимского научного центра РАН. 2-е изд., испр. и дополн. / В.П. Путенихин, Л.М. Абрамова, Р.В. Вафин, О.Ю. Жигунов, Л.Н. Миронова, Н.В. Полякова, З.Н. Сулейманова, З.Х. Шигапов; отв. ред. В.П. Путенихин. Уфа: Гилем, 2012. 224 с.
5. Лапин П.И., Александрова М.С., Бородин М.А. Древесные растения Главного ботанического сада АН СССР. М.: Наука, 1975. 547 с.

#### **References**

1. Kuklina A.G. Krasivotsvetushchie kustarniki (forzitsiya, veygela, chubushnik, deutzia) [Beautiful flowering bushes (Forcythia, Weigela, Philadelphus, Deutzia)]. Moscow, MSP Publishers, 2007. 64 p. (In Russian).
2. Shipchinskiy N.V. Rod Chubushnik, zhasmin – *Philadelphus L.* [Genus *Philadelphus*]. Derevyia i kustarniki SSSR [Trees and bushes of the USSR]. Moscow, Leningrad, Academy of Sciences of the USSR, 1954, vol. 3, pp. 137-150. (In Russian).
3. Vafin R.V., Nikitina L.S., Putenikhin V.P. Vidovoy sostav drevesnykh rasteniy Bashkirskogo Botanicheskogo sada [Woody species composition in

the Bashkir Botanical Garden]. Tezisy dokladov Mezhdunarodnoy konferentsii, posvyashchennoy 90-letiyu so dnya rozhdeniya chlena-korrespondenta RAN P.I. Lapina "Problemy dendrologii na rubezhe XXI veka" – Abstracts of the International Conference Dedicated to the 90th Birth Anniversary of RAS Associate Member P.I. Lapin "Issues on Dendrology at the Turn of the 20th and 21st Centuries". Moscow, 1999, pp. 55-56. (In Russian).

4. Putenikhin V.P., Abramova L.M, Vafin R.V., Zhiginov O.Yu., Mironova L.N., Polyakova N.V.,

Suleymanova Z.N., Shigapov Z.Kh. Katalog rasteniy Botanicheskogo sada-instituta Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN [Plant catalogue of the Botanical Garden-Institute of the Ufa Scientific Centre, RAS]. Second edition, revised and supplemented. V.P. Putenikhin (Editor-in-Chief). Ufa, Gilem, 2012. 224 p. (In Russian).

5. Lapin P.I., Aleksandrova M.S., Borodina M.A. Drevesnyie rasteniya Glavnogo botanicheskogo sada AN SSSR. Moscow, Nauka, 1975. 547 p. (In Russian).

—●—

**COLLECTION OF *PHILADELPHUS* PLANTS  
IN THE BOTANICAL GARDEN-INSTITUTE  
OF THE UFA SCIENTIFIC CENTRE, RAS**

© N.V. Polyakova, E.K. Murzabulatova, L.S. Nikitina

Botanical Garden-Institute of Ufa Scientific Center of Russian Academy of Sciences,  
Ufa, Russian Federation  
Build. 3, 195, Mendeleeva str., Ufa 450080 Russia

The article presents the results of our long-term observations of the species and varieties of the genus *Philadelphus* collected in the Botanical Garden of Ufa. *Philadelphus* plants have been cultivated there since the early 1960s. During this period, the collection has undergone a number of changes, and now it includes 27 identified taxons (13 species and 14 varieties). The collection is based on the species cultivated in the Botanical Garden for 50 years or more. These are *Ph. coronarius* L., *Ph. lemoinei* L., *Ph. inodorus* L., *Ph. incanus* Koehne, *Ph. tenuifolius* Rupr. et Maxim., *Ph. latifolius* Schrad. and *Ph. schrenkii* Rupr. et Maxim. The article gives the following data on each species and variety: brief description with morphological features indicated, age and parameters of shrubs at this specific age, flowering dates and duration, and the degree of winter hardiness under conditions of the Bashkir Cis-Urals.

Our work to identify the taxons is still in progress, because some part of the collection includes species and varieties whose descriptions and phenological characteristics do not completely correspond to their names. These taxons were received at different times from different points of introduction and some inaccuracies in their taxonomic ranks are not improbable. Besides, we continue working to reveal the most promising and tolerant *Philadelphus* species and varieties for planting of greenery in Ufa and other settlements of the Republic of Bashkortostan.

Key words: *Philadelphus*, species, variety, flowering onset, flowering duration, winter hardiness.

УДК 581.1:581.43:577.175.152

**ИММУНОЛОКАЛИЗАЦИЯ АКВАПОРИНОВ ИЗ СЕМЕЙСТВА HvPIP2 В КОРНЯХ ДЕФИЦИТНОГО ПО АБСЦИЗОВОЙ КИСЛОТЕ МУТАНТА ЯЧМЕНЯ**

© Г.В. Шарипова

Приводятся результаты выявления аквапоринов ячменя HvPIP2;1, HvPIP2;2, HvPIP2;3 и HvPIP2;5 с помощью специфических антител. Было изучено иммуногистохимическое распределение аквапоринов на поперечных срезах кончика корня мутанта ячменя *Hordeum vulgare* L AZ34 с пониженной способностью к синтезу гормона абсцизовой кислоты (АБК), и влияние на уровень аквапоринов введения в питательную среду экзогенной АБК. Выявлено присутствие аквапоринов в клеточных мембранах, более ярко выраженное в области ксилемных сосудов и эпидермиса. Обработка АБК повышала интенсивность специфического окрашивания аквапоринов HvPIP2;1 и HvPIP2;2 на срезах кончика корня, но не влияла на степень окраски в случае HvPIP2;3 и HvPIP2;5 аквапоринов. Параллельно показано увеличение гидравлической проводимости корней, что указывает на роль индуцированного АБК повышения уровня аквапоринов в регуляции проведения воды корнями.

Ключевые слова: *Hordeum vulgare* L., мутант ячменя с пониженной способностью к синтезу АБК, аквапорины, гидравлическая проводимость.

**Введение.** Оводненность тканей играет решающую роль в поддержании активности жизненно важных процессов у растений. Она определяется балансом потери воды с транспирацией и ее поступлением из корней. Изменение транспирации под влиянием внешних условий требует соответствующего изменения притока воды. С открытием водных каналов аквапоринов был выявлен механизм регуляции притока воды из корней через изменение уровня и активности аквапоринов [1]. При этом решающее значение приобретает поиск механизмов, обеспечивающих регуляцию содержания аквапоринов. В ряде экспериментов была показана способность гормона АБК влиять на гидравлическую проводимость [2]. Предполагается, что это свойство АБК реализуется через изменение количества и активности водных каналов [3]. Вместе с тем данные на этот счет противоречивы [4]. Это могло быть связано с тем, что в экспериментах, в которых АБК вводилась извне, не учитывалось содержание эндогенного гормона. В данной работе

мы использовали растения ячменя AZ34 с пониженной способностью к синтезу АБК в результате мутации по гену, контролирующему последний этап ее синтеза: окисление предшественника АБК (ее альдегида) [5]. Низкий уровень содержания эндогенного гормона снизил возможность накопления избыточной концентрации АБК при ее введении извне и позволил с большей достоверностью проследить влияние этого гормона на уровень аквапоринов и гидравлическую проводимость.

**Материалы и методы исследования.**

Исследования проводились в лабораторных условиях в водной культуре с растениями ячменя (*Hordeum vulgare* L, мутант Az34). Семена проращивали в темноте в течение 2–3 сут на дистиллированной воде с добавлением  $10^{-5}$  М  $\text{CaCl}_2$ , при температуре 24°C. Трехсуточные проростки пересаживали на 10%-ю среду Хогланда-Арнона-I и выращивали при освещенности 18 клк и 14-часовой продолжительности светового дня.

На седьмые сутки все растения разделили на две группы. Растения первой группы ничем не обрабатывали (контроль). Растения второй группы перенесли на раствор абсциссовой кислоты в концентрации 3 мг/л.

Через 15 мин после начала обработки АБК у растений двух групп измеряли гидравлическую проводимость.

Осмотическую гидравлическую проводимость растений рассчитывали по формуле:

$$L_{pr} = J_v / \Delta \Psi \pi, \quad (1)$$

где  $L_{pr}$  – гидравлическая проводимость корней растений ( $\text{мг} \cdot \text{час}^{-1} \cdot (\text{г сырого веса корня})^{-1} \cdot \text{МПа}^{-1}$ ),  $J_v$  – объемный поток ксилемного экссудата через корни ( $\text{мг} \cdot \text{час}^{-1} \cdot (\text{г сырого веса корня})^{-1}$ ),  $\Delta \Psi \pi$  – разность осмотического давления между ксилемным экссудатом и питательной средой (МПа)

Для определения объемного потока через корни ( $J_v$ ) большую часть побега срезали. Отделенную корневую систему через оставшееся основание соединяли с тонким стеклянным капилляром с помощью силиконовой трубки. Массу ксилемного сока определяли на аналитических весах по разнице веса капилляра вместе с трубкой до и после сбора сока. Объемный поток ( $J_v$ ,  $\text{мг} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  сырой массы корней) определяли как соотношение веса ксилемного сока к продолжительности его сбора и сырой массе корней [6].

Сбор образцов для изучения иммуногистохимического распределения аквапоринов и АБК в тканях корня проводили через 1,5–2 ч после добавления в среду абсциссовой кислоты.

Кончик корня ячменя (0,3–0,5 мм) фиксировали в 4%-м растворе карбодиимида (Sigma, Япония). Дегидратацию образцов проводили в серии разведений этанола (30, 50, 70, 80, 96%). Затем их заключали в гидрофильную метакрилатную смолу GB-4 (Electron Microscopy Sciences, США). С помощью ультрамикротомы готовили гистологические срезы толщиной 0,5 микрон. Иммулокализацию проводили, как описано ранее [7]. Часть срезов обрабатывалась иммунной сыворот-

кой, содержащей специфические антитела, а другие срезы – неиммунной сывороткой, не содержащей специфических антител. Для выявления прореагировавшей сыворотки срезы обрабатывали раствором золотого конъюгата (BBInt., Великобритания), затем наносили серебряный усилитель (BBInt., Великобритания). В качестве иммунологического контроля служили образцы тканей, взятые у растений, находящихся в контрольных условиях, обработанные сывороткой кролика, не содержащей специфических антител. Сыворотки, содержащие антитела к аквапоринам семейства HvPIP2 любезно предоставлены Maki Katsuhara (Group of Molecular and Functional Plant Biology, Institute of Plant Science and Resources,

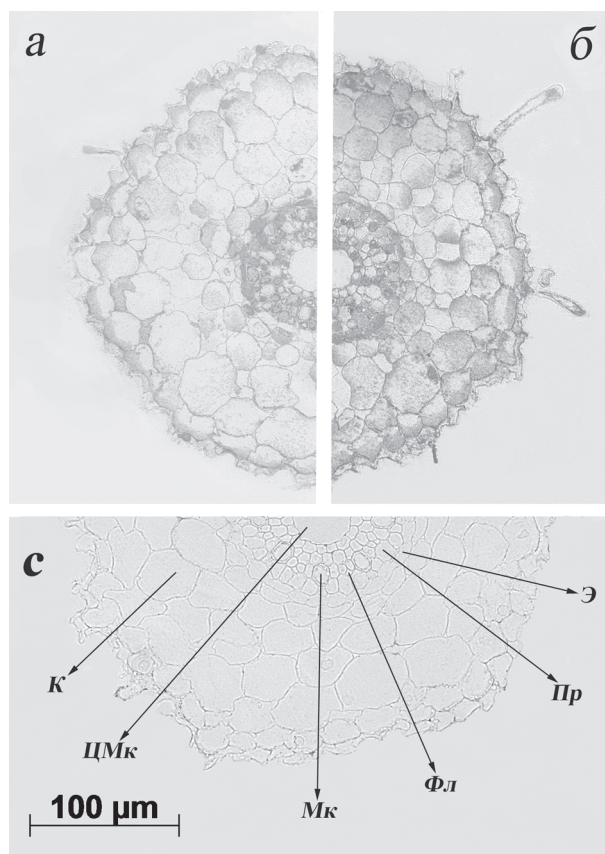


Рис. 1. Иммуногистохимическая локализация АБК на поперечных срезах корней 7-суточных растений мутанта ячменя Az34 через 90 мин после экзогенной обработки раствором АБК (3–7 мм от кончика корня): а – срезы корней контрольных растений, необработанных АБК; б – срезы корней растений, в питательную среду которых добавлена АБК; в – срезы корней контрольных растений, обработанных неиммунной сывороткой. К – кора, Э – эндодерма; Пр – перицикл, Фл – флоэма, Мк – метаксилема; ЦМк – центральная метаксилема

Okayama University, 20-1, Chuo-2-chome, Kurashiki, Okayama, 710-0046 Japan)

Опыты повторяли 3 раза по 3–5 биологических повторностей в каждом опыте. На рисунках представлены средние всех значений и их ошибки.

**Результаты и обсуждение.** Иммуногистохимическое выявление АБК на поперечных срезах корней в зоне поглощения, индикатором которой являлось наличие корневых волосков (рис. 1, а), показало низкий уровень этого гормона. Введение АБК в питательный раствор приводило к повышению уровня окрашивания, что указывает на то, что во время экспозиции происходило поглощение гормона, и его уровень в зоне поглощения возрастал (рис. 1, б).

Осмотическая гидравлическая проводимость изолированных корней возрастала под влиянием АБК (рис. 2).

С помощью антител к аквапоринам было выявлено окрашивание клеточных мембран клеток корня, более интенсивное в области ксилемных сосудов и эпидермиса, что соответствует данным литературы [8]. Повышение уровня АБК в клетках корней, обработанных этим гормоном, сопровождалось возрастанием интенсивности иммуногистохимического окрашивания HvPIP2;1 и HvPIP2;2 (рис. 3) аквапоринов. Иммуногистохимическое окрашивание HvPIP2;3 аквапорина было более интенсивным, чем

HvPIP2;5, но как в случае HvPIP2;3, так и HvPIP2;5 повышение уровня АБК в клетках корня не влияло на содержание этих аквапоринов. В отличие от растений кукурузы [3], на которых интенсивно изучалось влияние АБК на гидравлическую проводимость, активность и содержание аквапоринов, а также уровень экспрессии кодирующих их генов, нам не удалось найти данных литературы о влиянии этого гормона на аквапоринны ячменя. Полученные нами результаты указывают на способность АБК влиять на уровень HvPIP2;1 и HvPIP2;2 аквапоринов в клетках корней. Исследование экспрессии аквапоринов у растений кукурузы с различным генетически обусловленным уровнем АБК показало положительное влияние АБК на уровень экспрессии всех изученных генов аквапоринов [3]. Вместе с тем эти опыты сложно сопоставлять с нашими результатами, поскольку конститутивное изменение уровня эндогенной АБК могло оказать не прямое влияние на экспрессию генов аквапоринов. В экспериментах с обработкой растений кукурузы экзогенной АБК отмечалось влияние этого гормона только на один из аквапоринов HvPIP2 семейства [9], что ближе к нашим результатам. Вместе с тем на основании наших результатов нельзя исключить того, что при более длительном воздействии АБК может повлиять на уровень других аквапоринов ячменя из семейства HvPIP2.

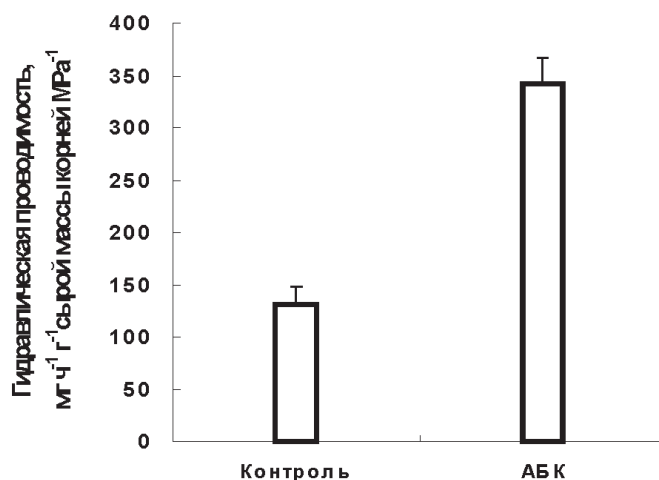


Рис. 2. Гидравлическая проводимость корней 7-суточных растений мутанта ячменя Az34 через 15 мин после экзогенной обработки АБК

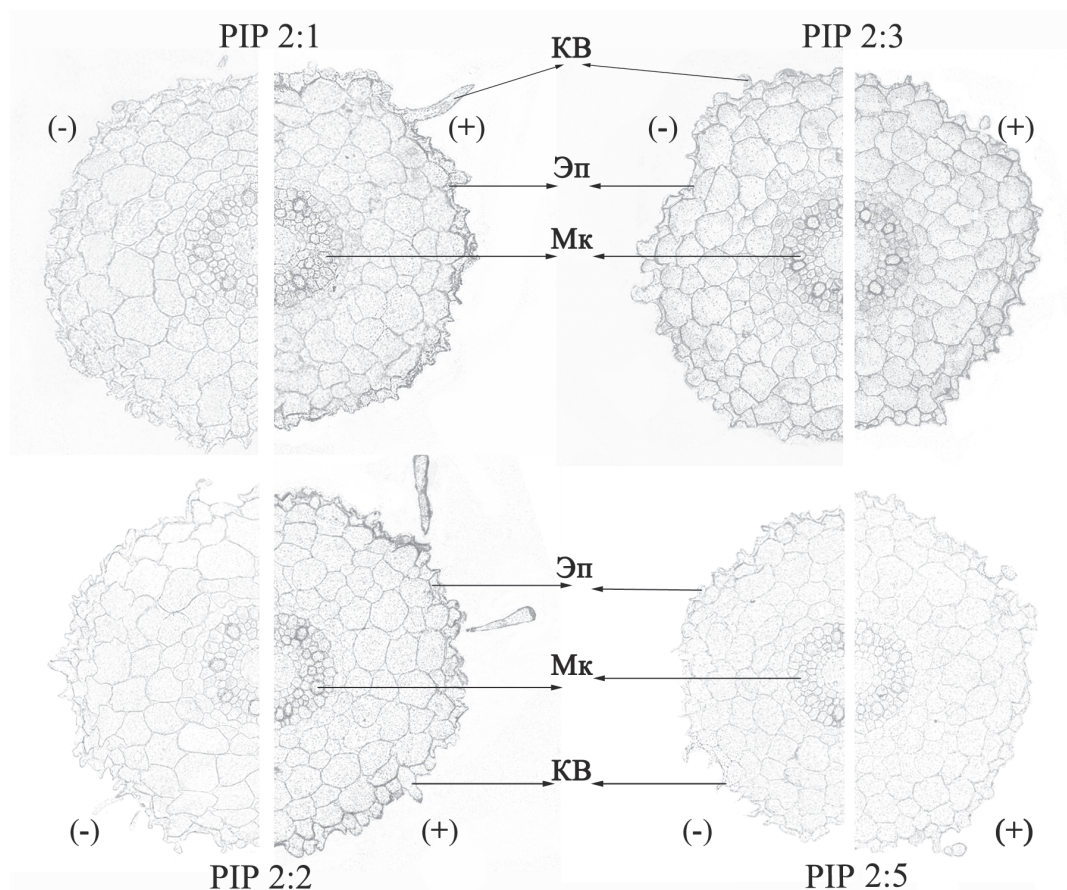


Рис. 3. Иммуногистохимическая локализация аквапоринов семейства HvPIP2 в корнях 7-суточных растений мутанта ячменя AZ34 после 90 мин экспозиции на растворе АБК (3–7 мм от кончика корня): (-) – срезы корней растений, находящихся в нормальных условиях; (+) – срезы корней растений, обработанные раствором АБК, KB – корневые волоски; Эп – эпидермис; Мк – метаксилема

**Выводы.** Таким образом, результаты, полученные нами при изучении влияния экзогенной АБК на растения ячменя с низким уровнем эндогенного гормона, выявило положительное влияние этого гормона на гидравлическую проводимость, что может быть связано с повышением под его влиянием уровня аквапоринов HvPIP2;1 и HvPIP2;2.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-04-01111.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Maurel C., Verdoucq L., Luu D.T., Santoni V. Plant Aquaporins: Membrane Channels with Multiple Integrated Functions // *Ann. Rev. Plant Biol.* 2008. V. 59. P. 595–624.
2. Hose E., Steudle E., Hartung W. Abscisic acid and hydraulic conductivity of maize roots: a study using cell- and root-pressure probes // *Planta.* 2000. V. 211. P. 874–882.
3. Parent B., Nachez C., Redondo E., Simonneau T., Chaumont F., Tardieu F. Drought and abscisic acid effects on aquaporin content translate into changes in hydraulic conductivity and leaf growth rate: a trans-scale approach // *Plant Physiol.* 2009. V. 149. P. 2000–2012.
4. Beaudette P.C., Chlup M., Yee J., Emery R.J.N. Relationships of root conductivity and aquaporin gene expression in *Pisum sativum*: diurnal patterns and the response to HgCl<sub>2</sub> and ABA // *J. Exp. Bot.* 2007. V. 58. P. 1291–1300.
5. Walker-Simmons M., Kudra D.A., Warner R.L. Reduced accumulation of ABA during water stress in a molybdenum cofactor mutant of barley // *Plant Physiology.* 1989. V. 90. P. 728–733.
6. Carvajal M., Cooke D.T., Clarkson D.T. Responses of Wheat Plants to Nutrition Deprivation May Involve the Regulation of Water-Channel Function // *Planta.* 1996. V. 199. P. 372–381.
7. Веселов С.Ю., Вальке Р., ван Онкелен Х., Кудоярова Г.Р. Содержание и локализация цитокининов в листьях исходных и трансгенных растений

табака // Физиология растений. 1999. V. 46, № 1. P. 326–335.

8. Horie T., Kaneko T., Sugimoto G., Sasano S., Panda S.K., Shibasaka M., Katsuhara M. Mechanisms of water transport mediated by PIP aquaporins and their regulation via phosphorylation events under salinity stress in barley roots // Plant Cell Physiol. 2011. V. 52. № 4. P. 663–675.

9. Zhu C., Schraut D., Hartung W., Schaffner A.R. Differential responses of maize MIP genes to salt stress and ABA // J. Exp. Bot. 2005. V. 56. P. 2971–2981.

### References

1. Maurel C., Verdoucq L., Luu D.T., Santoni V. Plant aquaporins: Membrane channels with multiple integrated functions. Ann. Rev. Plant Biol., 2008, vol. 59, pp. 595–624.

2. Hose E., Steudle E., Hartung W. Abscisic acid and hydraulic conductivity of maize roots: A study using cell- and root-pressure probes. Planta, 2000, vol. 211, pp. 874–882.

3. Parent B., Hachez C., Redondo E., Simonneau T., Chaumont F., Tardieu F. Drought and abscisic acid effects on aquaporin content translate into changes in hydraulic conductivity and leaf growth rate: A trans-scale approach. Plant Physiol., 2009, vol. 149, pp. 2000–2012.

4. Beaudette P.C., Chlup M., Yee J., Emery R.J.N. Relationships of root conductivity and aquaporin gene

expression in *Pisum sativum*: diurnal patterns and the response to HgCl<sub>2</sub> and ABA. J. Exp. Bot., 2007, vol. 58, pp. 1291–1300.

5. Walker-Simmons M., Kudra D.A., Warner R.L. Reduced accumulation of ABA during water stress in a molybdenum cofactor mutant of barley. Plant Physiol., 1989, vol. 90, pp. 728–733.

6. Carvajal M., Cooke D.T., Clarkson D.T. Responses of wheat plants to nutrition deprivation may involve the regulation of water-channel function. Planta, 1996, vol. 199, pp. 372–381.

7. Veselov S.Yu., Valke R., van Onkelen H., Kudoyarova G.R. Soderzhanie i lokalizatsiya tsitokininov v listyakh iskhodnykh i transgennykh rasteniy tabaka [Cytokinin content and localization in original and transgenic tobacco plant leaves]. Fiziologiya rasteniy – Plany physiology, 1999, vol. 46, no. 1, pp. 326–335. (In Russian).

8. Horie T., Kaneko T., Sugimoto G., Sasano S., Panda S.K., Shibasaka M., Katsuhara M. Mechanisms of water transport mediated by PIP aquaporins and their regulation via phosphorylation events under salinity stress in barley roots. Plant Cell Physiol., 2011, vol. 52, no. 4, pp. 663–675.

9. Zhu C., Schraut D., Hartung W., Schaffner A.R. Differential responses of maize MIP genes to salt stress and ABA. J. Exp. Bot., 2005, vol. 56, pp. 2971–2981.

## IMMUNOLOCALIZATION OF AQUAPORINS HvPIP2 IN ROOTS OF THE ABA-DEFICIENT BARLEY MUTANT

© G.V. Sharipova

Institute of Biology, Ufa Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

The article reports the results of immunohistochemical detection of barley aquaporins HvPIP2;1, HvPIP2;2, HvPIP2;3 and HvPIP2;5 using specific antibodies. Immunohistochemical localization of aquaporins HvPIP2;1, HvPIP2;2, HvPIP2;3 and HvPIP2;5 on cross sections of the root tip of the ABA-deficient barley mutant Az34 and the impact of introduction of exogenous ABA to the nutrient medium of barley plants on the level of aquaporins were studied. Increased intensity of immunolabelling of aquaporins was detected in both xylem vessels and epidermis. ABA treatment increased the intensity of specific staining of abscisic acid, aquaporins HvPIP2;1 and HvPIP2;2 of the root tip, but does not affect the intensity of staining in the case of aquaporins HvPIP2;3 and HvPIP2;5. Introduction of exogenous ABA simultaneously increased both hydraulic conductance of the roots and aquaporin levels in their cells, indicating the role of ABA in the control of hydraulic root conductance mediated by aquaporins.

Key words: *Hordeum vulgare* L., ABA-deficient mutant of barley, aquaporins, hydraulic conductance.

УДК 550(552.3)

## РЕСУРСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ УГЛЕРОДИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАШКИРСКОГО МЕГАНТИКЛИНОРИЯ

© С.С. Ковалев, С.Г. Ковалев

Приводятся материалы о рудоносности черносланцевых отложений западного склона Южного Урала. Дана характеристика рудной минерализации, включая благородные металлы, Улуелгинско-Кудашмановской, Суран-Ишлинской, Интуратовской и Узянско-Кагармановской зон. Для выявления ресурсного потенциала углеродистых отложений Башкирского мегантиклинория было проведено изучение геохимической специализации терригенных пород нижнего и среднего рифея из стратотипических разрезов («фоновые» содержания) и одновозрастных им осадочных образований, приуроченных к тектоническим зонам.

На основе анализа содержаний благородных металлов в терригенных породах нижнего и среднего рифея из стратотипических разрезов и одновозрастных им осадочных образований, приуроченных к тектоническим зонам, выявлены значительные различия в распределении ЭПГ и Au между «неизменными» образованиями и их метаморфизованными аналогами. Для низкоуглеродистых глинистых и карбонатно-глинистых сланцев Интуратовской зоны характерна Pd-Rh специализация, а параметр Pt/Pd на порядок выше, чем в «неизменных» породах этого же стратиграфического уровня. На перераспределение ЭПГ в процессе метаморфизма указывают и повышенные содержания Pt, Pd и Ir в кварцевых жилах, секущих сланцы Интуратовской зоны.

Установлено, что генетическая природа благороднометальной геохимической специализации как «неизменных» терригенных образований нижнего и среднего рифея Башкирского мегантиклинория, так и приуроченных к тектоническим зонам их стратиграфических аналогов, выявляется при анализе распределения нормированных на примитивную мантию содержаний Au и ЭПГ в породах магматических комплексов рифейского возраста, распространенных в пределах Башкирского мегантиклинория. Для них характерно четко выраженное обогащение Au, Pd, Pt и Rh по отношению к примитивной мантии, что свидетельствует о значительном рудогенерирующем потенциале этого типа магматизма. По сравнению с содержаниями благородных металлов в «эталонных» составах пикритов и коматиитов южноуральские пикриты в значительной степени обогащены Pd и Rh при близких (либо незначительно больших) количествах Au, Pt, Ru и Ir. Это указывает на специфику южноуральской магматической провинции, а значительные вариации содержаний Pt, Pd и Au свидетельствуют об их подвижности в процессах внутрикоровой дифференциации. Сопоставление графиков нормированных содержаний ЭПГ в терригенных и магматических породах рифея Башкирского мегантиклинория показало, что в первую очередь они различаются наличием/отсутствием Rh. Из чего следует, что Rh может являться индикатором геохимической специализации как «неизменных» терригенных пород стратотипических разрезов, в которых он отсутствует, так и метаморфизованных осадочных образований, приуроченных к тектоническим зонам, где он четко проявлен.

Показано, что по современным геодинамическим построениям западный склон Южного Урала в мезопротерозое являлся частью Волго-Уральского сегмента палеоконтинента Балтики. Проявление в раннем рифее плюмовых процессов привело к формированию интракратонного прогиба и внедрению в зоны консидиментационных разломов многочисленных интрузий (пикриты, габбро-долериты). Собственно рифтогенный этап начала среднего рифея характеризовался линейно сконцентрированным растяжением литосферы, что привело к формированию серии грабенообразных структур с максимальным развитием интрузивного

КОВАЛЕВ Сергей Сергеевич, ИГ УНЦ РАН, e-mail: kovalev@ufaras.ru

КОВАЛЕВ Сергей Григорьевич – д.г.-м.н., ИГ УНЦ РАН, e-mail: kovalev@ufaras.ru



магматизма и вулканизма. Процессы плавления мантийного субстрата и его дифференциация в промежуточных очагах способствовали образованию магм, различавшихся как по основности (пикриты, долериты, базальты, риолиты), так и геохимическим характеристикам (обогаченность Au, Pt, Rh, Pd и др.). При этом осадочные породы подверглись воздействию глубинных флюидов, что привело к формированию геохимических аномалий рудогенных элементов, ЭПГ и Au. Масштабность последующих рудообразующих процессов определялась эволюцией флюидно-гидротермальных систем, которые сформировались при смене палеорифтогенного этапа развития региона процессами водного корового палингенеза, а также локального и регионального метаморфизма.

Ключевые слова: западный склон Южного Урала, черносланцевые отложения, элементы платиновой группы, самородное золото, геохимическая специализация, стратотипические разрезы, тектонические зоны, метаморфизм.

В последние десятилетия в различных регионах мира были открыты месторождения благородных металлов неизвестных ранее типов в углеродсодержащих осадочно-метаморфических комплексах, которые к настоящему времени относятся к одному из самых перспективных типов месторождений золота и платиноидов. Эти образования имеют широкое географическое распространение и приурочены к различным возрастным уровням от протерозоя до раннего мезозоя [1]. Выявленные месторождения различаются между собой по масштабности оруденения, морфологии рудных тел, интенсивности гидротермально-метасоматической проработки вмещающих пород и, как следствие, по концентрации полезных компонентов. В.В. Дистлер с соавторами подразделяют данные месторождения по морфологическим признакам на две группы. Первая включает в себя крупные объекты, в которых рудная минерализация образует зоны мощностью в десятки и первые сотни метров при значительной протяженности (до первых км). Вторая представлена объектами, рудные тела которых при относительно небольшой мощности (первые см), имеют значительную протяженность по латерали и характеризуются высокими концентрациями полезных компонентов [2].

В пределах Башкирского мегантиклинория углеродсодержащие отложения широко распространены. В виде горизонтов переменной мощности они установлены в бурзянской (RF<sub>1</sub>) и юрматинской (RF<sub>2</sub>) сериях – в составе большеинзерской, суранской и юшинской свит нижнего рифея и практически во всех

свитах среднего рифея. Проведенные исследования, результаты которых приводятся ниже, показали перспективность данных пород на комплексное благороднометальное оруденение.

Улуелгинско-Кудаимановская зона приурочена к Юрюзано-Зюраткульскому разлому и сложена породами среднерифейского возраста (рис. 1). Ранее здесь была выявлена Au-Ag-U-Th-REE минерализация в сложнодислоцированных углеродсодержащих сланцах, которые пространственно ассоциируются с магматическими породами основного состава [3–5]. В результате детального изучения были обнаружены многочисленные новообразованные минералы: сульфиды (пирит, пирротин, халькопирит, галенит, сфалерит); самородные элементы (Au, Sn, Pb, Ag); соединения, близкие к фурутобеиту (Cu, Ag)<sub>6</sub>PbS<sub>4</sub>; промежуточные нестехиометричные соединения ряда халькопирит (CuFeS<sub>2</sub>) – ленаит (AgFeS<sub>2</sub>); соединения ряда (Ag, Fe)<sub>n</sub>(S, Se)<sub>m</sub> – (Ag, Fe)<sub>n</sub>(S, Te)<sub>m</sub> и (Ag<sub>1,43</sub>Fe<sub>0,27</sub>Au<sub>0,12</sub>)<sub>1,83</sub>(Se<sub>0,46</sub>S<sub>0,33</sub>As<sub>0,21</sub>)<sub>1,00</sub>, а также уранинит, коффинит, ураноцирцит, торит урановый, монацит и неидентифицированные редкоземельные фазы. Самородное Au было обнаружено в пробе-протолочке из будинированной кварцевой жилы [5]. Золото высокопробное, микронзондовым методом в его составе обнаружены Cu (0,21–0,41 вес. %) и Ag (4,58–6,50 вес. %).

Суран-Ишлинская площадь расположена на левобережье р. Бол. Инзер в зоне Караташского и Зюраткульского региональных разломов (см. рис. 1), где распространены углеродсодержащие сланцы, алевролиты и карбонатные

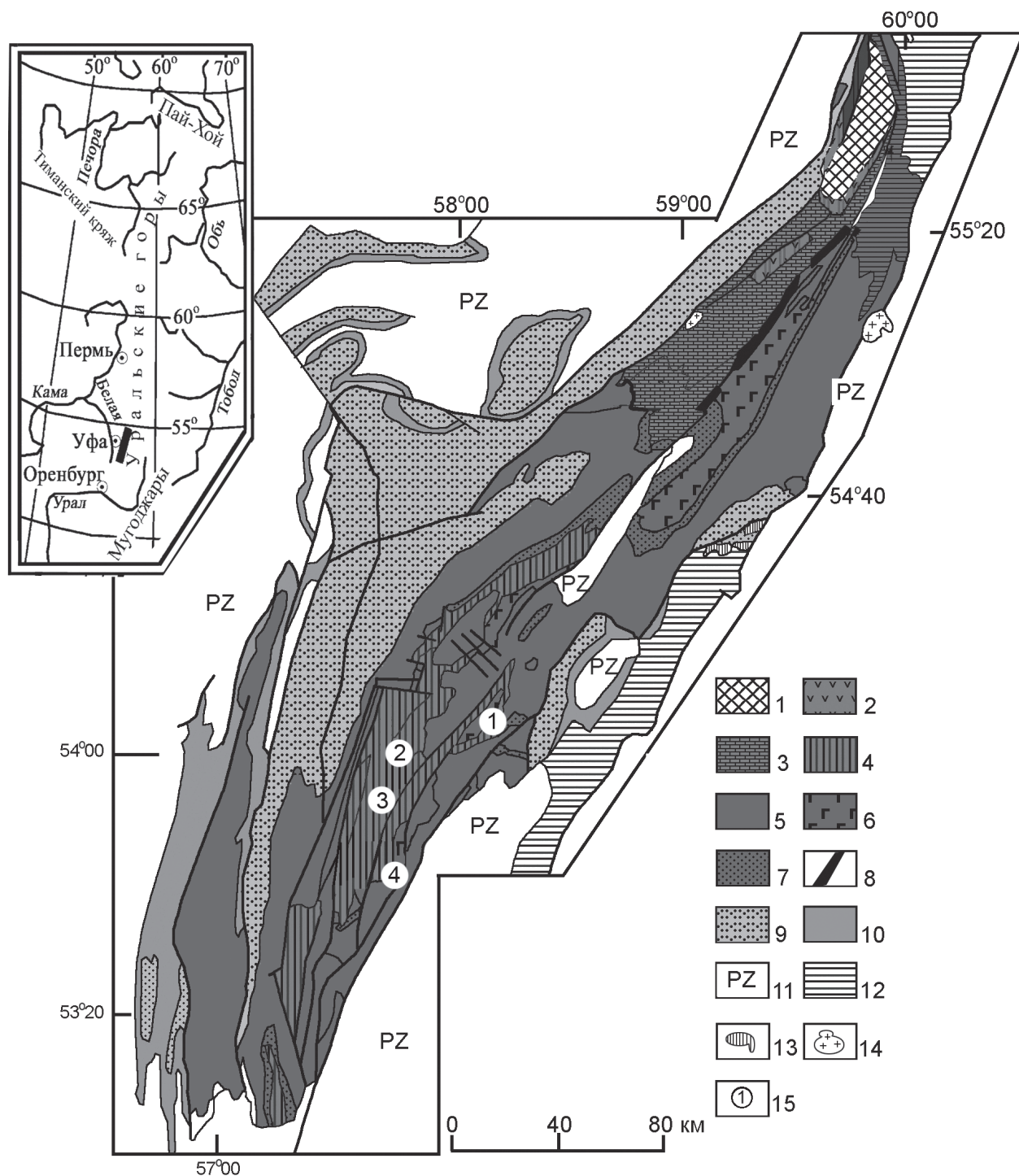


Рис. 1. Геологическая схема Башкирского мегантиклинория и местоположения изученных черносланцевых разрезов:

1 – тараташский метаморфический комплекс, 2 – айская свита ( $RF_1$ ), 3 – саткинская и бакальская свиты нерасчлененные ( $RF_1$ ), 4 – большеинзерская, суранская и юшинская свиты нерасчлененные ( $RF_1$ ), 5 – терригенные отложения нерасчлененные ( $RF_2$ ), 6 – вулканогенно-осадочные отложения нерасчлененные ( $RF_2$ ), 7 – зигальгинская свита ( $RF_2$ ), 8 – Кусинско-Копанский комплекс ( $RF_2$ ), 9 – верхнерифейские отложения нерасчлененные, 10 – вендские отложения нерасчлененные, 11 – палеозойские отложения нерасчлененные, 12 – метаморфические комплексы нерасчлененные, 13 – ультраосновные породы, 14 – гранитоиды, 15 – черносланцевые разрезы (1 – Улуелгинско-Кудашмановский; 2 – Интуратовский; 3 – Суран-Ишлинский; 4 – Узянско-Кагармановский)

породы суранской свиты ( $RF_1$ ). Прожилково-вкрапленное карбонат-кварц-сульфидное оруденение развито в зонах дробления и морфологически представлено линейной минерализованной зоной, вытянутой в северо-восточном направлении. Пробуренные скважины вскрыли глинистую кору выветривания по углеродистым кварц-серицит-хлоритовым сланцам, долеритам и карбонатным породам, мощность которой варьирует от 53,6 до 325,0 м. По результатам химико-спектрального анализа, содержание Au в породах изменяется в пределах от 0,5 до > 2,0 г/т (в единичных пробах установлено 3,05, 5,31 и 27,29 г/т). В коре выветривания обнаружены самородное Au и аурикуприд ( $Cu_3Au$ ) [6].

*Интуратовская зона* расположена в 3,5 км южнее пос. Ишля в полосе развития отложений суранской свиты ( $RF_1$ ), которые представлены переслаиванием темно-серых и черных углеродсодержащих сланцев с серыми доломитами и доломитизированными алевропесчаниками (см. рис. 1). Здесь же присутствуют кварцевые жилы мощностью до 1–1,5 м, в которых содержится 2,2–2,4 г/т Au и 2,66–3,0 г/т Ag, а в пробах-протолочках были обнаружены 20 знаков мелкого (от  $0,225 \cdot 0,075$  до  $0,125 \cdot 0,075$  мм) золота неправильно-комковатой, уплощенно-изометричной формы с неровно-ноздреватой поверхностью [6].

*Узянско-Кагармановская зона* расположена в восточной части Башкирского мегантиклинория, в полосе развития пород авзянской ( $RF_2$ ) и зигазино-комаровской ( $RF_2$ ) свит, вблизи контакта докембрийского разреза Башкирского мегантиклинория с палеозойским обрамлением (см. рис. 1). Породы зоны представлены переслаиванием глинистых сланцев, мелкозернистых кварцитопесчаников и углеродсодержащих сланцев. В химическом составе последних было установлено 1,0–3,21 г/т золота и 0,4–0,8 г/т серебра при повышенных количествах платиноидов (Pt – 20–270, Pd – 10–140, Ru – 5–70, Rh – 1–5 мг/т) [7].

Для выявления ресурсного потенциала углеродистых отложений Башкирского мегантиклинория нами было проведено изучение геохимической специализации терригенных

(сланцевых) пород нижнего и среднего рифея из стратотипических разрезов («фоновые» содержания) и одновозрастных им осадочных образований, приуроченных к тектоническим зонам и охарактеризованных выше.

В результате проведенных работ установлено, что по количеству рудогенных элементов (Co, Ni, Cr, Cu) осадочные породы стратотипических разрезов и черносланцевые образования из тектонических зон различаются в значительной степени. Если первые образуют относительно компактное поле (рис. 2) со слабо выраженными вариациями содержания рудогенных элементов, то для черносланцевых пород разброс значений достигает двух порядков, что свидетельствует о привносе Co, Ni, Cr, Cu и/или их перераспределении в процессе метаморфизма. Кроме рудогенных элементов, были изучены содержания ЭПГ и Au в этих же отложениях, выполнены методом ICP-MS в ЦИИ ВСЕГЕИ (аналитики В.А. Шишлов, В.Л. Кудрявцев; пределы обнаружения ЭПГ и Au – 0,002 г/т). Полученные результаты сводятся к следующему:

– для «неизменных»  $RF_1$  и  $RF_2$  терригенных пород характерна четко выраженная Pd геохимическая специализация (рис. 3). По отношению к содержанию Pd в континентальной коре [9] его количества в глинистых породах различных уровней  $RF_1$  и  $RF_2$  весьма стабильны и составляют в среднем ~ 40–100 (для Pt этот параметр составляет 2–13, Ru – 2–25, Ir – 6–25);

– нормализованные содержания Au в «неизменных» терригенных породах  $RF_1$  и  $RF_2$ , напротив, близки к коровым, варьируя в пределах 0,63–2,46;

– отличительной чертой «фоновых» содержаний ЭПГ в породах нижнего и среднего рифея является отсутствие Rh, значимых количеств которого не установлено ни в одном из 116 проанализированных образцов.

Данные о содержаниях ЭПГ и Au в «неизменных» образованиях рифея сопоставлены с концентрациями этих элементов в породах Интуратовской и Улуелгинско-Кудашмановской зон. В результате выявлены значительные различия в распределении ЭПГ

и Au между «неизменными» образованиями и их метаморфизованными аналогами. Так, для низкоуглеродистых глинистых и карбонатно-глинистых сланцев Интуратовской зоны характерна Pd-Rh специализация, а параметр Pt/Pd на порядок выше, чем в «неизменных» породах этого же стратиграфического уровня. Нормированные содержания Ir в различных породах этой зоны различаются на 3 порядка (рис. 4). На перераспределение ЭПГ в процессе метаморфизма отчетливо указывают и повышенные содержания Pt, Pd и Ir в кварцевых жилах, секущих сланцы Интуратовской зоны (см. рис. 4).

Генетическая природа благороднометаллической геохимической специализации как «неизменных» терригенных образований нижнего и среднего рифея Башкирского мегантиклинория, так и приуроченных к тектоническим зонам их стратиграфических аналогов, выявляется при анализе распределения нормированных на примитивную мантию [10] содержаний Au и ЭПГ в породах магматических комплексов рифейского возраста, распространенных в пределах Башкирского мегантиклинория (см. рис. 4, в). Для них характерно четко выраженное обогащение Au, Pd, Pt и Rh по отношению к примитивной

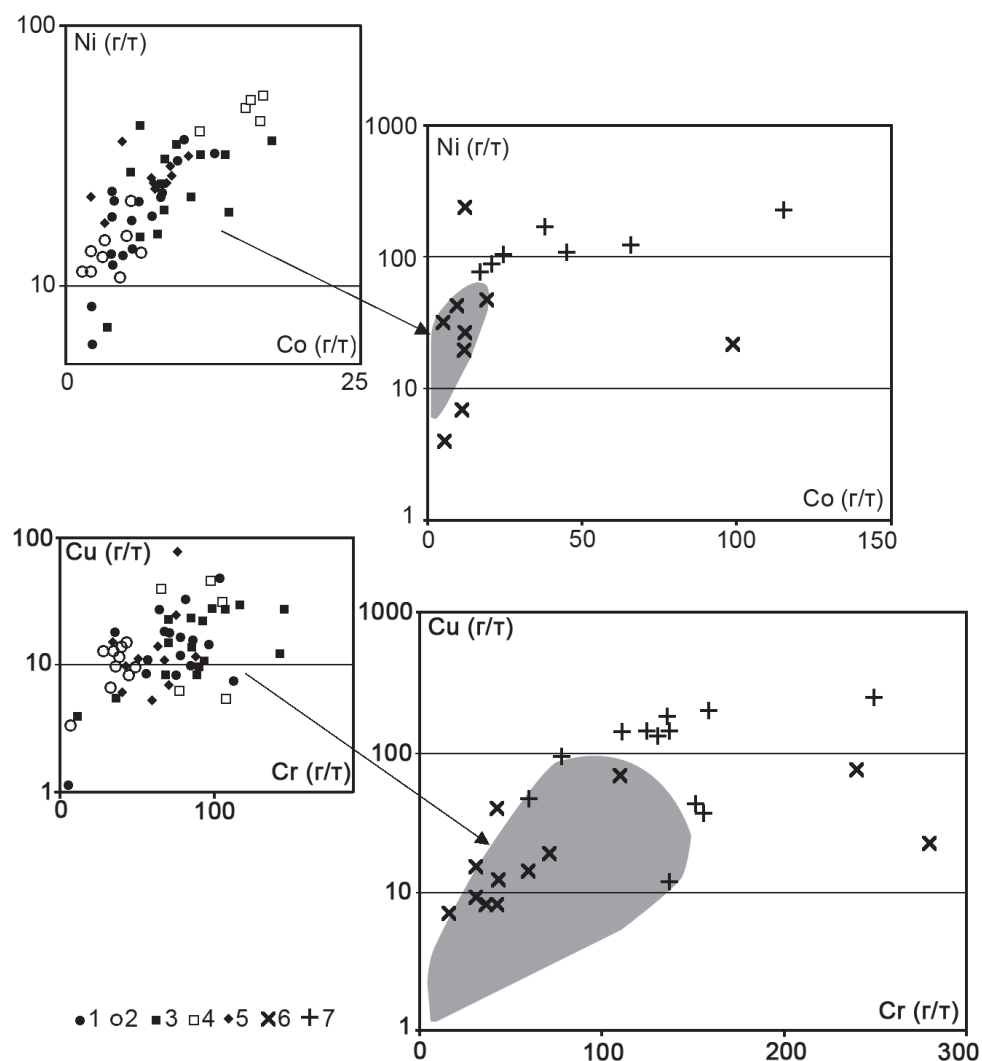


Рис. 2. Диаграммы Ni-Co и Cu-Cr для сланцевых толщ из стратотипических разрезов и черносланцевых пород из тектонических зон западного склона Южного Урала: 1–5 – сланцы из стратотипических разрезов (1 – большеинзерская свита (RF<sub>1</sub>); 2 – суранская свита (RF<sub>1</sub>); 3 – юшинская свита (RF<sub>1</sub>); 4 – машакская свита (RF<sub>2</sub>); 5 – зигазино-комаровская свита (RF<sub>2</sub>)); 6 – низкоуглеродистые глинистые и карбонатно-глинистые сланцы суранской свиты (Интуратовская зона); 7 – углеродсодержащие сланцы машакской свиты (Улуелгинско-Кудашмановская зона). 1–5 по [8]

мантии, что свидетельствует о значительном рудогенерирующем потенциале этого типа магматизма. По сравнению с содержаниями благородных металлов в «эталонных» составах пикритов и коматиитов [11] южноуральские пикриты в значительной степени обогащены Pd и Rh при близких (либо незначительно **б**ольших) количествах Au, Pt, Ru и Ir. Это указывает на специфику южноуральской магматической провинции, а значительные вариации содержаний Pt, Pd и Au свидетельствуют об их подвижности в процессах внутрикоревой дифференциации. Сопоставление графиков нормированных содержаний ЭПГ в терригенных и магматических породах рифея Башкирского мегантиклинория (см. рис. 3–4) показывает, что в первую очередь они различаются наличием/отсутствием Rh. Из этого следует, что Rh может являться индикатором геохимической специализации как «неизменных» терригенных пород стратотипических разрезов, в которых он отсутствует, так и метаморфизованных осадочных образований, приуроченных к тектоническим зонам, где он четко проявлен.

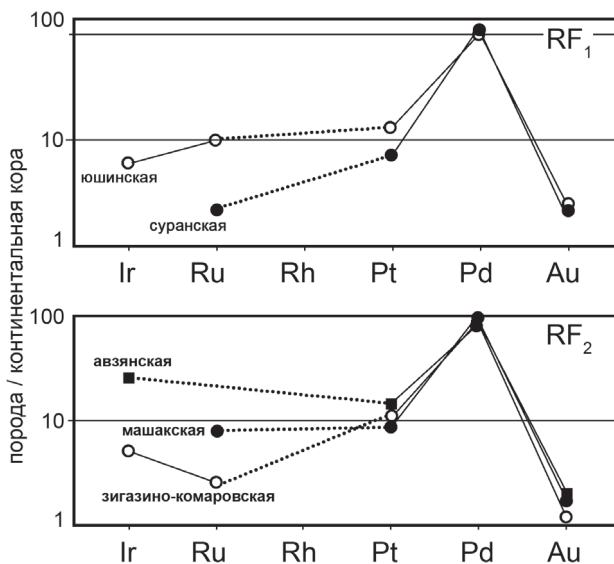


Рис. 3. Нормализованные содержания благородных металлов в сланцевых толщах ранне- и среднерифейского возраста из стратотипических разрезов западного склона Южного Урала (образцы из коллекции Э.З. Гарева). Континентальная кора по [9]

Согласно современным геодинамическим построениям, западный склон Южного

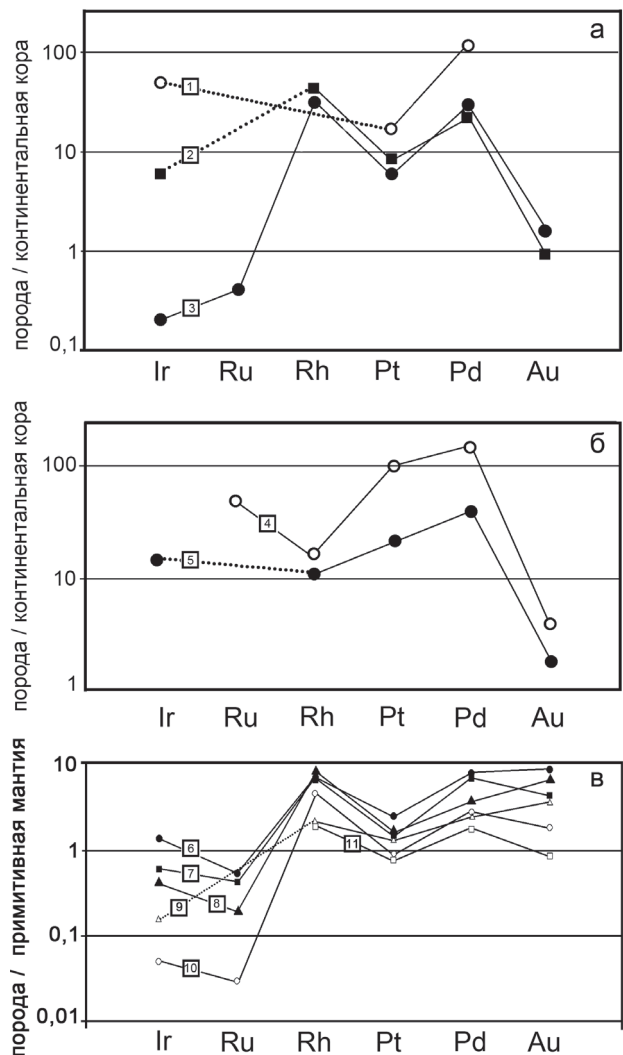


Рис. 4. Средние нормализованные содержания благородных металлов в черсланцевых породах из тектонических зон (а – Интуратовская зона, б – Улуелгинско-Кудашмановская и Узянско-Кагармановская зоны) и магматических породах рифейского возраста (в). Цифры на диаграммах: 1–3 – Интуратовская зона (1 – жильный кварц; 2 – карбонатно-глинистые сланцы; 3 – углеродсодержащие сланцы); 4 – углеродсодержащие сланцы, Узянско-Кагармановская зона; 5 – углеродсодержащие сланцы Улуелгинско-Кудашмановская зона; 6–11 – магматические породы (6 – пикриты RF<sub>2</sub>; 7 – пикриты RF<sub>1</sub>; 8 – пикриты RF<sub>3</sub>; 9 – долериты RF<sub>3</sub>; 10 – долериты RF<sub>2</sub>; 11 – долериты RF<sub>1</sub>). 4 по [7]

Урала в раннем-среднем рифее (мезопротерозое) являлся частью Волго-Уральского сегмента палеоконтинента Балтики [12]. Проявление на указанной территории в раннем рифее плюмовых процессов [13] привело к формированию интракратонного прогиба и внедрению в зоны конседиментационных разло-

мов многочисленных интрузий (пикриты, габбро-долериты). Собственно рифтогенный этап начала среднего рифея характеризовался уже линейно сконцентрированным растяжением литосферы [14], что привело в пределах западного склона Южного Урала и прилегающей части Русской плиты к формированию серии грабенообразных структур с максимальным развитием интрузивного магматизма и вулканизма [15]. Процессы плавления мантийного субстрата и его дифференциация в промежуточных очагах способствовали образованию магм, различившихся как по основности (пикриты, долериты, базальты, риолиты), так и геохимическим характеристикам (обогащенность Au, Pt, Rh, Pd и др.). При этом осадочные породы подверглись воздействию глубинных флюидов, что, по всей видимости, и привело к формированию геохимических аномалий рудогенных элементов, ЭПГ и Au. Масштабность последующих рудообразующих процессов определялась эволюцией флюидно-гидротермальных систем, которые сформировались при смене палеорифтогенного этапа развития региона процессами водного корового палингенеза, а также локального и регионального метаморфизма.

Таким образом, в результате многоэтапных полигенных процессов на западном склоне Южного Урала сформировались потенциально рудоносные зоны в черносланцевых отложениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Додин Д.А., Чернышев Н.М., Яцкевич Б.А. Платинометальные месторождения России. СПб.: Наука, 2000. 755 с.
2. Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К., Коваленкер В.А., Мохов А.В., Семейкина И.К., Юдовская М.А. Форма нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог (Россия) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38, № 6. С. 467–484.
3. Ковалев С.Г. Сложнодислоцированные углеродсодержащие породы западного склона Южного Урала // Доклады РАН. 2004. Т. 396, № 4. С. 511–514.

4. Ковалев С.Г., Кринов Д.И., Мичурин С.В. Первая находка минералов урана и тория в черносланцевых породах Южного Урала // Доклады РАН. 2010. Т. 430, № 6. С. 797–801.

5. Ковалев С.Г., Мичурин С.В., Высоцкий И.В., Ковалев С.С. Геология, минералогия и металлогенная специализация углеродсодержащих толщ Улуелгинско-Кудашмановской зоны (западный склон Южного Урала) // Литосфера. 2013. № 3. С. 67–88.

6. Ковалев С.Г., Высоцкий И.В., Пучков В.Н., Маслов А.В., Гареев Э.З. Геохимическая специализация структурно-вещественных комплексов Башкирского мегантиклинория. Уфа: ДизайнПресс, 2013. 268 с.

7. Сначёв А.В., Сначёв В.И., Рыкус М.В., Савельев Д.Е., Бажин Е.А., Ардисламов Ф.Р. Геология, петрогеохимия и рудоносность углеродистых отложений Южного Урала. Уфа: ДизайнПресс, 2012. 208 с.

8. Маслов А.В., Ножкин А.Д., Подковыров В.Н., Летникова Е.Ф., Туркина О.М., Гражданкин Д.В., Дмитриева Н.В., Ишерская М.В., Крупенин М.Т., Ронкин Ю.Л., Гареев Э.З., Вещева С.В. Геохимия тонкозернистых терригенных пород верхнего докембрия Северной Евразии. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 274 с.

9. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59. 1995. p. 1217–1239.

10. McDonough W.F. and Sun S.S. Composition of the Earth. // *Chemical Geology*. 120. 1995. p. 223–253.

11. Barnes S.J. and Lightfoot P.C. Formation of magmatic nickel-sulfide ore deposits and affecting their copper and platinum-group element contents. // *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. 2005. p. 179–213.

12. Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.

13. Пучков В.Н., Ковалев С.Г. Плюмовые события на Урале и их связь с субглобальными эпохами рифтогенеза // Континентальный рифтогенез, сопутствующие процессы. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2013. С. 34–38.

14. Маслов А.В. Седиментационные бассейны рифея западного склона Южного Урала (фации, литолого-фациальные комплексы, палеогеография,

особенности эволюции): автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1997. 54 с.

15. Ковалев С.Г. Позднедокембрийский рифтогенез в истории развития западного склона Южного Урала // Геотектоника. 2008. № 2. С. 68–79.

### References

1. Dodin D.A., Chernyshev N.M., Yatskevich B.A. Platinometalnye mestorozhdeniya Rossii [Platinum-group metal deposits of Russia]. St. Petersburg, Nauka, 2000. 755 p. (In Russian).

2. Distler V.V., Mitrofanov G.L., Nemerov V.K., Kovalenker V.A., Mokhov A.V., Semeykina I.K., Yudovskaya M.A. Forma nakhozheniya metallov platinovoy gruppy i ikh genezis v zolotorudnom mestorozhdenii Sukhoy Log (Rossiya) [Modes of occurrences of platinum-group elements and their origin in the Sukhoy Log gold deposit (Russia)]. *Geology of Ore Deposits*, 1996, vol. 38, no. 6, pp. 467–484. (In Russian).

3. Kovalev S.G. Slozhnodislotsirovannye uglerodsoderzhashchie porody zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala [Complexly dislocated carbonaceous rocks on the western slope of the South Urals]. *Doklady RAN – Transactions of the Russian Academy of Sciences*, 2004, vol. 396, no. 4, pp. 511–514. (In Russian).

4. Kovalev S.G., Krinov D.I., Michurin S.V. Pervaya nakhodka mineralov urana i toriya v chernoslantsevykh porodakh Yuzhnogo Urala [The first finding of uranium and thorium minerals in black-shale strata in the Southern Urals]. *Doklady RAN – Transactions of the Russian Academy of Sciences*, 2010, vol. 430, no. 6, pp. 797–801. (In Russian).

5. Kovalev S.G., Michurin S.V., Vysotskiy I.V., Kovalev S.S. Geologiya, mineralogiya i metallogenicheskaya spetsializatsiya uglerodsoderzhashchikh tolshch Uluelginsko-Kudashmanovskoy zony (zapadnyy sklon Yuzhnogo Urala) [Geology, mineralogy and metallogenic specialization of carbonaceous strata in the Uluelga-Kudashmanovskaya zone (west slope of the Southern Urals)]. *Lithosphere*, 2013, no. 3, pp. 67–88. (In Russian).

6. Kovalev S.G., Vysotskiy I.V., Puchkov V.N., Maslov A.V., Gareev E.Z. Geokhimicheskaya spetsializatsiya strukturno-veshchestvennykh kompleksov Bashkirskogo megantiklinoriya [Geochemical specialization of structural-material rock complexes of the Bashkirian Meganticlinorium]. Ufa, DizaynPress, 2013. 268 p. (In Russian).

7. Snachev F.V., Snachev V.I., Rykus M.V., Savelyev D.E., Bazhin E.A., Ardislamov F.R. Geologiya,

petrogeokhimiya i rudonosnost uglerodistykh otlozheniy Yuzhnogo Urala [Geology, petrogeochemistry and ore presence of carbonaceous sedimentary rocks of the Southern Urals]. Ufa, DizaynPress, 2012. 208 p. (In Russian).

8. Maslov A.V., Nozhkin A.D., Podkovyrov V.N., Letrnikova E.F., Turkina O.M., Grazhdankin D.V., Dmitrieva N.V., Isherskaya M.V., Krupenin M.T., Ronkin Yu.L., Gareev E.Z., Veshcheva S.V. Geokhimiya tonkozernistykh terrigennykh porod verkhnego dokembriya Severnoy Evrazii [Geochemistry of the Upper Precambrian fine-grained terrigenous rocks of Northern Eurasia]. Ekaterinburg, UrO RAN, 2008. 274 p. (In Russian).

9. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, pp. 1217–1239.

10. McDonough W.F., Sun S.S. Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 1995, vol. 120, pp. 223–253.

11. Barnes S.J., Lightfoot P.C. Formation of magmatic nickel-sulfide ore deposits and affecting their copper and platinum-group element contents. *Economic Geology*, 100th Anniversary Volume, 2005, pp. 179–213.

12. Puchkov V.N. Geologiya Urala i Priuralya (aktualnye voprosy stratigrafii, tektoniki, geodinamiki i metallogenii) [Geology of the Urals and Cis-Urals (actual problems of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny)]. Ufa, DizaynPoligrafServis, 2010. 280 p. (In Russian).

13. Puchkov V.N., Kovalev S.G. Plumovye sobytiya na Urale i ikh svyaz s subglobalnymi epokhami rigtogeneza [Plume events in the Urals and their relation to sub-global epochs during reef origin]. *Kontinentalnyy riftogenez, soputstvuyushchie protsessy – Continental reef origin, accompanying processes*. Irkutsk, IZK SO RAN, 2013, pp. 34–38. (In Russian).

14. Maslov A.V. Sedimentatsionnye basseyny rifeya zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala (fatsii, litologofatsialnye komplekсы, paleogeografiya, osobennosti evolutsii) [Riphean sedimentary basins on the western slope of the South Urals (facies, lithofacial complexes, paleogeography, evolutionary peculiarities)]. *Dr. Sci. thesis abstract*. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 1997. 54 p. (In Russian).

15. Kovalev S.G. Pozdnedokembriyskiy riftogenez v istorii razvitiya zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala [Late Precambrian reef origin in the evolutionary history of the western slope of the Southern Urals]. *Geotectonics*, 2008, no. 2, pp. 68–79. (In Russian).

---



## RESOURCE POTENTIAL OF CARBON DEPOSITS IN THE BASHKIRIAN MEGANTICLINORIUM

© S.S. Kovalev, S.G. Kovalev

Institute of Geology, Ufa Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation  
450054, Ufa, pr. Octyabrya, d. 69

The paper presents the materials on ore-bearing black shale deposits located on the western slope of the South Urals. Ore mineralization is characterized, including noble metals within the Uluelga-Kudashmanovskaya, Suran-Ishlinsaya, Inturatovskaya and Uzyan-Kagarmanovskaya zones. To identify the resource potential of the carbon deposits in the Bashkirian meganticlinorium, we have conducted investigations into geochemical specialization of Lower and Middle Riphean terrigenous rocks of the stratigraphic section ("background" content) and coeval sedimentary units confined to tectonic zones.

Analysis of the noble metal content in the Lower and Middle Riphean terrigenous rocks from stratotype sections and coeval sedimentary units confined to tectonic zones makes it possible to reveal significant differences in the distribution pattern of PGE and Au among "unaltered" units and their metamorphosed equivalents. Low-carbon clayey and carbonate-clayey shales of the Inturatovskaya zone are characterized by Pd-Rh specialization, and the parameters of Pt and Pd are much higher than those in the "unaltered" rocks of the same stratigraphic level. PGE redistribution during metamorphism is also indicated by higher Pt, Pd and Ir contents in the quartz veins cutting the shales of the Inturatovskaya zone.

It has been found that the genetic nature of the noble metal geochemical specialization in both "unaltered" Lower and Middle Riphean terrigenous units of the Bashkirian Meganticlinorium and their stratigraphic equivalents confined to tectonic zones is determined through analyzing the distribution pattern of the primitive mantle-normalized contents of Au and PGE in the rocks of the Riphean magmatic complexes spread within the Bashkirian Meganticlinorium. They are characterized by a pronounced enrichment with Au, Pd, Pt and Rh relative to the primitive mantle indicating to considerable potential of this type of ore-forming magmatic processes. As compared to the noble metal contents in the "standard" compositions of picrites and komatiites, picrites of the South Urals are greatly enriched with Pd and Rh under similar (or slightly larger) amounts of Au, Pt, Ru and Ir. This indicates to the specific nature of the South Ural Magmatic Province, and considerable variations in the contents of Pt, Pd and Au point to their mobility in the processes of intracrustal differentiation. A comparison of the graphs of normalized PGE contents in the Riphean terrigenous and igneous rocks of the Bashkirian Meganticlinorium shows that they differ primarily in the presence or absence of Rh. From this it follows that Rh can serve as an indicator of geochemical specialization of both "unaltered" terrigenous rocks of stratotype sections where it is absent and metamorphosed sedimentary units confined to tectonic zones where it clearly manifests itself.

It is shown that according to modern geodynamic constructions the western slope of the South Urals during the Mesoproterozoic was part of the Volga-Ural segment of the Baltic Paleocontinent. Plume processes that occurred in the Early Riphean led to the formation of an intracratonic depression and multiple intrusions (picrites, gabbrodolerites) in the zones of consedimentary faults. The riftogenic stage proper at the beginning of the Middle Riphean was associated with linearly concentrated lithospheric extension leading to the formation of a series of graben-like structures with ultimately developed intrusive magmatism and volcanism. The processes of melting in the mantle substrate and its differentiation in the intervening chambers contributed to the formation of magmas that differed both in basicity (picrites, dolerites, basalts, rhyolites) and geochemical characteristics (enrichment with Au, Pt, Rh, Pd and others). At the same time sedimentary rocks were affected by deep-seated fluids leading to the formation of geochemical anomalies of ore-generating elements, PGE and Au. The magnitude of subsequent ore-generating processes was determined by the evolution of fluid-hydrothermal systems formed when the paleoriftogenic stage in the development of the region gave way to the processes of aqueous crustal palingenesis as well as local and regional metamorphism.

Key words: western slope of the South Urals, black shale deposits, platinum-group elements, native gold, geochemical specialization, stratotype sections, tectonic zones, metamorphism.



**ЭТНОГРАФИЯ БАШКИР В ТВОРЧЕСТВЕ МУСТАЯ КАРИМА**

© Ф.Г. Галиева

Целью статьи является введение в научное поле этнографов, фольклористов, культурологов и других ученых творческого наследия классика башкирской и татарской литературы Мустая Карима. Такая необходимость связана с тем, что комплексный научный подход подразумевает не только сбор полевого материала у современных информаторов и анализ архивных источников прошлых столетий (помимо изучения накопленного научного багажа), но и привлечение косвенных источников. Последними как раз могут быть сочинения писателей, поэтов, драматургов, «вышедших» из народа и реалистично отражающих жизнь социума в конкретный исторический период.

Предметом исследования избраны сочинения народного поэта Республики Башкортостан Мустая Карима (Мустафы Сафича Каримова), который здесь родился, на практике познал и законы традиционной башкирской общины устоев, и современного общества. Материалом для научного анализа послужили его произведения, созданные в разных жанрах – трагедия, драма, повесть, в том числе автобиографическая, стихотворение, поэма. В них описаны башкирский быт, семейно-родовые отношения, материальная и духовная культура, обряды и праздники, народная медицина, детские игры. Содержится информация о типах селений, жилых и хозяйственных построек, о занятиях, ремеслах, промыслах, системе питания, одежде, обычаях. Мустай Карим сделал наблюдения по народной психологии, педагогике, этническому характеру. Основное внимание уделено истории и культуре башкир, живущих в тесных взаимодействиях с русскими, татарами, чувашами и другими народами, в условиях традиционного общества и в советский период, в деревне и городе. Сопоставление научных и литературных источников показало, что описания Мустая Карима не только не противоречат сведениям этнографов (Р.Г. Кузеев, Н.В. Бикбулатов, С.Н. Шитова) и фольклористов (Ф.А. Надршина, Р.А. Султангареева), но и часто дополняют их. Литературное творчество Мустая Карима дополняет этнографию и фольклористику новыми материалами, представляет этническую культуру в исторической динамике и разнообразии.

Ключевые слова: сочинения Мустая Карима, башкиры, башкирская семья, деревня.

Научное исследование этнолога, этнографа, фольклориста базируется, как правило, на полевых, архивных неопубликованных и опубликованных материалах. Целью настоящей статьи является актуализация в качестве дополнительного источника творческого наследия писателей и поэтов, «вышедших из народа» и посвятивших сочинения его жизнеописанию. В ряде случаев литературные произведения восполняют пробел, возникший в изучении народной культуры: между фактами, полученными при мониторинге современного состояния культуры, опросов информаторов, помнящих события двух-трех

поколений людей, и сведениями, содержащимися в государственных архивах. Несмотря на творческий вымысел, описанные события в большинстве своем достоверны и подтверждаются научными данными.

Предметом исследования стали сочинения народного поэта Башкирской АССР, лауреата Ленинской премии Мустафы Сафича Каримова (1919–2005), которому 20 октября 2014 г. исполняется 95 лет. Этнографичны названия: стихотворения «Сабантуй», «Я с Сабантуя возвращаюсь...», «Девушки вышивают», пьесы «Свадьба продолжается», «Похищение девушки». Его произведения харак-

теризуют этнический характер, нравственные ценности, народную философию, сохранившиеся в XX столетии древние обряды и обычаи, содержат пословицы, поговорки, приметы, фрагменты народных песен.

В сочинениях Мустая Карима жизнь башкир представлена в динамике – и в условиях традиционных родовых отношений, и во времена детства, юности, зрелости писателя. В трагедии «В ночь лунного затмения» описана юрта башкир-кочевников, крытая черным войлоком, а по случаю праздника – белым. У зажиточного хозяина ее интерьер имел кошмы, ковры, много постели с взбитыми подушками, богатую посуду, кумган для омовения рук, конскую упряжь, развешанную на решетчатых стенах, а рядом с юртой – большие котлы для приготовления пищи на открытом огне [1, с. 283]. Согласно автобиографической повести «Долгое-долгое детство», в 1920-х годах жилищем башкир-земледельцев были дома – «глинобитные, ушедшие в землю лачуги» у бедняков, и бревенчатые, «под железной крышей, с высоким крыльцом, с русскими воротами» у более зажиточных [2, с. 12]. В родном для писателя селе Кляшево Чишминского района в глинобитном доме, например, жил переселенец с Кавказа Исабек. Ворот он пока не завел, вместо них – сучкастая жердина, и чтобы зайти во двор, надо перелезть сверху или снизу [2, с. 122]. У Кашфуллы агая дом «низенький, под соломенной крышей... в землю ушел. Нижнее звено одного из двух смотрящих на улицу окон подушкой заткнуто. Да и труба не сказать чтобы очень уж далеко ушла» [2, с. 26–27]. Подобное описание башкирских селений, домов и хозяйственных строений первых десятилетий XX в. дает этнограф С.Н. Шитова [3].

«Средняяккая» [2, с. 171] многолюдная семья Каримовых имела деревянный дом. Изнутри он поделен на две половины: в одной, внутренней хозяйской, жила Старшая Мать с детьми. (Мустафа Сафич был рожден Младшей матерью.) Другая половина, что окном выходила на улицу, считалась гостевой; на нее «зайти чуть ли за праздник почитается» [2,

с. 30]. Интерьер скромнен: беленая печь, стол, нары, лавки, сундук; на кровати мягкая пери-на, одеяло и подушки в цветастых наволочках. Дом украшен пестрой занавеской и большими полотенцами с красной каймой. К матице подвешена люлька и лампа-семилинейка на керосине. В доме имелись сени и чулан, где стоял сундук [2, с. 30, 165, 170, 205, 207, 214]. Во дворе – телега с санями, железный плуг с деревянной бороной [2, с. 171].

Практически в любой усадьбе имелся палисадник, позади дома – огород с посевами картошки и свеклы, а в послевоенный период – сад с яблонями и вишнями [2, с. 137; 5, с. 298, 336; 4, с. 358]. Из построек были: летняя кухня, клеть, хлев, коровник, курятник, баня, погреб, сеновал, сарай [2, с. 171; 4, с. 359, 370, 395; 5, с. 290, 292]. Упоминаются сельское управление, клуб, мельница, пасака и овраг, где берут глину для кирпичей и горшков [2, с. 169; 5, с. 336]. В качестве заграждений использовались ворота с калиткой, забор, плетень, жерди [2, с. 97, 128, 164, 171; 5, с. 318–319].

В повести «Деревенские адвокаты» ее персонаж (герой) Курбангали после войны построил маленький высокий дом с длинной трубой, двумя окнами, выходящими на улицу, и одним – во двор. Крыльцо высокое, лесенки крутые. Оконные наличники только у него покрашены в красный цвет, в то время как у остальных – в белый, голубой, желтый или коричневый. В селе хозяева каждые 3–4 года подновляют окна, но цвета не меняют, иначе «аул потерял бы какой-то один свой узор» [4]. В каждом доме имелась колыбелька, у Курбангали – лубяная.

Сочинения Мустая Карима повествуют о том, что основным хозяйственным занятием башкир в прошлом было кочевое скотоводство. Богатые башкиры владели сотнями голов лошадей, которые летом перегонялись с места на место, а зимой находились на подножном корму – «ходили на тебеневку» [2, с. 101]. Не только мужчины, но и женщины, дети и подростки были хорошими всадниками [1; 2, с. 173]. В пищу употреблялось мясо и кумыс [2, с. 115], считалось, что «кумыс ус-

тавшим возвращает силы» [1, с. 195]. Из коровьего молока хозяйки делали катык. Гуси разводились ради мяса и пуха; их резали в начале зимы, «над аулом пух летит» [1, с. 165]. Шерсть овцы использовалась для кошм и войлоков. Шкуры животных – как сырье для изготовления посуды [1–2].

В XX в. кочевки прекратились, количество скота резко уменьшилось, и если до коллективизации даже зажиточные держали одну-две коровы, столько же лошадей в качестве рабочей силы и средства передвижения, овец, коз, кур, гусей, коз [2, с. 42; 5, с. 301], то после организации колхозов совсем лишились крупного рогатого скота и лошадей. В холодные дни ягнят заносили в дом, где они порой играли, бегали по всему дому, запрыгивали на сундук, обжигая шерсть у печи [6, с. 277]. Летом молодняк – телята, ягнята, жеребята – паслись на выгоне за усадьбой [6, с. 301]. Имело место скотокрадство [2, с. 126]; при этом иногда, чтобы сбить со следа, на все четыре копыта надевали «лапти» [3]. Этнограф З.Ф. Хасанова подобную «обувь» для скота, сделанную из лыка, фиксирует в горнолесной зоне республики [7, с. 115].

В годы детства писателя башкиры занимались также земледелием, охотой, рыболовством, собирательством, домашними производствами. Семья Каримовых имела наделы ржи, разбросанные по всему общинному полю («здесь десятина, там четвертина, тут осьминник») [2, с. 152], пшеницы («Мать на ближнем поле пшеницу жала») и проса («братя с Младшей Матерью еще вчера на далекое поле уехали, просо жать») [2, с. 80]. По случаю уборки ржи родители Мустафы устраивали помочи. Попасть на них «за почет считается». Работников звали заранее, обязательно соседей, «чтобы обиды не осталось», даже если знали, что не придут [2, с. 149]. Всегда находились те, кто являлся без приглашения («мерзлые ноги») [2, с. 150]. С восходом солнца у ворот дома собиралось много людей с серпами на плечах; многие на подводах: ржаное поле далеко, «да и негоднее это дело на страдную «помочь» пешком ходить. Не солидно» [2, с. 150]. На поле до полудня работали

каждый на отдельных наделах, затем собирались на отдых и обед, потом оставшиеся участки дожинали вместе. Возвращались с работы с песнями под сопровождение гармониста. Вечером работников ждало угощение [2, с. 163–164].

В башкирской деревне развивались домашние промыслы: женщины плели гусиные гнезда, вязали варежки и шали, шили платья [5, с. 296, 277], мужчины клали печи, катали валенки [4, с. 421, 374, 423], изготавливали тряпичные шапки, валяли белые войлочные шляпы [3]. Многие плели лапти и арканы [2, с. 13, 83]. В каждом башкирском селе были кузнечные мастера, которые умели ковать, лудить, паять, клепать. Работали с латуной, железом, медью, оловом, чугуном, свинцом [2, с. 122; 5, с. 336–337]. Местные жители «ивовое корье ходили драть» [2, с. 240]. Детским занятием был сбор ягод (земляника), трав (борщевик), птичьих яиц в расщелинах [2, с. 122]. Мальчишки любили рыбалку, ловили карасей, судаков удочкой с берега и с лодки [2, с. 116]. Дети сами делали «морду»: срезали самую гибкую лозу – ивовые прутья, очищали от отростков, плели основную часть и крышку. Готовое изделие клали на дно реки, сверху – камень, привязывали камышами [4, с. 380–382]. Зимой мальчишки охотились на зайца, в капкан попадались ласка и горностаи, весной ловили суслика, хомяка, водяную крысу, их шкуры сдирали и сдавали местному скупщику за небольшие деньги [2, с. 82–83]. Взрослые ходили на более крупных животных – медведя, лося [2, с. 96], на волка с кистенем [3], их шкуры, как и коров, и лошадей, сдавали в местную лавку [2, с. 82]. С 12 лет дети выполняли всю работу по хозяйству. Вместе с взрослыми ходили жать рожь, заготавливали лес, занимались уборкой сена [2, с. 172].

Описания в сочинениях Мустая Карима одежды, обуви, головных уборов и украшений башкир не противоречат сведениям этнографов С.Н. Шитовой и Е.Е. Нечвалоды [8]. Сноха Ак Йондоз – «небогато, но чисто, опрятно одета, на ногах белые чулки, глубокие резиновые калоши. Платок, как и прежде, концами на затылке завязан... Все также позвякивают

в косах монеты» [2, с. 178]. Во время уборки урожая «она подоткнула подол зеленого сатинового платья, по локоть засучила рукава, коса со звенящими наконечниками обвила вокруг шеи завязала за спиной» [2, с. 157]. Старшая Мать запомнилась писателю в цветастом платье, белом и зеленом камзоле, серебряном нагруднике и белом платке [2, с. 11, 205]. Праздничное одеяние взрослых женщин – длинное пестрое платье и бархатный камзол разных цветов – зеленого, красного, с карманом. Голова покрыта кашемировым платком [4, с. 417; 5, с. 301]. На Сабантуе «... разодеты все в сатины и шелка, ткань на каждой и цветаста, и тонка, // Ленты пестрые, монисты и тесьма... // Сто фасонов, сто окрасок и цветов – // Слепнет взор» [9, с.193]. Зимняя одежда женщин – шуба, шаль и валенки [4, с. 370].

Одежда мужчин – брюки, рубашка, лапти или сапоги. Зимой – «короткая латаная шубейка, белоснежные валяные чулки и белые лапти», черный тулуп, валенки, бешмет с тремя пуговицами [2, с. 106], белый чекмень с поясом [5, с. 281]. В предвоенные годы в ауле появились кепка, фуражка и картуз; войлочная шляпа достоинство свое потеряла, но сохранилась [3]. На праздники мужчины предпочитали одежду светлых тонов – белую рубашку и шляпу, черные сапоги [8, с. 20]. Предметом всеобщей зависти стал кожаный с широкой медной пряжкой ремень. У кого не было ремня, подпоясывались веревкой [2, с. 97, 156, 158].

Детская повседневная одежда – холщовые штаны с карманами и рубашка, тубетейка или фуражка [4, с. 351–352, 377], лапти с завязками [2, с. 65]. Праздничный детский наряд появился у Мустафы на Курбан-байрам. Старший брат Муртаза из города привез ему черную бархатную тубетейку и пару новых резиновых калош, от этого «радости нет конца». В дополнение – синяя сатиновая косоворотка и модные красные в белую полоску дотканые штаны с двумя карманами [2, с. 23, 255]. Большой радостью на праздник 1 Мая детям стали кожаные башмаки [5, с. 302], а на Сабантуй – желтая сатиновая рубашка [4, с. 411]. В детстве мальчиков брили наголо [2,

с. 22]. Когда Мустафе исполнилось 13 лет, он «волосы отпустил, красную расческу себе купил, зимой сине-зеленым шелковым шарфом шею обматываю, в валенках с галошами хожу. И в клубе вечерами и на посиделках, где сухо валяют, бывал» [2, с. 167].

Система питания в башкирском селе менялась с течением времени (раньше в основном мясо и кумыс, позднее – зерновые, молочные, мясные продукты, яйца) и зависела от экономического состояния семьи. Бедная часть населения (семья Асхата) «сидела» на одной затирухе, лепешки пекла только по пятницам [2, с. 31, 44]. У большинства хлеб и лепешки были повседневной пищей [4, с. 369–370]. Для обработки молока использовали сепаратор [2, с. 144]. Катык хранили в погребе; по случаю гостя за столом в каждую чашку добавляли по ложке сметаны. Для «перекуса» мальчишки набивали карманы сухой черемухой, подсолнухом, каленым горохом. Жевали смолу [2, с. 23, 25]. Мальчик Мустафа особенно любил вечерние трапезы, которые представляли собой ежедневный семейный совет с обсуждением дел и поступков. Вся семья сидела на кошке вокруг огромной деревянной чаши. Позднее ее место занял «желтый пузатый самовар». Старшая Мать всем раздавала по кусочку сахара, и начиналось чаепитие [2, с. 254].

Повседневной пищей было кислое молоко, которое хранили в глиняных горшках, и каша [4, с. 358, 359], часто пшенная, сваренная в молоке [10]. Во время помочей по случаю жатвы в обед работников кормили катыком, заправленным медом, и белым круглым хлебом, называемом юаса: «Застолье в помочи – это целое развлечение. Большие деревянные миски стоят, горы нарезанной юасы высятся. Вокруг каждой миски рассаживаются «помочники» и едят – только ложки мелькают. А замешкаешься, так и останешься голодным» [2, с. 152]. После обеда начинались розыгрыши: «У одного ложку из рук прямо в миску вышибут, у другого, только рот разинет откусить, ломоть юасы выдернут. И все над раззявой хохочут» [2, с. 152]. А вечером, после дружной работы застолье проводилось

во дворе: «Мяса наедаются, шурпу хлебают. Мужчины постарше и женщины побойчее брагу пьют, джигиты же и девушки и без браги навеселе» [2, с. 149].

На праздники в казанах варили мясо и суп, пили кумыс и медовуху. Из домов с утра шел запах сковороды – пекли оладьи, таб-икмак, кыстыбый, масляные караваи [2, с. 17, 23]. Для блинов закваску делали с вечера [4, с. 383]. По случаю рождения ребенка готовили бэлэш, блины, чак-чак, фаршированную курицу, куллама, байрсак, кыстыбый. Самовар с утра до вечера не сходил со стола [2, с. 17–18]. Наиболее сытным, «веселым» и «разгульным» временем года была зима, когда резали птицу и скот. Ходили друг к другу в гости, собирая полный дом. Ели мясо большими, с кулак, кусками, пили бражку и кислушку [3]. Летом «в лесах борщевик растет толщиной в руку, в перелесках созревает сладкая клубника величиной с голову лесного жаворонка» [4, с. 344–345]. Из черной смородины делали пастилу [4, с. 418]. Лакомились медом [4, с. 418]. Раз в год и взрослые, и подростки, держали уразу [2, с. 142].

Семейно-брачные отношения у башкир регулировались системой народных обычаев, осуществлялись по инициативе родителей и контролировались аксакалами. Нередко богатые башкиры договаривались о предстоящей свадьбе своих маленьких детей, например, Зубаржат и Акъегет в трагедии «В ночь лунного затмения». Их положили в одну колыбель, помолвку закрепили, «сдвинув чаши» с кумысом и испив их до дна, чтобы счастье было полным. Пиршество продолжалось 3 дня, приехало много знатных и почетных гостей из окрестных мест, устроили скачки. Когда детям исполнилось по 17 лет, и была выплачена последняя часть калыма, девушка становилась собственностью рода жениха. По решению старейшин Акъегета женили не на любимой Зубаржат, а на овдовевшей жене старшего брата (женщину возвращать обратно к родителям нельзя: за нее также уплачен немалый калым), а Зубаржат отдали замуж за младшего, 12-летнего брата жениха. Таков был народный обычай левират. Считали, что

соблюдать обычаи предков необходимо, даже если они противоречили интересам молодых людей, иначе «пересохнут родники», «не будет дождя», «скот падет, и люди мрут от хвори». Жестокое наказание ждало Акъегет и Зубаржат, которые не смирились с волей аксакалов. Их привязали друг к другу и отправили в степь на растерзание волкам [1].

Контроль за нравственностью был строг. В доме согрешившей девушки «ворота дегтем мазали, лошадям хвост и гриву подрезали». Со временем от этих методов отказались, но злые языки «жерновами перемелют да ситом просеют» [2, с. 145]. Стремилась быстрее женить детей. Говорили: «оженил – зрячим сделал» [2, с. 136]. Уже с 13 лет мальчики «к косяку джигитов прибиваются», чуть постарше бойкие джигиты высматривают себе невест во всей округе [2, с. 166, 138]. Отец Мустая Карима женился в 17 лет, мать в то время считалась «девушкой засидевшейся» – 24 года, «старее <...> разве только калеки» [2, с. 167]. Ислам допускает многоженство, вторую жену отца – Младшую мать – моложе его, сосватала Старшая Мать. В доме всегда были мир и согласие [2, с. 143, 214].

Имели место разводы в башкирских семьях, иногда скороспешные. В повести «Деревенские адвокаты» описан следующий случай: муж, заподозрив в неверности жену, трижды сказал «талак», то есть расторг брак. Затем, поняв, что она невиновна, «обновил» никах – вновь провел религиозный обряд бракосочетания, но лишь после того, как разведенная женщина вначале вступила в союз с другим мужчиной, а потом развелась. Так предписывает шариат [4].

В XX в. сохранялся древний обычай похищения невесты, чаще всего он осуществлялся с согласия девушки, по предварительному сговору молодых. Большинство браков заключалось путем сватовства, даже в советской башкирской деревне [11]. При выборе исходили из принципа: «Красивая жена – свет на округу, работящая жена – мужу подпруда» [2, с. 137]. Стремилась, чтобы молодые испытывали симпатии друг к другу, но было и по-другому: красавца «Марагима, совсем еще молоденьким,

отец силой женил, а вернее – выдал за вдову Ильяса – муэдзина». Свое несчастье он всю жизнь изливал через звуки гармонии, с которой не расставался никогда [2, с. 106].

Успех проведения свадебных обрядов зависел от смекалки и красноречия сватов. В повести «Деревенские адвокаты» Нурислам ловко сосватал Курбангали и Кумешбике. Беседа по очереди то с одним, то с другим, он внушил им мысль о взаимных чувствах. Затем, выпустив поверх сапога правую штанину красных полосатых штанов, как положено свату, отправился к отцу девушки и прибегнул к иносказанию: «Опора общества, почтенный Хабетдин, есть у нас молодой яростный барс, так вот он, истомившись, пустился по следам вашей статной газели. Что нам теперь делать, а?». «Опора общества» (промышлявший лаптями) согласился, и на завтра в его доме приготовили стол, позвали муэдзина, который при свидетелях с обеих сторон прочитал молитву никах. Вечером жених увел невесту в свой дом [4].

Настойчивыми сваты были и у сестры Мустая Карима. В первый их приезд родители девушки отказали: «Молода еще». Но «скоро вновь объявятся назойливые сваты, // С языка их потекут слова медовые: // «Лебедь есть у вас, у нас – охотник знатный». И увезут сестру в чужой аул «на конях, гуськом летящих, с колокольчиками» [11, с. 139]. Когда женили брата писателя Муртазу, отец не стал посылать послов, к отцу невесты отправился сам. Беседа сопровождалась чаепитием. По рассказам Старшей Матери, к ней свататься также приходили жених и его отец [2, с. 37, 167].

Для проведения обряда никах на нары клали вышитую скатерть, «муэдзин взобрался на почетное место и, подогнув худые ноги, утонул задом в пышно взбитой пестрой подушке». Прежде чем приступить к трапезе, он спрашивал вначале у жениха, затем у невесты согласие «взять» законную жену и законного мужа (такого-то). После их положительных ответов читал молитву, трижды называя имена брачующихся. После праздничного обеда жених давал священнослужителю серебряный полтинник [4].

По местному обычаю, «свадьбу сначала зимой в доме невесты играют. И только уж летом, в самую красивую пору, на лошадях пристяжку, с колокольчиками, невесту к станью жениха привозят» [2, с. 136]. С зимы каждый четверг жених начинает посещать невесту с ночевкой – «молодую тешить»: «через улицу ли всего перейти, тридцать-сорок верст ли ехать – он в дорогу как положено готовится: расчесывает, заплетает коню гриву и хвост, лентами украшает, медные бляшки на седле и уздечке песком начищает. И со двора верхом не выезжает – выводит коня под уздцы, и только уже на улице старается по красивей на коня вспрыгнуть. Да и там сразу коня с гиканьем в намет не пускает, а некоторое время, горделиво выпятив грудь, смотрит прямо перед собой – кто не видел, дескать, пусть поглядит» [2, с. 136].

Мустай Карим описал также обряды выплаты калыма (скота) [1; 2, с. 137], встречи невесты, когда под ноги ей кладут шелковую подушку, на которую надо наступить правой ногой, чтобы жизнь была «правильной». После свадебного пира показывают источник; с двумя новыми ведрами на расписном коромысле она должна, не выплеснув даже капли, принести в дом воду, символизирующую ее счастье [12, с. 44–60]. Застолье затягивалось далеко за полночь [2, с. 139].

Родинные обряды описаны в связи с детскими воспоминаниями писателя о Старшей Матери-повитухе, с которой мальчик Мустафа ходил по домам. Он гордился ее высоким социальным статусом: ей позволялось оценивать поступки не только простого человека, но и муллы, учить мужчин уважать своих жен. Старшая Мать первой произносила новорожденному благопожелание, например: «Дай Бог, чтобы сыновья твои явились в этот мир себе на радость и счастье, вам на благо» [2, с. 17], и заботились обо всех детях в течение всей жизни. Нельзя было принимать роды лишь у родственников. Пока роженица отдыхала, повитуха обращалась к отцу ребенка с радостной вестью – сунуче, за что обычно получала овцу в подарок. Всю неделю в дом с поздравлениями, явствами и благопожелания-

ми приходили женщины – «сватышки да те-тушки, кумушки-соседушки», а на почетном месте сидела Старшая Мать. Каждый день в честь малыша топили баню, в которой купали малыша, мылась повитуха и все присутствующие в доме. Потом пили чай с медом и сахаром [2, с. 17–18].

Похоронные традиции Мустай Карим постигал вместе со смертью Старшей Матери. Всю жизнь проведя в хозяйской комнате, она перед смертью попросила подготовить постель в гостевой. Надела новое цветастое платье, зеленый камзол с серебряным нагрудником, голову повязала белым платком. Наказала принести свой заупокойный сундук со смертным узелком: в нем мыло, пузырек с духами, саван для «райского платья», иголки, нитки для шитья савана и прочие вещи для погребения. Прощаться пришли многочисленные дети, которых она, будучи повитухой, приняла на белый свет: от грудных детей до супружеских пар. Собравшимся по очереди раздавала прощальные подарки, чего раньше в ауле никто никогда не делал. Когда остались только близкие, попросила у них прощение, выслушала раскаянья, дала благословение. Утром глашатаые на лошадях донесли трагическую весть по всему селу. После полудня тело опустили в могилу [2, с. 205–216].

По обычаю в последний путь человека было принято провожать всем односельчанам, и женщинам, и мужчинам, чтобы не просто соблюсти обычай, но и разделить горе. До нового пристанища несли на кладбищенских носилках. Согласно традиции овдовевшие жены до могилы мужей не провожали. У могилы проводили обряд йыназа: мулла читал молитву и спрашивал у собравшихся: «Хорошим ли был человеком?» Общество давало последнюю оценку человеку. Принято сдерживать эмоции, не плакать, говорить прощальные речи. Могилу засыпали землей, обкладывая по краям дерном. В изножье сажали дерево, например, черемуху. Над головой ставили серый четырехугольный камень, на котором выбивали фамилию, имя и годы жизни. В советские годы появилась традиция:

во время опускания тела умершего работника сельсовета стрелять из винтовок [4].

Таким образом, литературное наследие Мустая Карима служит своего рода учебным пособием по этнической истории, материальной и духовной жизни башкирского народа. Его сопоставление с научными неопубликованными (полевыми и архивными) и опубликованными материалами свидетельствует о достоверности описаний поселений и усадеб, хозяйственных занятий, одежды, национальной кухни, обрядов и праздников, дополняет, уточняет и конкретизирует.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мустай Карим. В ночь лунного затмения // Собр. соч. в трех томах. Том первый: Стихотворения, поэмы, сказки, трагедии. Пер. с башк. М.: Худ. литер., 1983. С. 283–374.
2. Мустай Карим. Долгое-долгое детство // Собр. соч. в трех томах. Том третий: Долгое-долгое детство: Повесть. Притча о трех братьях: Статьи, воспоминания, беседы. Пер. с башк. М.: Худ. литер., 1983. С. 7–244.
3. Шитова С.Н. Традиционные поселения и жилища башкир. Вторая половина XIX – первая четверть XX в. М.: Наука, 1984. 252 с.
4. Мустай Карим. Деревенские адвокаты. [globallib.ru/b.php?id=253707](http://globallib.ru/b.php?id=253707) (дата обращения: 20.04.2013 г.).
5. Мустай Карим. Таганок // Собр. соч. в трех томах. Том второй: Пьесы, повести. Пер. с башк. М.: Худ. литер., 1983. С. 243–428.
6. Мустай Карим. Радость нашего дома // Собр. соч. в трех томах. Том второй: Пьесы, повести. Пер. с башк. М.: Худ. литер., 1983. С. 215–342.
7. Хасанова З.Ф. Традиционные хозяйственные занятия башкир инзерского бассейна. (середина XIX – начало XXI в.). СПб., 2014. 188 с.
8. Шитова С.Н., Никонорова Е.Е., Ахатова Ф.Г. Башкирское народное искусство. Уфа: Демидур, 2002. 360 с. (на башк., русск. и англ. яз.).
9. Мустай Карим. Сабантуй // Собр. соч. в трех томах. Том первый. С. 193.
10. Мустай Карим. Помилование [www.litmir.net/br/?b=60698](http://www.litmir.net/br/?b=60698) (Дата обращения: 20.04.2013 г.).
11. Мустай Карим. Девушки вышивают // Собр. соч. в трех томах. Том первый. С. 139–140.
12. Мустай Карим. Похищение девушки // Собр. соч. в трех томах. Том второй. С. 6–60.
13. Мустай Карим. О себе, не только о себе // Собр. соч. в трех томах. Том третий. С. 251–266.

## References

1. Mustay Karim. V noch lunnogo zatmeniya [On the night of a lunar eclipse]. Collected works in 3 vols. Vol. 1. Verses, poems, fairy tales, tragedies. Moscow, Khudozhestvennaya literatura, 1983, pp. 283-374. (Russian translation).
2. Mustay Karim. Dolgoe-dolgoe detstvo [The long, long childhood]. Collected works in 3 vols. Vol. 3. Dolgoe-dolgoe detstvo [The long, long childhood]: Novel. Pritcha o trekh brat'yakh [The parable of three brothers]: Articles, memoirs, discussions. Moscow, Khudozhestvennaya literatura, 1983, pp. 7-244. (Russian translation).
3. Shitova S.N. Traditsionnye poseleniya i zhilishcha bashkir. Vtoraya polovina XIX – pervaya chetvert XX v. [Traditional settlements and dwellings of the Bashkir people. The second half of the 19th century to the first quarter of the 20th century]. Moscow, Nauka, 1984. 252 p. (In Russian).
4. Mustay Karim. Derevenskie advokaty [Rural advocates]. Available at: [globallib.ru/b.php?id=253707](http://globallib.ru/b.php?id=253707) (accessed April 20 2013). (Russian translation).
5. Mustay Karim. Taganok [The small trivet]. Collected works in 3 vols. Vol. 2. Plays, novels. Moscow, Khudozhestvennaya literatura, 1983, pp. 243-428. (Russian translation).
6. Mustay Karim. Radost nashego doma [The joy of our house]. Collected works in 3 vols. Vol. 2. Moscow, Khudozhestvennaya literatura, 1983, pp. 215-342. (Russian translation).
7. Khasanova Z.F. Traditsionnye khozyastvennye zanyatiya bashkir inzerskogo basseyna. (Seredina XIX – nachalo XX v.) [Traditional household works of the Bashkir people in the Inzer river basin. (The mid-19th century to the early 20th century)]. St. Petersburg, 2014. 188 p. (In Russian).
8. Shitova S.N., Nikonorova E.E., Akhatova F.G. Bashkirskoe narodnoe iskusstvo [Bashkir folk arts]. Ufa, Demiurge, 2002. 360 p. (In Bashkir, Russian and English).
9. Mustay Karim. Sabantuy [The Sabantuy holiday]. Collected works in 3 vols. Vol. 1. Moscow, Khudozhestvennaya literatura, 1983, pp. 193. (Russian translation).
10. Mustay Karim. Pomilovanie [The pardon]. Available at: [www.litmir.net/br/?b=60698](http://www.litmir.net/br/?b=60698) (accessed April 20 2013). (Russian translation).
11. Mustay Karim. Devushki vyshivayut [Embroidering girls]. Collected works in 3 vols. Vol. 1. Moscow, Khudozhestvennaya literatura, 1983, pp. 139-140. (Russian translation).
12. Mustay Karim. Pokhishcheniye devushki [The abduction of a girl]. Collected works in 3 vols. Vol. 2. Moscow, Khudozhestvennaya literatura, 1983, pp. 6-60. (Russian translation).
13. Mustay Karim. O sebe, ne tolko o sebe [About myself, not only about myself]. Collected works in 3 vols. Vol. 3. Moscow, Khudozhestvennaya literatura, 1983, pp. 251-266. (Russian translation).

---

## ETHNOGRAPHY OF THE BASHKIRS IN THE WORKS OF MUSTAI KARIM

© F.G. Galieva

Ethnological Research Institute named RG Kuzeev Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
6, K. Marksa street, Ufa, 450077, Bashkortostan, Russia

The purpose of this paper is an introduction to the scientific field ethnographers, folklorists, cultural scientists and other scholars of the creative heritage of classic Bashkir and Tatar literature Mustai Karim. This need stems from the fact that a comprehensive scientific approach involves not only the collection of field data from modern informants and analysis of archival sources of the past centuries (in addition to learning from the scientific baggage), but also the involvement of indirect sources. Last may just be the works of writers, poets, playwrights, “emerged” from the people and realistically reflect the life of society in a particular historical period.

The subject of study of selected works of the national poet of the Republic of Bashkortostan Mustai Karim (Mustafa Safich Karimov), who was born here, in practice and knew the laws of traditional Bashkir community foundations, and modern society. Material for scientific analysis had his works created in a variety of genres – tragedy, drama, novel, including an autobiographical poem, a poem. They describe Bashkir life, family and tribal relations, material and spiritual culture, rituals and festivals, folk medicine, children’s games. Provides information about the types of settlements, residential and farm buildings on the activities, crafts, fisheries, power supply system, dress and customs. Mustai Karim made observations on folk psychology, pedagogy, the ethnic character. Focuses on the history and culture of the Bashkirs living in close cooperation with Russian, Tatar, Chuvash and other peoples in a traditional society in the Soviet period, in the countryside and the city. Comparison of scientific and literary sources revealed that describe Mustai Karim not only do not contradict the information ethnographers (R. Kuzeev, N. Bikbulatov, S. Shitova) and folklore (F. Nadrshina, R. Sultangareeva ), but often complement them. Literary creativity Mustai Karim complements ethnographic and folklore with new materials, is the ethnic culture of the historical dynamics and diversity.

Key words: essays Mustai Karim, Bashkirs, Bashkir family, village.