



ОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

7 • 2013

Науково-теоретичний журнал Президії Національної академії наук України



Заснований у 1939 р.

Виходить щомісяця

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ ЖУРНАЛУ

А. Г. НАУМОВЕЦЬ (головний редактор), П. І. Андон, С. А. Андронаті, Л. А. Булавін, А. Ф. Булат, Г. М. Гавричкова (заст. головного редактора), В. М. Геєць (заст. головного редактора з наук. питань), В. В. Гончарук, В. Т. Грінченко, Я. М. Григоренко, Д. М. Гродзинський, В. М. Єремєєв, В. О. Іванов, І. М. Коваленко, С. В. Комісаренко, В. П. Кухар, В. М. Локтев, О. О. Мойбенко, В. В. Моргун, І. М. Неклюдов, В. Д. Походенко, І. К. Походня, А. М. Самойленко, В. П. Семиноженко, І. В. Сергієнко, В. І. Старостенко, Б. С. Стогній, В. М. Шестопапов, Я. С. Яцків

© Національна академія наук України, 2013

Зміст

Математика

<i>Крикун І. Г.</i> Явище Пеано для стохастичних рівнянь з локальним часом	7
<i>Крилова А. С., Сандраков Г. В.</i> Асимптотичний аналіз спектральної задачі на дрібноперіодичній сітці	13
<i>Почекета О. А.</i> Групоїди еквівалентності узагальнених рівнянь Бюргерса	19
<i>Тригуб Р. М.</i> Точный порядок приближения периодических функций полиномами Бернштейна–Стечкина	26
<i>Степанова Е. В., Шишков А. Е.</i> Сильная и ослабленная локализация решений квазилинейных параболических уравнений	30

Інформатика та кібернетика

<i>Кривонос Ю. Г., Селезов И. Т.</i> О моделировании диагностики включений в упругом теле	37
<i>Ляшко С. І., Алексеенко В. В., Кмошин Д. А.</i> Непараметричний критерій однорідності двох вибірок на основі статистики включення	42
<i>Малицький Ю. В., Семенов В. В.</i> Схема внешних аппроксимаций для вариационных неравенств на множестве неподвижных точек фейеровских операторов	47
<i>Мороз-Подворчан И. Г.</i> К вопросу о реальной эффективности параллельных вычислений в проектируемых системах реального времени	53

Механіка

<i>Камінський А. О., Селіванов М. Ф., Черноіван Ю. О.</i> Про межі застосовності наближених підходів до дослідження макроскопічних тріщин поперечного зсуву у в'язкопружних анізотропних композитах	57
<i>Мартынюк А. А., Иванов И. Л.</i> О связной устойчивости трехмашинной энергетической системы при импульсных возмущениях	64
<i>Никитина Н. В.</i> Об условиях замыкания траектории в трехмерном пространстве	72

Фізика

<i>Романкевич О. В.</i> Плавление нанокристаллов	78
--	----

Матеріалознавство

<i>Кудін В. Г., Шевченко М. О., Іванов М. І., Березуцький В. В., Судацова В. С.</i> Термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Fe–3d-метал	82
---	----

Науки про Землю

- Булат А. Ф., Пимоненко Л. І., Блюсс О. Б., Пимоненко Д. М.* Вплив тектоніки на регіональні закономірності розподілу газів у вугленосних відкладах Донбасу 89
- Логвинов И. М., Тарасов В. Н., Гордиенко И. В.* Результаты магнитотеллурических исследований на востоке Донбасса 96
- Полонский А. Б., Воскресенская Е. Н., Вышкваркова Е. В.* Пространственно-временная изменчивость интенсивных осадков на территории Украины и их связь с изменениями климата 102

Хімія

- Безродный В. И., Стратилат М. С., Негрийко А. М., Косянчук Л. Ф., Клишевич Г. В., Тодосийчук Т. Т.* Влияние алифатической полиуретановой матрицы на спектральные и фотофизические характеристики красителей в активных лазерных элементах 108
- Добринцев О. В., Воловченко Т. А., Воловенко Ю. М.* Синтез спіро-2-(5-аміно-2,3-дигідро-3-оксопірол-4-іл)-1,3-диметилбензоімідазоліум хлоридів 114
- Теребіленко К. В., Мірошніченко М. Ю., Баумер В. Н., Линник Р. П., Слободяник М. С.* Синтез, будова та червона люмінесценція $\text{K}(\text{VO}_4)_2 : \text{Pr}^{3+}$ 118
- Хоменко О. І., Будішевська О. Г., Воронов А. С., Варваренко С. М., Кудіна О. О., Тарнавчик І. Т., Воронов С. А.* Амфіфільні дієстери піромелітової кислоти з фрагментами холестеролу для солюбілізації ліпофільних речовин 123
- Шаранда Л. Ф., Бумагин Н. А., Голанцов Н. Е., Ливанцов М. В., Огенько В. М., Волков С. В.* Высокоэффективные наноразмерные каталитические системы $\text{Pd/C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакциях кросс-сочетания в водной среде 131

Біологія

- Луців А. І., Грубінко В. В.* Особливості поглинання Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} і Pb^{2+} клітинами *Chlorella vulgaris* Beijer. 138

Біохімія

- Ісаєнков С. В., Маатхаус Ф. Й. М.* Функціональна експресія генів вакуолярних калієвих каналів родини TRK арабідопсису в мутантній лінії *Escherichia coli* LVA2003 146
- Коваленко Н. О., Палладіна Т. О.* Експресія генів H^+ -АТФази плазматичних мембран клітин коренів кукурудзи за умов сольового стресу та дії біоактивних препаратів 151
- Сеник Ю. І., Хоменчук В. О., Курант В. З., Грубінко В. В.* Ліпідний склад ядер клітин зябер коропа (*Syrpinus carpio* L.) при дії підвищених концентрацій іонів цинку та кадмію 156

Медицина

- Коваленко О. В., Холодна Л. С., Сенін С. А., Любченко Г. А., Грудіна Н. Я.* Вміст мікроелементів у плазмі крові хворих при розвитку пухлинних процесів 161

Екологія

<i>Руденко Л. И., Хан В. Е., Одинцов А. А., Джужа О. В.</i> Фазовое распределение, формы нахождения и доля микрочастиц в грунтовой воде по ^{137}Cs , ^{90}Sr , урану и трансурани- вым элементам	165
--	-----

Contents

Mathematics

<i>Krykun I. H.</i> Peano phenomenon for stochastic equations with local time	7
<i>Krylova A. S., Sandrakov G. V.</i> Asymptotic analysis of spectral problems on small-periodic networks	13
<i>Pocheketa O. A.</i> Equivalence groupoids of generalized Burgers equations	19
<i>Trigub R. M.</i> Exact order of approximation of arbitrary periodic functions by Bernstein–Stechkin trigonometric polynomials	26
<i>Stiepanova K. V., Shishkov A. E.</i> Strong and weakened localizations of solutions of quasili- near parabolic equations	30

Information Science and Cybernetics

<i>Krivosos Yu. G., Selezov I. T.</i> On the inclusion diagnostics modeling for an elastic body	37
<i>Lyashko S. I., Alexeyenko V. V., Klyushin D. A.</i> Nonparametrical test for homogeneity of two samples based on the inclusion statistics	42
<i>Malitsky Yu. V., Semenov V. V.</i> A scheme of outer approximations for variational inequalities over a fixed point set of Fejer operators	47
<i>Moroz-Podvorchan I. G.</i> To the question concerning the real efficiency of parallel calculations in designed real-time computer systems	53

Mechanics

<i>Kaminsky A. A., Selivanov M. F., Chornoivan Yu. O.</i> On the applicability of approximate approaches to the study of macroscopic mode II cracks in viscoelastic anisotropic composi- tes	57
<i>Martynyuk A. A., Ivanov I. L.</i> On the connective stability of a three-machine energetic system with impulsive disturbances	64
<i>Nikitina N. V.</i> On the closing conditions of a trajectory in the three-dimensional space	72

Physics

<i>Romankevich O. V.</i> Melting of nanocrystals	78
--	----

Materials science

- Kudin V. G., Shevchenko M. O., Ivanov M. I., Berezutski V. V., Sudavtsova V. S.*
Thermodynamic properties of alloys of the binary Fe–3d-metal systems 82

Geosciences

- Bulat A. F., Pimonenko L. I., Blyuss O. B., Pimonenko D. M.* Impact of the tectonics on regional regularities of the distribution of gases in coal-bearing deposits of Donbas 89
- Logvinov I. M., Tarasov V. N., Gordienko I. V.* The results of magnetotelluric investigations on the east of Donbas 96
- Polonsky A. B., Voskresenskaya E. N., Vyshkvarkova E. V.* Spatial and temporal variability of heavy precipitations in Ukraine and their relation to climate changes 102

Chemistry

- Bezrodnyi V. I., Stratilat M. S., Negriyko A. M., Kosyanchuk L. F., Klishevich G. V., Todosiichuk T. T.* Effects of an aliphatic polyurethane matrix on spectral and photophysical characteristics of laser dyes 108
- Dobrydnev A. V., Volovenko T. A., Volovenko Yu. M.* Synthesis of spiro 2-(5-amino-2,3-dihydro-3-oxopyrrol-4-yl)-1,3-dimethylbenzimidazolium chlorides 114
- Terebilenko K. V., Miroshnichenko M. Yu., Baumer V. N., Lynnyk R. P., Slobodyanik N. S.* Synthesis, structure, and red luminescence of $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ 118
- Khomenko O. I., Budishevskaya O. G., Voronov A. S., Varvarenko S. M., Kudina O. O., Tarnavchuk I. T., Voronov S. A.* Amphiphilic diesters of pyromellitic acid with cholesterol fragments for solubilization of lipophilic substances 123
- Sharanda L. F., Bumagin N. A., Golantsov N. E., Livantsov M. V., Ogenko V. M., Volkov S. V.* Highly effective nanosized palladium catalytic systems Pd/C/ Al_2O_3 for cross-coupling reactions in water 131

Biology

- Lutsiv A. I., Grubinko V. V.* Characteristics of the absorption of Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+} by cells of *Chlorella vulgaris* Beijer. 138

Biochemistry

- Isayenkova S. V., Maathuis F. J. M.* The functional expression of Arabidopsis two-pore potassium channels genes in *Escherichia coli* mutant – LBA2003 146
- Kovalenko N. O., Palladina T. A.* Plasma membrane H^+ -ATPase gene expression in corn seedling root cells under salt stress conditions and the action of bioactive preparations 151
- Senyk J. I., Khomenchuk V. A., Kurant V. Z., Hrubinko V. V.* Lipid composition of cell nuclei of carp gills (*Cyprinus carpio* L.) at the action of high concentrations of zinc and cadmium ions 156

Medicine

Kovalenko O. V., Kholodna L. S., Senin S. A., Liubchenko G. A., Hrydina N. Ya. Contents of microelements in blood plasma of patients in the development of tumor processes 161

Ecology

Rudenko L. I., Khan V. E., Odintsov O. O., Dzhuzha O. V. Phase distribution and modes of occurrence percentage of microparticles in the groundwater at ^{137}Cs , ^{90}Sr , uranium, and transuranic elements 165

Редактори розділів

Л. М. Литвинова, Л. І. Пузанкова, Т. І. Хоменко

Оформлення художника В. Г. Самсонова

Комп'ютерна верстка В. І. Бойко, Г. В. Попович

Видавничий дім «Академперіодика»

Свідоцтво про внесення до Держреєстру суб'єкта видавничої справи

серії ДК № 544 від 27.07.2001

01004, Київ, вул. Терещенківська, 4

Підписано до друку 04.07.2013. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 18,06. Обл.-вид. арк. 16.

Тираж 251 прим. Зам. 3632. Ціна 28 грн.

Друкарня Видавничого дому «Академперіодика». 01004, Київ, вул. Терещенківська, 4



УДК 519.21

І. Г. Крикун

Явище Пеано для стохастичних рівнянь з локальним часом

(Представлено академіком НАН України О. М. Ковальовим)

За наявності в початковій точці явища Пеано для відповідної задачі Коші отримано умови слабкої збіжності мір, породжених розв'язками стохастичних рівнянь з локальним часом, до міри, зосередженої на екстремальних розв'язках відповідної задачі Коші у випадку, коли коефіцієнт дифузії прямує до 0.

У роботі розглядається стохастичне рівняння з локальним часом та малою дифузією

$$\xi_\varepsilon(t) = \beta L^{\xi_\varepsilon}(t, 0) + \int_0^t b(\xi_\varepsilon(s)) ds + \varepsilon \int_0^t \sigma(\xi_\varepsilon(s)) dw(s), \quad t \in [0, 1], \quad (1)$$

і досліджується слабка збіжність при $\varepsilon \rightarrow 0$ мір, породжених розв'язками цього рівняння. Встановлено, що граничною мірою є міра, зосереджена з певними вагами на екстремальних розв'язках задачі Коші

$$\dot{y}(t) = b(y(t)), \quad y(0) = 0, \quad (2)$$

і отримані формули для обчислення цих ваг. Питання про збіжність мір, породжених розв'язками стохастичних рівнянь Іто з малою дифузією виду

$$x_\varepsilon(t) = \int_0^t b(x_\varepsilon(s)) ds + \varepsilon w(t),$$

при $\varepsilon \rightarrow 0$ до міри, що зосереджена на розв'язку задачі (2), за умови єдиності цього розв'язку, розглянуто в кількох роботах, серед яких згадаємо [1, 2]. Також розглядався випадок неєдиності розв'язку задачі (2) (так зване явище Пеано) [3–7].

Введемо такі позначення: $I_A(x)$ — індикатор множини A ; $a^+ = \max(a, 0)$; $C[0, \infty)$ — простір неперервних функцій $f(t)$, $t \in [0, \infty)$ з метрикою рівномірної збіжності на компактах з $[0, \infty)$:

$$\rho(f, g) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{2^N} \frac{\sup_{t \in [0, N]} |f(t) - g(t)|}{1 + \sup_{t \in [0, N]} |f(t) - g(t)|}.$$

Через \mathfrak{B} позначимо σ -алгебру борелівських множин цього простору. Ймовірнісний простір позначатимемо $(\Omega, \mathfrak{F}, \mathfrak{F}_t, P)$, \mathfrak{F}_t — потік σ -алгебр, $t \geq 0$, $(w(t), \mathfrak{F}_t)$ — стандартний одновимірний вінерівський процес. Позначення $f(x) \sim g(x)$ при $x \rightarrow x_0$ буде означати асимптотичну еквівалентність функцій $f(x)$ та $g(x)$ при $x \rightarrow x_0$, тобто має місце рівність

$$\lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x)}{g(x)} = 1.$$

Функція $\text{sgn}(x)$ визначається так:

$$\text{sgn}(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x > 0, \\ 0 & \text{при } x = 0, \\ -1 & \text{при } x < 0. \end{cases}$$

Рівняння (1) має слабкий розв'язок, якщо для даних функцій $b(x)$, $\sigma(x)$ і константи β існує ймовірнісний простір $(\Omega, \mathfrak{F}, \mathfrak{F}_t, P)$ з потоком σ -алгебр \mathfrak{F}_t , $t \geq 0$, неперервний семімартигал $(\xi(t), \mathfrak{F}_t)$ і стандартний одновимірний вінерівський процес $(w(t), \mathfrak{F}_t)$ такі, що

$$L^\xi(t, 0) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{2\delta} \int_0^t I_{(-\delta, \delta)}(\xi(s)) ds \quad (3)$$

існує майже напевно і (1) виконується майже напевно.

Рівняння (1) має сильний розв'язок, якщо для даних функцій $b(x)$, $\sigma(x)$ і константи β співвідношення (1) і (3) виконуються майже напевно на даному ймовірнісному просторі $(\Omega, \mathfrak{F}, \mathfrak{F}_t, P)$ з потоком σ -алгебр \mathfrak{F}_t , $t \geq 0$, і даним вінерівським процесом $(w(t), \mathfrak{F}_t)$.

Для коефіцієнтів рівняння (1) введемо таку умову.

Умова (I):

I_1 . Функція $b(x)$ неперервна і точка ноль є її єдиним нулем.

I_2 . Існує константа Λ така, що

$$b^2(x) + \sigma^2(x) \leq \Lambda(1 + x^2), \quad \sigma^2(x) \geq \Lambda^{-1}.$$

I_3 . Функція $\sigma(x)$ не змінює знак і є функцією локально обмеженої варіації: для будь-якого $N < \infty$

$$\sup_{-N=x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_k=N} \sum_{i=1}^k |\sigma(x_i) - \sigma(x_{i-1})| < \infty.$$

I_4 . Константа $|\beta| < 1$.

Будемо вважати, що в роботі для функції $b(x)$ задачі (2) завжди мають місце умови I_1 та I_2 . Тоді задача (2) має принаймні один — нульовий — розв'язок і всі розв'язки цієї задачі проходять через точку $(0; 0)$. З існування двох різних розв'язків випливає, що їх нескінченно багато. Множину інтегральних кривих — інтегральну воронку — позначимо через \mathfrak{R} . Кожен розв'язок з інтегральної воронки можна розташувати між двома спеціальними розв'язками, які будемо називати екстремальними, — верхнім $\bar{y}(t)$ і нижнім $\underline{y}(t)$, де $\bar{y}(t) = \sup\{y(t), y(t) \in \mathfrak{R}\}$, $\underline{y}(t) = \inf\{y(t), y(t) \in \mathfrak{R}\}$.

Відзначимо, що якщо $b(x)x < 0$ для $x \neq 0$, то задача (2) має лише нульовий розв'язок. Для існування ненульового розв'язку (2) необхідна збіжність хоча б одного з інтегралів

$$\int_0^{\delta} \frac{1}{b(y)} dy, \quad \int_{-\delta}^0 \frac{1}{b(y)} dy. \quad (4)$$

Отже, ненульові розв'язки (2) існують у таких випадках:

- A_1 . Функція $b(x)x > 0$ при $x \neq 0$ і обидва інтеграли в (4) збіжні.
- A_2 . Функція $b(x)x > 0$ при $x \neq 0$ і перший інтеграл в (4) збіжний, а другий — розбіжний.
- A_3 . Функція $b(x)x > 0$ при $x \neq 0$ і перший інтеграл в (4) розбіжний, а другий — збіжний.
- A_4 . Функція $b(x) > 0$ при $x \neq 0$ і перший з інтегралів в (4) збіжний.
- A_5 . Функція $b(x) < 0$ при $x \neq 0$ і другий з інтегралів в (4) збіжний.

Позначимо $H(x) = \int_0^x \frac{1}{b(y)} dy$ для $x \geq 0$ і $K(x) = \int_x^0 \frac{1}{b(y)} dy$ для $x \leq 0$. За умови I_1 дані

функції строго монотонні. Позначимо через $H^{-1}(x)$, $K^{-1}(x)$ обернені до них функції.

Лема 1. *У випадку A_1 всі ненульові розв'язки задачі (2) мають вигляд*

$$y_\lambda(t) = H^{-1}((t - \lambda)^+), \quad \lambda \geq 0, \quad (5)$$

$$y_\mu(t) = K^{-1}(-(t - \mu)^+), \quad \mu \geq 0. \quad (6)$$

При цьому екстремальними розв'язками є $\bar{y}(t) = H^{-1}(t)$, $\underline{y}(t) = K^{-1}(-t)$.

2. У випадках A_2 і A_4 всі ненульові розв'язки задачі (2) мають вигляд (5). При цьому екстремальними розв'язками є $\bar{y}(t) = H^{-1}(t)$, $\underline{y}(t) = 0$.

3. У випадках A_3 і A_5 всі ненульові розв'язки задачі (2) мають вигляд (6). При цьому екстремальними розв'язками є $\bar{y}(t) = 0$, $\underline{y}(t) = K^{-1}(-t)$.

Доведення. Твердження леми випливають з [10, лема 2.2, лема 2.3].

Дослідження ваг граничної міри приводить до обчислення виразу

$$\Gamma_K = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{-A_\varepsilon(-K)}{A_\varepsilon(K) - A_\varepsilon(-K)}, \quad (7)$$

де

$$A_\varepsilon(x) = \int_0^x \exp \left\{ -\frac{2}{\varepsilon^2} \int_0^z \frac{(1 + \beta \operatorname{sgn}(v))b((1 + \beta \operatorname{sgn}(v))v)}{\sigma^2((1 + \beta \operatorname{sgn}(v))v)} dv \right\} dz.$$

Для обчислення Γ_K покладемо

$$L(x) = \int_0^x \frac{b(y)}{\sigma^2(y)} dy.$$

Лема 2. Нехай $b(x)x > 0$ при $x \neq 0$, для деяких констант d, γ та $\delta > 0$ при $x \rightarrow 0+$ має місце асимптотична еквівалентність

$$L(x) \ln^\gamma L(x) \sim dx^\delta \quad (8)$$

та для деяких констант k, θ та $\mu > 0$ при $x \rightarrow 0$ — має місце асимптотична еквівалентність

$$L(x) \ln^\theta L(x) \sim k|x|^\mu. \quad (9)$$

Тоді величина Γ_K не залежить від K і мають місце такі твердження:

1. Якщо $\delta = \mu$ і $\gamma = \theta$, то

$$\Gamma = \frac{1}{1 + \frac{1 - \beta}{1 + \beta} \left(\frac{k}{d}\right)^{1/\delta}}.$$

2. Якщо $\delta < \mu$ або $\delta = \mu$ і $\gamma < \theta$, то $\Gamma = 1$.

3. Якщо $\delta > \mu$ або $\delta = \mu$ і $\gamma > \theta$, то $\Gamma = 0$.

Доведення. Твердження леми випливає із формули для $A_\varepsilon(x)$, [10, формула (2.9), лема 2.8].

Основні результати. Відомо, що за умов I_2 і I_4 існує єдиний слабкий розв'язок рівняння (1) [8, теорема 4.35]. За допомогою зв'язку між розв'язками стохастичних рівнянь з локальним часом і розв'язками рівнянь Іто [9] доводиться теорема.

Теорема 1. Нехай виконуються умови I_2, I_3, I_4 . Тоді рівняння (1) має єдиний сильний розв'язок.

Доведення. Твердження теореми випливає із зв'язку між розв'язками стохастичних рівнянь з локальним часом і розв'язками рівнянь Іто [9] та результату [10, теорема 3.2].

Позначимо через $\mu_\varepsilon(A)$ міру, породжену процесом $x_\varepsilon(\cdot)$ на просторі $(C[0, \infty), \mathfrak{B})$.

Теорема 2. Припустимо, що для коефіцієнтів рівняння (1) мають місце умови I_1, I_2, I_4, A_1 , (8), (9). Тоді для мір $\{\mu_\varepsilon\}$ і для будь-якого неперервного обмеженого функціонала F , заданого на просторі $C[0, \infty)$, має місце рівність

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{C[0, \infty)} F(f) \mu_\varepsilon(df) = \Gamma F(\bar{y}) + (1 - \Gamma) F(\underline{y}),$$

де \bar{y}, \underline{y} — екстремальні розв'язки задачі (2), а величина Γ визначена лемою 2.

Доведення. Твердження теореми випливає із згаданого результату роботи [9] та результату [10, теорема 4.1].

При дослідженні випадків A_2 – A_5 буде застосована теорема порівняння. Тому тут потрібні сильні розв'язки стохастичних диференціальних рівнянь.

Теорема 3. Припустимо, що для коефіцієнтів рівняння (1) має місце умова (I). У випадках A_2 і A_4 за умов (8) гранична міра для послідовності $\{\mu_\varepsilon\}$ зосереджена на верхньому екстремальному розв'язку рівняння (2).

У випадках A_3 і A_5 за умов (9) гранична міра для послідовності $\{\mu_\varepsilon\}$ зосереджена на нижньому екстремальному розв'язку рівняння (2).

Доведення. Твердження теореми випливає із згаданого результату роботи [9] та результату [10, теорема 4.3].

Приклад 1. Нехай у рівнянні (1) коефіцієнти мають вигляд

$$b(x) = \begin{cases} x^{\alpha_1}, & x \geq 0, \\ -C|x|^{\alpha_2}, & x \leq 0, \end{cases} \quad \sigma(x) = \begin{cases} \sigma_1, & x \geq 0, \\ \sigma_2, & x < 0, \end{cases}$$

зі сталими $C > 0$, $\sigma_i > 0$, $0 < \alpha_i \leq 1$, $i = 1, 2$.

Якщо $\alpha_1 < 1$, $\alpha_2 = 1$, то перший з інтегралів в (4) збіжний, а другий — розбіжний, тобто маємо випадок A_2 і $\underline{y}(t) = 0$ за лемою 1. Аналогічно, якщо $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 < 1$, то маємо випадок A_3 і $\overline{y}(t) = 0$.

Якщо $0 < \alpha_1, \alpha_2 < 1$, то має місце випадок A_1 і

$$L(x) = \begin{cases} \frac{x^{\alpha_1+1}}{\sigma_1^2(\alpha_1+1)}, & x \geq 0, \\ -\frac{C|x|^{\alpha_2+1}}{\sigma_2^2(\alpha_2+1)}, & x < 0. \end{cases}$$

Тобто мають місце умови (8) і (9) з константами $\gamma = 0$, $d = 1/(\sigma_1^2(\alpha_1+1))$, $\delta = \alpha_1 + 1$; $\theta = 0$, $k = C/(\sigma_2^2(\alpha_2+1))$, $\mu = \alpha_2 + 1$, а значить, виконуються умови теореми 2.

Отже, маємо:

1) якщо $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha < 1$, то

$$\Gamma = \frac{1}{1 + \frac{1-\beta}{1+\beta} \left(\frac{C\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \right)^{1/(\alpha+1)}};$$

2) якщо $\alpha_1 < \alpha_2 \leq 1$, то $\Gamma = 1$;

3) якщо $\alpha_2 < \alpha_1 \leq 1$, то $\Gamma = 0$.

З теорем 2, 3 маємо, що гранична міра зосереджена з вагою Γ на верхньому екстремальному розв'язку і з вагою $1 - \Gamma$ на нижньому екстремальному розв'язку відповідної задачі Коші (2).

Приклад 2. Нехай у рівнянні (1) $\sigma(x)$ має вигляд, як в прикладі 1, а коефіцієнт зносу дорівнює

$$b(x) = \begin{cases} x^\alpha(|\ln x| + 1), & x > 0, \\ -|x|^\alpha, & x \leq 0, \end{cases} \quad 0 < \alpha < 1.$$

Тоді має місце умова A_1 і умови теореми 2. Границю (7) можна обчислити за допомогою леми 2, оскільки мають місце умови (8) і (9) з константами $\gamma = -1$, $d = 1/(\sigma_1^2(\alpha+1))$, $\delta = \alpha + 1$; $\theta = 0$, $k = 1/(\sigma_2^2(\alpha+1))$, $\mu = \alpha + 1$.

Згідно з лемою 2 маємо $\Gamma = 1$. Отже, за теоремою 2, гранична міра зосереджена на верхньому екстремальному розв'язку задачі Коші (2).

1. *Вентцель А. Д., Фрейдлин М. И.* Флуктуации в динамических системах под действием малых случайных возмущений. — Москва: Наука, 1979. — 424 с.
2. *Stroock D. W., Varadhan S. R. S.* Multidimensional diffusion processes. — Berlin: Springer, 1979. — 338 p.
3. *Baldi P.* Petites perturbations d'un phenomene Peano // Ann. sci. Univ. Clermont-Ferrand 2. — 1982. — **71**, No 20. — P. 41–52.
4. *Baldi P., Bafico R.* Small random perturbations of Peano phenomena // Stochastics. — 1982. — **6**. — P. 279–292.
5. *Buckdahn R., Quincampoix M., Ouknine Y.* On limiting values of stochastic differential equations with small noise intensity tending to zero // Bull. Sci. Math. — 2009. — **133**. — P. 229–237.
6. *Веретенников А. Ю.* О приближении обыкновенных дифференциальных уравнений стохастически // Мат. заметки. — 1983. — **33**, № 6. — P. 929–932.
7. *Gradinaru M., Herrmann S., Roynette B.* A singular large deviations phenomenon // Ann. Inst. H. Poincaré Probab. Statist. — 2001. — **37**, No 5. — P. 555–580.
8. *Engelbert H. J., Schmidt W.* Strong Markov continuous local martingales and solutions of one-dimensional stochastic differential equations, III // Math. Nachr. — 1991. — **151**, iss. 1. — P. 149–197.

9. *Махно С. Я.* Предельная теорема для стохастических уравнений с локальным временем // Теория вероятностей и мат. статистика. – 2001. – **64**. – Р. 106–109.
10. *Крыкун И. Г., Махно С. Я.* Явление Пеано для уравнений Ито // Укр. мат. вісн. – 2013. – **10**, № 1. – Р. 87–109.

*Інститут прикладної математики
і механіки НАН України, Донецьк*

Надійшло до редакції 04.12.2012

И. Г. Крыкун

Явление Пеано для стохастических уравнений с локальным временем

При наличии в начальной точке явления Пеано для соответствующей задачи Коши получены условия слабой сходимости мер, порожденных решениями стохастических уравнений с локальным временем, к мере, сосредоточенной на экстремальных решениях соответствующей задачи Коши в случае, когда коэффициент диффузии стремится к 0.

I. H. Krykun

Peano phenomenon for stochastic equations with local time

We consider measures generated by solutions of stochastic equations with local time and small diffusion. The conditions of weak convergence of these measures to the measure generated by extreme solutions of the corresponding Cauchy problem, when the diffusion coefficient tends to 0, are obtained, if the Peano phenomenon for the corresponding Cauchy problem holds.

А. С. Крилова, Г. В. Сандраков

Асимптотичний аналіз спектральної задачі на дрібноперіодичній сітці

(Представлено членом-кореспондентом НАН України С. І. Ляшком)

Розглянуто усереднення та асимптотичний аналіз спектральної задачі на дрібноперіодичній сітці з періодичними крайовими умовами. Наведено оцінку, що є обґрунтуванням отриманої усередненої асимптотики. Методом теорії Флоке побудовано точні власні функції і значення задачі на сітці. Встановлено відповідність між усередненими асимптотиками та точними власними функціями і значеннями Флоке.

У даній роботі проводиться усереднення спектральної задачі для рівнянь другого порядку на дрібноперіодичній сітці, де розглядаються комплекснозначні власні функції. Випадок дійснозначних власних функцій був досліджений у [1]. Для поставленої задачі можна використовувати й інший підхід за рахунок спектра Флоке, який був розглянутий у [2]. Перш ніж визначити задачу на сітці, розглянемо задачу на періодично повторюваній комірці, яка є фрагментом сітки.

1. Постановка задачі на комірці. Визначимо множину Y як об'єднання двох замкнутих натягнутих струн σ_1 та σ_2 , які зв'язані в їх спільній середині та містяться в прямокутнику $Q = [0, 1] \times [0, l] \subset \mathbb{R}^2$, де l — фіксоване додатне число. Розглянемо покриття \mathbb{R}^2 сіткою таких прямокутників, у кожному з яких знаходиться одна й та сама множина Y . Множину Y будемо називати періодично повторюваною коміркою сітки. Прикладом такого об'єднання струн, які містяться у періодично повторюваній комірці, є струнний хрест, який розглянутий у [2, 3]. Струни хреста вважатимемо однорідними відрізками, розташованими під прямим кутом відносно одна одної та такими, що мають одиничний натяг та щільність розподілу мас [3].

Позначимо через $C(Y)$ множину функцій $u: Y \rightarrow \mathbb{C}$, які є обмеженнями на Y неперервних функцій, визначених на прямокутнику Q . Функцію u на струнному хресті розглядатимемо як набір неперервних звужень функції на кожен струну хреста, які позначені через $u_1(y_1)$, $u_2(y_2)$ та параметризовані природним чином координатами y_1 із $[0, 1]$, y_2 із $[0, l]$. Визначимо інтеграл як суму інтегралів по кожній із струн, помножену на нормуючий множник $l/(l+1)$

$$\int_Y u(y) dy = \frac{l}{l+1} \left(\int_0^1 u_1(y_1) dy_1 + \int_0^l u_2(y_2) dy_2 \right). \quad (1)$$

Визначимо $C^1(Y)$ як множину функцій $u: Y \rightarrow \mathbb{C}$, які є обмеженнями на Y функцій із $C^1(Q)$, заданих на прямокутнику Q . Простір $L^2(Y)$ це поповнення простору $C(Y)$ за нормою, індукованою скалярним добутком $(u, v)_{L^2(Y)} = \int_Y u \bar{v} dy$.

Функціональний простір $H^1(Y)$ є поповненням $C^1(Y)$ за нормою $\|\cdot\|_{H^1(Y)}$, що відповідає скалярному добутку $\langle u, v \rangle_{H^1(Y)} = \int_Y u \bar{v} dy + \int_Y (\partial_y u)(\partial_y \bar{v}) dy$. Множину функцій $u \in C^1(Y)$, що задовольняють умови періодичності

$$u_1(0) = u_1(1), \quad u_2(0) = u_2(l), \quad \partial_{y_1} u_1(0) = \partial_{y_1} u_1(1), \quad \partial_{y_2} u_2(0) = \partial_{y_2} u_2(l),$$

позначимо через $C_{\text{per}}^1(Y)$. Поповнення множини періодичних функцій $C_{\text{per}}^1(Y)$ за нормою $\|u\|_{H^1(Y)} = \int_Y |u|^2 dy + \int_Y |\partial_y u|^2 dy$ позначається через $H_{\text{per}}^1(Y)$.

Розглянемо таку Y -періодичну спектральну задачу на комірці: знайти $u \in H_{\text{per}}^1(Y)$ таку, що $\|u\|_{L^2(Y)} = 1$ та

$$\begin{aligned} -\partial_{y_1}^2 u_1(y_1) &= \lambda u_1(y_1) \quad \text{при } y_1 \in [0, 1], & -\partial_{y_2}^2 u_2(y_2) &= \lambda u_2(y_2) \quad \text{при } y_2 \in [0, l], \\ u_1(0) &= u_1(1), & u_2(0) &= u_2(l), & \partial_{y_1} u_1(0) &= \partial_{y_1} u_1(1), & \partial_{y_2} u_2(0) &= \partial_{y_2} u_2(l) \end{aligned} \quad (2)$$

з умовами неперервності функцій та потоків у вузлах перетину струн

$$\begin{aligned} u_1\left(\frac{1}{2}\right) &= u_2\left(\frac{l}{2}\right), \\ \partial_{y_1} u_1\left(\frac{1}{2} + 0\right) - \partial_{y_1} u_1\left(\frac{1}{2} - 0\right) + \partial_{y_2} u_2\left(\frac{l}{2} + 0\right) - \partial_{y_2} u_2\left(\frac{l}{2} - 0\right) &= 0. \end{aligned}$$

Слід зазначити, що умови неперервності та періодичності виконані автоматично для $u \in C_{\text{per}}^1(Y)$ (і, у відомому сенсі [4], для $u \in H_{\text{per}}^1(Y)$).

2. Задача на сітці. Зменшимо прямокутник Q і струни хреста Y у N разів, де N є заданим натуральним числом. Отримаємо множини Q_ε і Y_ε із координатами $x' = \varepsilon y$ при $\varepsilon = 1/N$. Повторимо по періодичності прямокутники Q_ε та отримаємо замкнену область $\Omega = [0, 1] \times [0, l] \subset \mathbb{R}^2$ із ліпшицевою границею $\partial\Omega$. На цю область натягнута дрібноперіодична сітка G_ε в \mathbb{R}^2 , що є об'єднанням N^2 струнних хрестів Y_ε . Таке Y_ε назвемо періодично повторюваною коміркою з ребрами довжиною ε та $l\varepsilon$. Параметр x' визначає положення точки на сітці G_ε .

Подібна сітка розглядається в [4] з довільними дугами замість однорідних натягнутих струн. Згідно з [4], на множині G_ε визначається простір $H^1(G_\varepsilon)$ функцій, які є неперервними у вузлах та абсолютно неперервними на кожній струні, із нормою

$$\|u\|_{H^1(G_\varepsilon)}^2 = \varepsilon \int_{G_\varepsilon} (|u|^2 + |\partial_{x'} u|^2) dx'. \quad (3)$$

Простір функцій $H_{\text{per}}^1(G_\varepsilon) \subset H^1(G_\varepsilon)$, періодичних на $G_\varepsilon \cap \partial\Omega$, визначається аналогічно визначенню такого простору на Y . Надалі функцію $u_\varepsilon \in H^1(G_\varepsilon)$ зручніше розглядати як набір $2N$ функцій $u_{1j}^\varepsilon(x'_{1j})$ та $u_{2j}^\varepsilon(x'_{2j})$, визначених на прямих, отриманих періодичними продовженнями струн $\varepsilon\sigma_1$ та $\varepsilon\sigma_2$, які параметризовані координатами $x'_{1j} \in [0, 1]$ та $x'_{2j} \in [0, l]$, де $j = 1, \dots, N$.

Отже, розглядається така крайова спектральна задача на сітці G_ε : знайти $u_\varepsilon \in H_{\text{per}}^1(G_\varepsilon)$ таку, що $\|u_\varepsilon\|_{L^2(G_\varepsilon)} = 1$ та

$$-\varepsilon^2 \partial_{x'_{1j}}^2 (u_{1j}^\varepsilon) = \lambda_\varepsilon u_{1j}^\varepsilon \quad \text{при } x'_{1j} \in [0, 1], \quad -\varepsilon^2 \partial_{x'_{2j}}^2 (u_{2j}^\varepsilon) = \lambda_\varepsilon u_{2j}^\varepsilon \quad \text{при } x'_{2j} \in [0, l], \quad (4)$$

$$u_{1j}^\varepsilon(0) = u_{1j}^\varepsilon(1), \quad u_{2j}^\varepsilon(0) = u_{2j}^\varepsilon(l), \quad \partial_{x'_{1j}} u_{1j}^\varepsilon(0) = \partial_{x'_{1j}} u_{1j}^\varepsilon(1), \quad \partial_{x'_{2j}} u_{2j}^\varepsilon(0) = \partial_{x'_{2j}} u_{2j}^\varepsilon(l), \quad (5)$$

де $j = 1, \dots, N$. Умови періодичності (5) та неперервності функцій і потоків у вузлах перетину струн сітки G_ε , які визначені для функцій $u_{1j}^\varepsilon(x'_{1j})$ та $u_{2j}^\varepsilon(x'_{2j})$, виконані автоматично, оскільки $u_\varepsilon \in H_{\text{пер}}^1(G_\varepsilon)$. Крім того, u_{1j}^ε та u_{2j}^ε є досить гладкими завдяки еліптичності цих рівнянь.

Задача на сітці (4), (5) має тривіальний розв'язок $u_\varepsilon = C$, де $|C| = l^{-1/2}$, для власного значення $\lambda_\varepsilon = 0$. Щоб виключити такий розв'язок із розгляду, визначимо простір $H_{\text{пер}*}^1(G_\varepsilon) = \{u \in H_{\text{пер}}^1(G_\varepsilon) : (u, 1)_{L^2(G_\varepsilon)} = 0\}$ із нормою $\|u\|_{H_{\text{пер}*}^1(G_\varepsilon)}^2 = \varepsilon \int_{G_\varepsilon} |\partial_{x'} u|^2 dx'$, яка

еквівалентна нормі (3) на $H_{\text{пер}}^1(G_\varepsilon)$ внаслідок нерівності Пуанкаре. За визначенням, існують зчисленні множини власних значень $\lambda_\varepsilon^1, \lambda_\varepsilon^2, \dots$ та ортонормованих власних функцій $u_\varepsilon^1, u_\varepsilon^2, \dots$ цієї задачі таких, що $\alpha \varepsilon^2 \leq \lambda_\varepsilon^1 \leq \dots \leq \lambda_\varepsilon^s \leq \dots$, з урахуванням кратності, де α є деякою додатною сталою та $\lim_{s \rightarrow \infty} \lambda_\varepsilon^s = \infty$.

3. Спектр Флоке. Відмінністю комплекснозначного випадку від дійснозначного є можливість знаходження великої кількості точних розв'язків, які описані в [2] на основі ідеї теорії Флоке для найпростішого фрагмента сітки. Ідеї теорії Флоке використовувалися раніше в [5] при усередненні спектральних задач із швидкоосцилюючими коефіцієнтами, де спектр Флоке із відповідними власними функціями називається також спектром Блоха із відповідними власними функціями. Наведемо, наприклад, для непарного N та $l = 1$ доведено у [2], таку теорему.

Теорема 1. Для непарного N ($N = 2K + 1$ з $K \geq 1$) спектральна задача (4), (5) має власне значення $\lambda_\varepsilon = 4\pi^2(n - \varepsilon M)^2$ при $M = 1, \dots, N - 1$ та $n \in \mathbb{N}$, якому відповідає такий чотиривимірний власний підпростір:

$$\begin{aligned} u_{1j}^\varepsilon &= e^{-i(2j-1)\pi \frac{M}{N}} A e^{i2\pi(Nn-M)x_{1j}} + e^{i(2j-1)\pi \frac{M}{N}} C_2 e^{i2\pi(Nn-M)x_{1j}} + \\ &+ e^{-i(2j-1)\pi \frac{M}{N}} C_1 e^{-i2\pi(Nn-M)x_{1j}} + e^{i(2j-1)\pi \frac{M}{N}} C e^{-i2\pi(Nn-M)x_{1j}}, \quad x_{1j} \in [0, 1], \\ u_{2j}^\varepsilon &= e^{-i(2j-1)\pi \frac{M}{N}} A e^{i2\pi(Nn-M)x_{2j}} + e^{-i(2j-1)\pi \frac{M}{N}} C_2 e^{-i2\pi(Nn-M)x_{2j}} + \\ &+ e^{i(2j-1)\pi \frac{M}{N}} C_1 e^{i2\pi(Nn-M)x_{2j}} + e^{i(2j-1)\pi \frac{M}{N}} C e^{-i2\pi(Nn-M)x_{2j}}, \quad x_{2j} \in [0, 1], \end{aligned}$$

де A, C_1, C_2, C є довільними комплексними сталими та $j = 1, 2, \dots, N$.

Випадок парного N дещо відрізняється та детальніше розглянутий у [2]. Такий підхід дає досить "багато" власних функцій та щільний спектр при великих N для задачі на дрібноперіодичній сітці. Однак і до такої спектральної задачі можна застосувати теорію усереднення для подальшого дослідження спектра.

4. Побудова та обґрунтування асимптотики. Будувати будемо асимптотику низькочастотного спектра, тобто використовувати власне значення $\lambda^0 = 0$ задачі на комірці (2) із власною функцією $N^0(y) = C$, де $|C| = l^{-1/2}$. При побудові початкових доданків асимптотичного розкладення для розв'язків задачі (4), (5) будемо дотримуватися принципів усереднення, сформульованих у роботі [6]. Розклад власної функції u_ε та власного значення λ_ε задачі (4), (5) шукатимемо у вигляді асимптотичних сум

$$u_a\left(x', \frac{x'}{\varepsilon}\right) = u_0\left(x', \frac{x'}{\varepsilon}\right) + \varepsilon u_1\left(x', \frac{x'}{\varepsilon}\right) + \varepsilon^2 u_2\left(x', \frac{x'}{\varepsilon}\right), \quad \lambda_a = \lambda_0 + \varepsilon \lambda_1 + \varepsilon^2 \lambda_2, \quad (6)$$

де функції $u_0(x, y)$, $u_1(x, y)$, \dots , які визначені при $(x, y) \in Q \times Y$, розглядаються при $x = x'$, $y = x'/\varepsilon$, мають розділені зміни та є Y -періодичними за другим аргументом. Такі функції шукатимемо у вигляді $u_i = N_i(y)v_i(x)$, де завжди $N_i \in H_{\text{per}}^1(Y)$. З умов розв'язності задач для N_i можна отримати для функції $v(x)$, нормованої умовою $\|v\|_{L^2(\Omega)} = 1$, таку спектральну усереднену задачу:

$$\begin{aligned} \partial_{x_1}^2 v(x) + l \partial_{x_2}^2 v(x) + (l+1)\lambda_2 v(x) &= 0 \quad \text{при} \quad x \in \Omega, \\ v(x) &= v(x + l_i), \quad \partial_x v(x) = \partial_x v(x + l_i) \quad \text{при} \quad x \in \partial\Omega, \end{aligned} \quad (7)$$

яка доповнена умовами періодичності у відповідності з (4), (5), де позначено $l_1 = 1$ та $l_2 = l$. Розв'язки цієї спектральної задачі визначаються зчисленими множинами власних значень

$$\lambda^s = 4\pi^2(l+1)^{-1}(n^2 + m^2 l^{-1})$$

при $m, n \in \mathbb{N} = \{1, 2, \dots\}$, які упорядкуємо так, що $0 < \lambda^1 \leq \lambda^2 \leq \dots$ (із урахуванням кратності, яка може дорівнювати 2, 4 або 8 залежно від l), та власних функцій $v_0^s(x)$, які матимуть вигляд

$$\begin{aligned} l^{-1/2} e^{i2\pi(nx_1 + ml^{-1}x_2)}, & \quad l^{-1/2} e^{i2\pi(nx_1 - ml^{-1}x_2)}, \\ l^{-1/2} e^{i2\pi(-nx_1 + ml^{-1}x_2)}, & \quad l^{-1/2} e^{i2\pi(-nx_1 - ml^{-1}x_2)}, \end{aligned}$$

при $m, n \in \mathbb{N}$. Відомо [7], що $\lambda^s = 4\pi s l^{-1} + O(s^{1/2})$ при великих s . У результаті можна отримати для асимптотики власних значень та функцій такі зображення:

$$\lambda_a^s = \varepsilon^2 \lambda^s, \quad u_a^s(x, y) = v_0^s(x) + \varepsilon^2 N_2(y) (\partial_{x_1}^2 v_0^s(x) + \lambda^s v_0^s(x)),$$

де $N_2(y) \in H_{\text{per}}^1(Y)$ задовольняє систему рівнянь

$$-\partial_{y_1}^2 N_2^1(y_1) = 1, \quad -\partial_{y_2}^2 N_2^2(y_2) = -l^{-1},$$

яка має розв'язок (визначений з точністю до постійної функції $AN^0(y)$), що нормується таким чином, щоб $\int_Y N^0(y) N_2(y) dy = 0$. Функцію $N_2(y)$ будемо продовжувати по періодичності на всю сітку. Отже, функція $u_a^s(x', x'/\varepsilon)$ є визначеною на G_ε . Більш того, функція $u_a^s(x', x'/\varepsilon)$ автоматично задовольняє умови періодичності (5) та неперервності функцій і потоків у вузлах перетину струн сітки G_ε , оскільки функція $v_0^s(x)$, визначена на прямокутнику Ω , є гладкою та задовольняє умови періодичності на Ω , а функція $N_2(y)$ належить $H_{\text{per}}^1(Y)$ та є досить регулярною на Y як розв'язок еліптичного рівняння на хресті [4].

Обґрунтуванням побудованої асимптотики є нижченаведена теорема.

Теорема 2. Для власних значень λ_ε^s та власних функцій u_ε^s задачі (4), (5) існує стала C , яка не залежить від ε та s , така, що

$$|\lambda_\varepsilon^s - \varepsilon^2 \lambda^s| \leq C \varepsilon^3 (\lambda^s)^{3/2}, \quad \|u_\varepsilon^s - v^s\|_{L^2(G_\varepsilon)} \leq C \varepsilon (\lambda^s)^{1/2},$$

при $\lambda^s \ll \varepsilon^{-2}$ і $0 < \varepsilon \leq \varepsilon_0$, де λ^s та v^s є власним значенням та власною функцією відповідної усередненої задачі, яка буде визначена надалі.

Оцінка цієї теореми виконана для всіх таких λ^s і u_ε^s , що $\lambda^s \leq c \varepsilon^{-2+\sigma}$ із деякою сталою c при $0 < \sigma \leq 2$ та $0 < \varepsilon \leq \varepsilon_0$ (це і означає, що $\lambda^s \ll \varepsilon^{-2}$), але доведення цієї теореми

може бути некоректним для $\lambda^s = c\varepsilon^{-2}$. Така ситуація є природною і пов'язана з наявністю в задачі (4), (5) високочастотного спектра, який буде розглянутий та обґрунтований у наступних дослідженнях.

Доведення теореми 2 для власних значень та власних функцій задачі (4), (5) з не дуже великими номерами ($s \ll \varepsilon^{-2}$) проводиться на основі твердження про заміну інтегралів по $\Omega = [0, 1] \times [0, l]$ на інтеграли по дрібноперіодичній сітці G_ε , аналогу леми Рімана–Лебега та із застосуванням принципів мінімаксу, методу Релея–Рітца, які доведені в [7], та відомої теореми Вішика–Люстерніка [8].

5. Висновки та зауваження. У випадку $l = 1$ можна помітити такий цікавий факт. Для отриманих власних значень λ^s та відповідних власних функцій $v_0^s(x)$ усередненої задачі (7) оберемо $n = m$. Тоді матимемо власне значення $\lambda^s = 4\pi^2 m^2$, а відповідні власні функції обмежимо на сітку, тобто зафіксуємо, наприклад, для функції $e^{i2\pi(mx_1+mx_2)}$ координати $x_2 = \varepsilon/2, 3\varepsilon/2, \dots, 1 - \varepsilon/2$, які відповідають координатам горизонтальних струн, та $x_1 = \varepsilon/2, 3\varepsilon/2, \dots, 1 - \varepsilon/2$, які відповідають координатам вертикальних струн. У результаті ми отримаємо такі власні функції на кожній струні дрібноперіодичної сітки:

$$e^{i\pi t\varepsilon} e^{i2\pi t x_{11}}, e^{i3\pi t\varepsilon} e^{i2\pi t x_{12}}, \dots, e^{-i\pi t\varepsilon} e^{i2\pi t x_{1N}};$$

$$e^{i\pi t\varepsilon} e^{i2\pi t x_{21}}, e^{i3\pi t\varepsilon} e^{i2\pi t x_{22}}, \dots, e^{-i\pi t\varepsilon} e^{i2\pi t x_{2N}}.$$

Оберемо для точного власного значення $\lambda_\varepsilon = 4\pi^2(n - \varepsilon M)^2$, яке описане в теоремі 1, значення $n = 1$ та $M = N - m$, $m = 1, 2, \dots, N - 1$. Тоді $\lambda_\varepsilon = \varepsilon^2 4\pi^2 m^2$, а відповідні власні функції матимуть такий вигляд (із значеннями довільних констант $A = -1$, $C_1 = 0$, $C_2 = 0$ та $C = 0$):

$$u_{1j}^\varepsilon = -e^{-i(2j-1)\pi \frac{M}{N}} e^{i2\pi(Nn-M)x_{1j}} = e^{i(2j-1)\pi t\varepsilon} e^{i2\pi t x_{1j}}, \quad x_{1j} \in [0, 1],$$

$$u_{2j}^\varepsilon = -e^{-i(2j-1)\pi \frac{M}{N}} e^{i2\pi(Nn-M)x_{2j}} = e^{i(2j-1)\pi t\varepsilon} e^{i2\pi t x_{2j}}, \quad x_{2j} \in [0, 1],$$

де $j = 1, 2, \dots, N$. Таким чином, точний розв'язок, який побудований на основі теорії Флоке, збігається з усередненою поверхнею $v^s(x)$, яка розглянута на сітці G_ε .

Аналогічно перевіряється відповідність між усередненою поверхнею $e^{i2\pi(-mx_1+mx_2)}$ та точними власними функціями $(u_{1j}^\varepsilon, u_{2j}^\varepsilon)$ із значеннями довільних констант $A = 0$, $C_1 = -1$, $C_2 = 0$, $C = 0$; між $e^{i2\pi(mx_1-mx_2)}$ та $(u_{1j}^\varepsilon, u_{2j}^\varepsilon)$ із значеннями довільних констант $A = 0$, $C_1 = 0$, $C_2 = -1$, $C = 0$; а також між $e^{i2\pi(-mx_1-mx_2)}$ та $(u_{1j}^\varepsilon, u_{2j}^\varepsilon)$ із значеннями довільних констант $A = 0$, $C_1 = 0$, $C_2 = 0$, $C = -1$.

Отже, нами побудовано асимптотику для власних значень та комплекснозначних власних функцій спектральної задачі на сітці (4), (5), а також наведено теорему, що є обґрунтуванням побудованих асимптотик. Крім того, встановлено відповідність між точними розв'язками задачі на дрібноперіодичній сітці та наближеними розв'язками, які були отримані в результаті побудови асимптотики.

1. Krylova A. S., Sandrakov G. V. Homogenization of spectral problem on small-periodic networks // J. Math. Physics, Analysis, Geometry. – 2012. – 8, No 4. – P. 336–356.
2. Крылова А. С., Сандраков Г. В. Комплексні власні підпростори спектральної задачі на сітці // Журн. обчисл. та прикл. математики. – 2012. – № 3(109). – С. 81–96.
3. Покорный Ю. В., Пенкин О. М., Прядиев В. Л. Дифференциальные уравнения на геометрических графах. – Москва: Физматлит, 2005. – 272 с.

4. Мазья В. Г., Слуцкий А. С. Осреднение дифференциального оператора на мелкой периодической криволинейной сетке // Math. Nachr. – 1987. – **133**. – С. 107–133.
5. Allaire G., Conca C. Bloch wave homogenization and spectral asymptotic analysis // J. Math. Pures et Appl. – 1998. – **77**. – P. 153–208.
6. Сандраков Г. В. Принципы осреднения уравнений с быстроосциллирующими коэффициентами // Мат. сб. – 1989. – **180**, № 12. – С. 1634–1679.
7. Рид М., Саймон Б. Методы современной математической физики: Т. 4. Анализ операторов. – Москва: Мир, 1982. – 428 с.
8. Вишик М. И., Люстерник Л. А. Регулярное вырождение и пограничный слой для линейных дифференциальных уравнений с малым параметром // Успехи мат. наук. – 1957. – **12**, вып. 5. – С. 3–122.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 29.11.2012

А. С. Крылова, Г. В. Сандраков

Асимптотический анализ спектральной задачи на мелкопериодической сетке

Рассмотрены осреднение и асимптотический анализ спектральной задачи на мелкопериодической сетке с периодическими краевыми условиями. Приведена оценка, обосновывающая полученную осредненную асимптотику. Методом теории Флоке построены точные собственные функции и значения задачи на сетке. Установлено соответствие между осредненными асимптотиками и точными собственными функциями и значениями Флоке.

A. S. Krylova, G. V. Sandrakov

Asymptotic analysis of spectral problems on small-periodic networks

The homogenization and the asymptotic analysis of a spectral problem on small-periodic networks with periodic boundary conditions are considered. An estimate that is a justification of the homogenized asymptotics is presented. Explicit eigenfunctions and eigenvalues of the network problem are constructed by methods of Floquet's theory. The equivalence between the homogenized asymptotics and the explicit Floquet's eigenfunctions and eigenvalues is established.

О. А. Почекета

Групоїди еквівалентності узагальнених рівнянь Бюргерса

(Представлено членом-кореспондентом НАН України А. Г. Нікітіним)

За допомогою перетворення Коула–Хопфа встановлено зв'язок між групоїдами еквівалентності класів лінеаризованих узагальнених рівнянь Бюргерса та класів відповідних лінійних рівнянь. Розглянуто групоїди еквівалентності класу узагальнених рівнянь Бюргерса з коефіцієнтом дифузії та його нормалізованих підкласів.

Об'єктом дослідження роботи є узагальнення відомого рівняння Бюргерса

$$u_t + uu_x + u_{xx} = 0, \quad (1)$$

отримані введенням одного або декількох довільних елементів — функцій від незалежних змінних. Знайдено групоїди еквівалентності кількох класів узагальнених рівнянь Бюргерса, зокрема найширшого класу рівнянь, які лінеаризуються до лінійних диференціальних рівнянь. Більшість елементів побудованої ієрархії класів узагальнених рівнянь Бюргерса є нормалізованими, що узгоджується з результатами [1].

Клас диференціальних рівнянь називають *нормалізованим*, якщо його групоїд еквівалентності породжено його групою еквівалентності [1]. *Групоїдом еквівалентності* класу диференціальних рівнянь називають множину допустимих перетворень у цьому класі з операцією композиції перетворень [2, с. 7]. *Допустиме перетворення* — це сукупність початкового рівняння, результуючого рівняння і відображення між ними.

Поняття нормалізованості класу диференціальних рівнянь природне і зручне для застосувань. Ієрархії нормалізованих підкласів виникають у процесі розв'язання задач групової класифікації. Кожне окреме диференціальне рівняння утворює нормалізований клас; будь-який клас усіх можливих рівнянь фіксованого порядку з наперед визначеною кількістю незалежних змінних також є нормалізованим.

Основні властивості нормалізованого класу такі: 1) розв'язання задачі повної групової класифікації для цього класу зводиться до його попередньої групової класифікації; 2) між випадками класифікаційного списку немає ніяких додаткових перетворень еквівалентності. Існують послаблення поняття нормалізованості. Наприклад, слабо нормалізовані класи мають першу з названих властивостей, але можуть втрачати другу; напівнормалізовані — навпаки (строгі визначення див. у [1, 2]). Усі класи в цій роботі нормалізовані у звичайному сенсі, якщо не вказано інше.

Щоб довести нормалізованість класу диференціальних рівнянь, потрібно порівняти його групу еквівалентності з його групоїдом еквівалентності. На практиці клас є нормалізованим, якщо в процесі розв'язання визначальних рівнянь для допустимих перетворень не виникає ніяких класифікуючих умов. Класифікуючою умовою називаємо визначальне рівняння, яке містить одночасно довільні елементи класу й параметри допустимих перетворень і призводить до розгалуження процесу розв'язання визначальних рівнянь.

Нормалізований надклас. Відомо, що t -компонента кожного точкового (і навіть контактного) перетворення між будь-якими двома фіксованими (1+1)-вимірними еволюційними рівняннями залежить тільки від t [3, 4]. Більш того, як доведено в [5, лема 2], будь-яке точкове перетворення між двома рівняннями з класу

$$u_t = F(t, x, u)u_{xx} + G(t, x, u, u_x), \quad (2)$$

де F і G — довільні гладкі функції своїх аргументів, $F \neq 0$, задовольняє умови

$$\tilde{t} = T(t), \quad \tilde{x} = X(t, x), \quad \tilde{u} = U(t, x, u), \quad T_t X_x U_u \neq 0. \quad (3)$$

Клас (2) є нормалізованим [5], причому будь-яке контактне перетворення між рівняннями з нього породжується деяким точковим перетворенням [6], але він занадто широкий для узагальнених рівнянь Бюргерса. Доцільно розглянути дещо вужчий клас рівнянь

$$u_t + F(t, x, u)u_{xx} + H^1(t, x, u)u_x + H^0(t, x, u) = 0, \quad (4)$$

де коефіцієнти F , H^1 і H^0 — довільні гладкі функції своїх аргументів, причому $F \neq 0$. Клас (4) є підкласом класу (2) і надкласом для усіх класів узагальнених рівнянь Бюргерса, що розглядаються у цій роботі. Таким чином, будь-яке перетворення між двома фіксованими рівняннями як з класу (4), так і з кожного його підкласу задовольняє обмеження (3).

Щоб знайти загальний вигляд допустимих перетворень для класу (4), запишемо рівняння з цього класу в тильдованих змінних: $\tilde{u}_{\tilde{t}} + \tilde{F}\tilde{u}_{\tilde{x}\tilde{x}} + \tilde{H}^1\tilde{u}_{\tilde{x}} + \tilde{H}^0 = 0$. У цьому рівнянні замінимо $\tilde{u}_{\tilde{t}}$, $\tilde{u}_{\tilde{x}}$ та $\tilde{u}_{\tilde{x}\tilde{x}}$ їхніми виразами в термінах нетильдованих змінних. Використавши підстановку $u_t = -Fu_{xx} - H^1u_x - H^0$, перейдемо на многовид, визначений початковим рівнянням. Результат розщепимо за u_{xx} та u_x і, розв'язавши визначальні рівняння, маємо

$$\begin{aligned} \tilde{t} &= T(t), & \tilde{x} &= X(t, x), & \tilde{u} &= U(t, x, u) = U^1(t, x)u + U^0(t, x), \\ \tilde{F} &= \frac{X_x^2}{T_t}F, & \tilde{H}^1 &= \frac{1}{T_t} \left(X_x H^1 + X_{xx} F - 2X_x \frac{U_x^1}{U^1} F + X_t \right), \\ \tilde{H}^0 &= U^1 H^0 + \frac{2U_x U_x^1}{T_t U^1} F - \frac{1}{T_t} (U_t + F U_{xx} + H^1 U_x), \end{aligned} \quad (5)$$

де $T = T(t)$, $X = X(t, x)$, $U^1 = U^1(t, x)$ та $U^0 = U^0(t, x)$ — довільні гладкі функції своїх аргументів, причому $T_t X_x U^1 \neq 0$. Ніяких додаткових рівнянь (класифікуючих умов) на довільні елементи при цьому не виникає. Це означає, що всі допустимі перетворення в класі (4) породжуються перетвореннями з відповідної групи еквівалентності. Таким чином, клас (4) нормалізований.

Щоб знайти загальний вигляд допустимих перетворень будь-якого підкласу класу (4), достатньо надати відповідних значень довільним елементам F , H^1 , H^0 , \tilde{F} , \tilde{H}^1 та \tilde{H}^0 .

Лінеаризовані узагальнені рівняння Бюргерса. Розглянемо найширший клас узагальнених рівнянь Бюргерса, які за допомогою перетворення Коула–Хопфа $u = 2v_x/v$ можна лінеаризувати до лінійних рівнянь вигляду

$$v_t + a(t, x)v_{xx} + b(t, x)v_x + c(t, x)v = 0, \quad (6)$$

де коефіцієнти a , b , c пробігають множину гладких функцій від (t, x) , причому $a \neq 0$. Такий клас складається з рівнянь вигляду

$$u_t + au_{xx} + (au + a_x + b)u_x + \frac{1}{2}a_x u^2 + b_x u + f = 0, \quad (7)$$

де $f = 2c_x$. Вищезгадану лінеаризацію неявно представлено в [7, с. 102, вправа 3]. Клас (7) є підкласом класу (4), де довільні елементи визначено як $F = a$, $H^1 = au + a_x + b$ та $H^0 = a_x u^2/2 + b_x u + f$. Підставивши ці та відповідні тильдовані вирази у рівняння (5) і розщепивши результат за u , отримаємо загальний вигляд допустимих перетворень між двома рівняннями з класу (7):

$$\begin{aligned} \tilde{t} &= T(t), & \tilde{x} &= X(t, x), & \tilde{u} &= \frac{1}{X_x}u + U^0(t, x), \\ \tilde{a} &= \frac{X_x^2}{T_t}a, & \tilde{b} &= \frac{1}{T_t}(X_x b + X_{xx}a - X_x^2 U^0 a + X_t), \\ \tilde{f} &= \frac{f}{T_t} - \frac{(X_x U^0 b)_x}{T_t} + \frac{(X_x U^0)^2 - 2(X_x U^0)_x}{2T_t} a_x + \frac{X_x U^0 (X_x U^0)_x - (X_x U^0)_{xx}}{T_t} a - \\ &\quad - \frac{(X_x U^0)_t}{T_t}, \end{aligned} \quad (8)$$

де $T = T(t)$, $X = X(t, x)$ та $U^0 = U^0(t, x)$ — довільні гладкі функції своїх аргументів і $T_t X_x \neq 0$. При цьому не виникло ніяких класифікуючих умов, отже, перетворення (8) утворюють групу еквівалентності класу (7) і цей клас нормалізований.

Підібравши перетворення вигляду (8), довільні елементи класу (7) можна відкалібрувати до простих фіксованих значень. Спочатку покладемо $a = 1$, виконавши перетворення

$$\tilde{t} = t \operatorname{sign} a(t, x), \quad \tilde{x} = \int \frac{dx}{\sqrt{|a(t, x)|}}, \quad \tilde{u} = u.$$

Таким чином, отримаємо клас рівнянь вигляду

$$u_t + u_{xx} + (u + b)u_x + b_x u + f = 0, \quad (9)$$

де $b = b(t, x)$ і $f = f(t, x)$ — довільні гладкі функції. Кожне рівняння (9) пов'язане перетворенням Коула–Хопфа з лінійним рівнянням $v_t + v_{xx} + b v_x + \left(\frac{1}{2} \int f dx\right) v = 0$.

Групоїд еквівалентності класу (9) можна обчислити безпосередньо або за допомогою підстановки $a = \tilde{a} = 1$ у співвідношення (8). Він породжується перетвореннями

$$\begin{aligned} \tilde{t} &= T(t), & \tilde{x} &= \varepsilon(\sqrt{T_t}x + X^0(t)), & \tilde{u} &= \varepsilon\left(\frac{1}{\sqrt{T_t}}u + U^0(t, x)\right), \\ \tilde{b} &= \varepsilon\left(\frac{b}{\sqrt{T_t}} + \frac{T_{tt}}{T_t^{3/2}}x + \frac{X_t^0}{\sqrt{T_t}} - U^0\right), \\ \tilde{f} &= \varepsilon\left(\frac{f}{T_t^{3/2}} - \frac{(U^0 b)_x}{T_t} + \frac{U^0 U_x^0}{\sqrt{T_t}} - \frac{U_t^0}{T_t} - \frac{U_{xx}^0}{T_t} - \frac{T_{tt} U^0}{2T_t^2}\right), \end{aligned} \quad (10)$$

де $T = T(t)$, $X^0 = X^0(t)$ та $U^0 = U^0(t, x)$ — довільні гладкі функції, причому $T_t > 0$, $\varepsilon = \pm 1$. З цих самих перетворень складається і група еквівалентності, тому клас (9) нормалізований. Далі відкалібруємо довільний елемент $b = b(t, x)$ до нуля за допомогою перетворення

$$\tilde{t} = t, \quad \tilde{x} = x, \quad \tilde{u} = u + b, \quad \tilde{f} = f - b_t - b b_x - b_{xx},$$

що призведе до найпростішої форми лінеаризованих узагальнених рівнянь Бюргерса, яка містить лише одну довільну гладку функцію $f = f(t, x)$:

$$u_t + u_{xx} + uu_x + f = 0. \quad (11)$$

Підставивши $b = \tilde{b} = 0$ у співвідношення (10), знайдемо загальний вигляд допустимих перетворень між рівняннями вигляду (11):

$$\begin{aligned} \tilde{t} &= T(t), & \tilde{x} &= \varepsilon(\sqrt{T_t}x + X^0(t)), & \tilde{u} &= \varepsilon\left(\frac{1}{\sqrt{T_t}}u + \frac{T_{tt}}{2T_t^{3/2}}x + \frac{X_t^0}{T_t}\right), \\ \tilde{f} &= \varepsilon\left(\frac{1}{T_t^{3/2}}f + \frac{3T_{tt}^2 - 2T_t T_{ttt}}{4T_t^{7/2}}x + \frac{X_t^0 T_{tt} - X_{tt}^0 T_t}{T_t^3}\right), \end{aligned}$$

де $T(t)$ і $X^0(t)$ — довільні гладкі функції, причому $T_t > 0$ і $\varepsilon = \pm 1$. Клас (11) нормалізований. Кожне рівняння з цього класу пов'язане перетворенням Коула–Хопфа з лінійним рівнянням $v_t + v_{xx} + \left(\frac{1}{2} \int f dx\right)v = 0$.

Покажемо, що цим самим перетворенням Коула–Хопфа пов'язані й елементи групоїдів еквівалентності лінеаризованих та відповідних їм лінійних класів. Групоїд еквівалентності класу лінійних рівнянь (6) породжується перетвореннями

$$\begin{aligned} \tilde{t} &= T(t), & \tilde{x} &= X(t, x), & \tilde{v} &= V^1(t, x)v + V^0(t, x), \\ \tilde{a} &= \frac{X_x^2}{T_t}a, & \tilde{b} &= \frac{1}{T_t}\left(X_x b + X_{xx}a - \frac{2X_x V_x^1}{V^1}a + X_t\right), \\ \tilde{c} &= \frac{1}{T_t}\left(c - \frac{V_x^1}{V^1}b + \frac{2(V_x^1)^2 - V^1 V_{xx}^1}{(V^1)^2}a - \frac{V_t^1}{V^1}\right), \end{aligned} \quad (12)$$

де $T = T(t)$, $X = X(t, x)$, $V^1 = V^1(t, x)$ та $V^0 = V^0(t, x)$ — довільні гладкі функції своїх аргументів, що задовольняють обмеження $T_t X_x V^1 \neq 0$ і класифікуючу умову

$$\left(\frac{V^0}{V^1}\right)_t + a\left(\frac{V^0}{V^1}\right)_{xx} + b\left(\frac{V^0}{V^1}\right)_x + c\frac{V^0}{V^1} = 0$$

(див. [8]). Це означає, що $v = V^0/V^1$ є розв'язком початкового рівняння (6). Група еквівалентності G^\sim класу (6) складається з перетворень вигляду (12) з $V^0 = 0$. Клас (6) не нормалізований, але він напівнормалізований, тому що кожне перетворення вигляду (12) є композицією перетворення літвської симетрії $\bar{v} = v + V^0/V^1$ початкового рівняння і деякого елемента з G^\sim , тобто перетворення вигляду (12) з $V^0 = 0$.

Відповідність між групоїдами (і групами) еквівалентності класів (6) і (7) встановлюється таким чином:

$$\tilde{t} = t, \quad \tilde{x} = x, \quad \tilde{u} = 2\frac{\tilde{v}_x}{\tilde{v}} = \frac{2}{X_x} \frac{V^1 v_x + V_x^1 v + V_x^0}{V^1 v + V^0} = \frac{1}{X_x} \frac{(V^1 u + 2V_x^1)v + 2V_x^0}{V^1 v + V^0}.$$

Перетворення компоненти u записується в термінах (t, x, u) тільки при $V^0 = 0$. У цьому випадку воно має вигляд

$$\tilde{u} = \frac{1}{X_x}u + \frac{2V_x^1}{X_x V^1}, \quad \text{тобто} \quad U^0 = \frac{2V_x^1}{X_x V^1}.$$

Обмеження на V^0 пов'язане із загальним виглядом перетворень з групи еквівалентності класу (6). Допустимі перетворення з $V^0 \neq 0$ у класі (6) не мають відповідників у групі еквівалентності класу (7). Таким чином, напівнормалізованість класу (6) лінійних рівнянь індукує нормалізованість класу (7) лінеаризованих рівнянь.

Узагальнені рівняння Бюргера з довільним коефіцієнтом дифузії. Поклавши в (4) $F = f(t, x)$, $H^1 = u$ та $H^0 = 0$, отримаємо клас узагальнених рівнянь Бюргера з довільним ненульовим гладким коефіцієнтом $f = f(t, x)$ при u_{xx} :

$$u_t + uu_x + f(t, x)u_{xx} = 0. \quad (13)$$

Клас (13) розглянуто, наприклад, у [9, 10]. Зауважимо, що [9] — перша публікація, у якій вичерпно досліджено всі допустимі перетворення для певного класу диференціальних рівнянь. Група еквівалентності класу (13) скінченновимірна і складається з перетворень

$$\begin{aligned} \tilde{t} &= \frac{\alpha t + \beta}{\gamma t + \delta}, & \tilde{x} &= \frac{\kappa x + \mu_1 t + \mu_0}{\gamma t + \delta}, \\ \tilde{u} &= \frac{\kappa(\gamma t + \delta)u - \kappa\gamma x + \mu_1\delta - \mu_0\gamma}{\alpha\delta - \beta\gamma}, & \tilde{f} &= \frac{\kappa^2}{\alpha\delta - \beta\gamma} f, \end{aligned} \quad (14)$$

де набір сталих $(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \kappa, \mu_0, \mu_1)$ визначений з точністю до ненульового множника, причому $\alpha\delta - \beta\gamma \neq 0$ і $\kappa \neq 0$. Вигляд цих перетворень можна вивести безпосередньо або за допомогою підстановки $F = f$, $\tilde{F} = \tilde{f}$, $H^1 = u$, $\tilde{H}^1 = \tilde{u}$ та $H^0 = \tilde{H}^0 = 0$ у співвідношення (5). Оскільки всі перетворення між будь-якими двома фіксованими рівняннями з (13) вичерпуються перетвореннями вигляду (14), клас (13) нормалізований.

Клас рівнянь вигляду

$$u_t + uu_x + (f(t, x)u_x)_x = 0, \quad (15)$$

де f пробігає множину ненульових гладких функцій від (t, x) , допускає перетворення

$$\tilde{t} = T(t), \quad \tilde{x} = \varkappa\sqrt{|T_t|}x + X^0(t), \quad \tilde{u} = \varkappa\frac{\sqrt{|T_t|}}{T_t}u + \varkappa\frac{T_{tt}\sqrt{|T_t|}}{2T_t^2}x + \frac{X^0}{T_t}, \quad \tilde{f} = \varkappa^2 f, \quad (16)$$

де \varkappa — довільна ненульова стала, а гладкі функції T та X^0 від t задовольняють рівняння

$$\varkappa\sqrt{|T_t|}T_{tt}f_x + 2T_tX_{tt} - 2T_{tt}X_t = 0. \quad (17)$$

На відміну від усіх попередніх класів, клас (15) не є нормалізованим. У той же час його підклас, виокремлений нерівністю $f_{xxx} \neq 0$, нормалізований. У цьому випадку рівняння (17), розщеплене за f_x , призводить до обмежень $X_{tx} = 0$ і $T_{tt} = 0$, і групі еквівалентності такого підкласу породжується перетвореннями

$$\tilde{t} = c_1^2 t + c_0, \quad \tilde{x} = \varkappa c_1 x + c_2 t + c_3, \quad \tilde{u} = \frac{\varkappa c_1 u + c_2 t + c_3}{c_1^2}, \quad \tilde{f} = \varkappa^2 f,$$

де c_0, c_1, c_2, c_3 та \varkappa — довільні сталі, причому $\varkappa c_1 \neq 0$. Вказані перетворення утворюють і групу еквівалентності цього підкласу.

Підклас класу (15), визначений обмеженням $f_{xxx} = 0$, тобто $f = f^2(t)x^2 + f^1(t)x + f^0(t)$, має ширший групоїд еквівалентності: всі допустимі перетворення в цьому підкласі мають вигляд (16), де функції $T = T(t)$ та $X^0 = X^0(t)$ задовольняють систему

$$4T_t T_{tt} f^2 + 2T_t T_{ttt} - 3T_{tt}^2 = 0, \quad \frac{\varkappa}{2} \sqrt{|T_t|} T_{tt} f^1 + T_t X_{tt}^0 - T_{tt} X_t^0 = 0,$$

де \varkappa — довільна ненульова стала. Хоча загальний розв'язок цієї системи параметризований довільними елементами f^1 і f^2 нелокально, тобто

$$T = \pm \int \left(C_2 \int e^{-2 \int f^2 dt} dt + C_1 \right)^{-2} dt + C_0,$$

$$X^0 = -\frac{\varkappa}{2} \int T_t \int \frac{\sqrt{|T_t|} T_{tt}}{T_t^2} f^1 dt dt + C_3 T + C_4,$$

де C_0, \dots, C_4 — довільні сталі, його структура однакова для всіх значень параметрів. Іншими словами, підклас, виділений з класу (15) обмеженням $f_{xxx} = 0$, має нетривіальну узагальнену розширену групу еквівалентності і нормалізований відносно цієї групи. Означення та приклади узагальнених розширених груп еквівалентності див., наприклад, у [1,5,11–13].

Клас рівнянь $u_t + uu_x + f(t)u_{xx} = 0$, який відрізняється від класів (13) і (15) тільки аргументами функції f і є перетином цих класів, нормалізований відносно групи еквівалентності (14) усього класу (13). Груповий аналіз цього класу проводився в [14, 15].

Таким чином, у роботі розглянуто групоїди еквівалентності ієрархії нормалізованих класів узагальнених рівнянь Бюргерса. Завдяки властивості нормалізованості групова класифікація для цих класів полегшується і може бути проведена з використанням алгебраїчного методу. Досить неочікуваним результатом виявилось існування кількох прикладів нормалізованих класів, групи еквівалентності яких є скінченновимірними.

Щодо зв'язку між класами лінеаризованих узагальнених рівнянь Бюргерса (7) і лінійних рівнянь (6), як і їхніх підкласів, через перетворення Коула–Хопфа, важливо підкреслити, що з огляду на принцип суперпозиції, який справедливий для розв'язків лінійних рівнянь, клас (6) має ширшу множину допустимих перетворень, ніж клас (7). Перетворення, пов'язані з лінійною суперпозицією, залежать від довільних елементів відповідного початкового рівняння. Цей факт порушує властивість нормалізованості класу (6), проте цей клас напівнормалізований. У той же час для лінеаризованих рівнянь не існує локальних перетворень, пов'язаних з лінійною суперпозицією, тому клас (7) нормалізований.

Автор висловлює подяку Р. О. Поповичу за консультації та допомогу в проведенні дослідження.

1. Popovych R. O., Kunzinger M., Eshraghi H. Admissible transformations and normalized classes of nonlinear Schrödinger equations // Acta Appl. Math. – 2010. – **109**, No. 2. – P. 315–359.
2. Popovych R. O., Bihlo A. Symmetry preserving parameterization schemes // J. Math. Phys. – 2012. – **53**. – 073102, 36 p.
3. Kingston J. G., Sophocleous C. On form-preserving point transformations of partial differential equations // J. Phys. A: Math. Gen. – 1998. – **31**, No 6. – P. 1597–1619.
4. Магадеев Б. А. О групповой классификации нелинейных эволюционных уравнений // Алгебра и анализ. – 1993. – **5**, № 2. – С. 141–156.
5. Ivanova N. M., Popovych R. O., Sophocleous C. Group analysis of variable coefficient diffusion-convection equations. I. Enhanced group classification // Lobachevskii J. Math. – 2010. – **31**, No 2. – P. 100–122.

6. *Popovych R. O., Samoilenko A. M.* Local conservation laws of second-order evolution equations // J. Phys. A: Math. Theor. – 2008. – **41**, No 36. – 362002. – 11 p.
7. *Forsyth A. R.* The theory of differential equations. Vol. 6. Theory of differential equations. Pt. 4. Partial differential equations. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1906. – 304 p.
8. *Popovych R. O., Kunzinger M., Ivanova N. M.* Conservation laws and potential symmetries of linear parabolic equations // Acta Appl. Math. – 2008. – **100**, No 2. – P. 113–185.
9. *Kingston J. G., Sophocleous C.* On point transformations of a generalised Burgers equation // Phys. Lett. A. – 1991. – **155**, No 1. – P. 15–19.
10. *Pocheketa O. A., Popovych R. O.* Reduction operators and exact solutions of generalized Burgers equations // Phys. Lett. A. – 2012. – **376**, No 45. – P. 2847–2850.
11. *Vaneeva O. O., Johnpillai A. G., Popovych R. O., Sophocleous C.* Enhanced group analysis and conservation laws of variable coefficient reaction-diffusion equations with power nonlinearities // J. Math. Anal. Appl. – 2007. – **330**, No 2. – P. 1363–1386.
12. *Vaneeva O. O., Popovych R. O., Sophocleous C.* Enhanced group analysis and exact solutions of variable coefficient semilinear diffusion equations with a power source // Acta Appl. Math. – 2009. – **106**, No 1. – P. 1–46.
13. *Vaneeva O. O., Popovych R. O., Sophocleous C.* Extended group analysis of variable coefficient reaction-diffusion equations with exponential nonlinearities // J. Math. Anal. Appl. – 2012. – **396**, No 1. – P. 225–242.
14. *Doyle J., Englefield M. J.* Similarity solutions of a generalized Burgers equation // IMA J. Appl. Math. – 1990. – **44**, No 2. – P. 145–153.
15. *Wafo Soh C.* Symmetry reductions and new exact invariant solutions of the generalized Burgers equation arising in nonlinear acoustics // Int. J. Engrg. Sci. – 2004. – **42**, No 11–12. – P. 1169–1191.

Институт математики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 29.11.2012

А. А. Почекета

Группоиды эквивалентности обобщенных уравнений Бюргера

С помощью преобразования Коула–Хопфа установлена связь между группоидами эквивалентности классов линеаризованных обобщенных уравнений Бюргера и классов соответствующих линейных уравнений. Рассмотрены группоиды эквивалентности класса обобщенных уравнений Бюргера с коэффициентом диффузии и его нормализованных подклассов.

О. А. Pocheketa

Equivalence groupoids of generalized Burgers equations

A relationship between equivalence groupoids of classes of linearized generalized Burgers equations with those of classes of associated linear equations is established by means of the Hopf–Cole transformation. The equivalence groupoid of a class of generalized Burgers equations with a diffusion coefficient and those of its normalized subclasses are considered.

Р. М. Тригуб

Точный порядок приближения периодических функций полиномами Бернштейна–Стечкина

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. П. Моторным)

Найден точный порядок приближения произвольных периодических функций тригонометрическими полиномами Бернштейна–Стечкина. Для этого пришлось ввести специальный модуль гладкости.

С. Б. Стечкин [1] доказал следующее общее неравенство: при любом $s \in \mathbb{N}$ для любой непрерывной 2π -периодической функции f существует последовательность тригонометрических полиномов $\tau_{s,n}(f)$ порядка не выше n такая, что

$$\|f - \tau_{s,n}\| \leq \gamma(s)\omega_s\left(f, \frac{\pi}{n}\right). \quad (1)$$

Здесь и ниже норма в $C[-\pi, \pi]$, а модуль гладкости порядка s и шага $h > 0$ по определению равен

$$\omega_s(f, h) = \sup_{0 < \delta \leq h} \|\Delta_\delta^s f(\cdot)\|, \quad \Delta_\delta^1 f(x) = f(x) - f(x + \delta).$$

Через $\gamma(\dots)$ с разными индексами будем обозначать некоторые положительные константы, зависящие лишь от величин, стоящих в скобках.

Ранее такую прямую теорему при $s = 1$ доказал Д. Джексон, а при $s = 2$ — А. Зигмунд в случае $\omega_2(f, h) = O(h)$ и Н. И. Ахиезер в общем случае (см., например, [2]).

Для доказательства (1) при $s \geq 3$ использовались полиномы, построенные С. Н. Бернштейном в доказательстве такого же неравенства при $\omega_s(f, h) = O(h^\alpha)$, $\alpha > 0$ [3].

Автором уже довольно давно указаны полиномы $\tilde{\tau}_{s,n}(f)$ со свойством

$$\|f - \tilde{\tau}_{s,n}(f)\| \asymp \omega_s\left(f, \frac{\pi}{n}\right)$$

(двойное неравенство с положительными константами, зависящими лишь от s). Более того, найдены точные порядки приближения индивидуальных функций классическими методами суммирования рядов Фурье. При этом пришлось вводить специальные модули гладкости и К-функционалы (особенно, в многомерном случае) (см. [4]). Такие результаты в настоящее время называют “strong converse theorems” (см., например, [5] и библиогр. там же).

Здесь укажем точный порядок приближения полиномами Бернштейна–Стечкина. Тем самым получим ответ на один из вопросов, поставленных В. И. Ивановым на международной конференции в Москве (2010) (см. [6], видео доклада).

Эти полиномы имеют вид (D_n — ядро Дирихле)

$$\tau_{s,rn}(f) = \tau_{s,rn}(f, x) = \gamma_0 \int_{-\pi}^{\pi} [f(x) - \Delta_t^s f(x)] D_n^r(t) dt = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \phi_n\left(\frac{|k|}{2n+1}\right) \hat{f}_k e^{ikx},$$

$$\widehat{f}_k = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(u) e^{-iku} du$$

($\gamma_0 = \gamma_0(r, n)$ определяется из условия: при $f_0 \equiv 1$ и $\tau_{s, rn}(f_0) \equiv 1$).

В отличие от классических полиномов $\phi_n(x) = 1$ не только при $x = 0$. Поэтому такой же оценки приближения снизу, как в (1) сверху, быть не может.

Введем усреднения специальных разностных операторов, связанных с данной точкой $t \in \mathbb{R}$.

При $t = 0$ и $r \in \mathbb{N}$

$$\widetilde{\Delta}_{h,0}^r f(x) = \int_0^1 \Delta_{hu}^r f(x) du.$$

В этом случае еще

$$\|\widetilde{\Delta}_{h,0}^r f(\cdot)\| \asymp \omega_r(f, h)$$

(двойное неравенство с положительными константами, зависящими лишь от r) (см. [4, с. 363]).

А при $t \neq 2m\pi$, $m \in \mathbb{Z}$, положим

$$\widetilde{\Delta}_{h,t}^1(f, x) = \int_0^1 [\Delta_{hu}^1 f(x) - \lambda \Delta_{hu}^2 f(x)] du \sim \sum_{k \in \mathbb{Z}} \psi^t(kh) \widehat{f}_k e^{ikx},$$

где

$$\lambda = \lambda(t) = \frac{2(it + 1 - e^{it})}{2it + 3 - 4e^{it} + e^{2it}}$$

(вещественная часть знаменателя $2(1 - \cos t)^2 > 0$), а

$$\psi^t(x) = 1 - \lambda + (2\lambda - 1) \frac{e^{ix} - 1}{ix} - \lambda \frac{e^{2ix} - 1}{2ix}, \quad \psi^t(0) = \psi^t(t) = 0.$$

Теорема 1. Пусть $r \geq 6$, $2 \leq s \leq r - 2$ и $s_1 = 2[(s + 1)/2]$. Существует число $\gamma_0(r)$ такое, что при $n \geq \gamma_0(r)$ и $h_n = 2\pi/(r(2n + 1))$

$$\|f - \tau_{s, rn}(f)\| \asymp \|\widetilde{\Delta}_{h_n,0}^{s_1-2p} \prod_1^p \widetilde{\Delta}_{h_n, x_{j,n}} \widetilde{\Delta}_{h_n, -x_{j,n}} f(\cdot)\|,$$

где $\{x_{j,n}\}_1^p$ — положительные корни уравнения $\phi_n(x) = 1$. (Здесь указано двойное неравенство с константами, не зависящими от f и n .)

Приведем эскиз доказательства.

Лемма 1. При $r \geq 6$, $2 \leq s \leq r - 2$, $n \in \mathbb{N}$ и $x \in \mathbb{R}$

$$|\phi(x) - \phi_n(x)| + \frac{1}{n} |\phi'(x) - \phi'_n(x)| \leq \frac{\gamma_1(r)}{n^2},$$

где

$$1 - \phi(x) = \gamma_2(s, r) \sum_{\nu=0}^s (-1)^{\nu+1} \binom{s}{\nu} B(\nu x),$$

а B — базисный сплайн Шенберга с узлами в целых точках при четном r и в полуцелых при нечетном r , степени $r - 1$, минимального дефекта и с носителем $[-r/2, r/2]$.

Далее у производных B -сплайна определено число нулей и их расположение, а из информации о нулях уравнения $\phi(x) = 1$ получена информация о нулях уравнения $\phi_n(x) = 1$.

Лемма 2. Уравнение $\phi_n(x) = 1$ имеет в нуле корень кратности s_1 , а число p различных положительных корней при $n \geq \gamma_0(r)$ постоянное, не более $[s/2]$ и все эти корни простые.

Лемма 3. Функция ψ^t имеет при $0 < |t| \leq \pi$ только два нуля $x = 0$ и $x = t$ и оба нуля — простые.

Доказательство проводится методом мультипликаторов (см. [4, гл. 6, 7]).

Нужно убедиться, что

$$g_n(x) = \frac{1 - \phi_n(x)}{(\psi^0(x))^{s_1 - 2p} \prod_{j=1}^p \psi^{x_{j,n}}(x) \psi^{-x_{j,n}}(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixy} d\mu_n(y)$$

и полная вариация комплекснозначной борелевской меры μ_n ограничена по n . Это для оценки приближения сверху. А для оценки приближения снизу нужно проверить, что и $1/g_n$ обладает таким же свойством.

Для представления двух функций в виде преобразования Фурье меры используются приведенные леммы 1–3 и одна теорема Берлинга (более общую теорему см. в [4, 6.4.2]).

Отметим еще, что из двойного неравенства в теореме для нормы $C[\pi, \pi]$ следует такое же неравенство (с теми же константами) и для нормы $L_p[\pi, \pi]$, $1 \leq p < \infty$ (см. [4]). Из оценки в теореме приближения сверху следует усиление теоремы Джексона–Стечкина (см. также [7]). А по поводу представления функций в виде преобразования Фурье меры недавно вышла обзорная статья [8].

1. Стечкин С. Б. О порядке наилучших приближений непрерывных функций // Изв. АН СССР. Сер. мат. — 1951. — 15, № 3. — С. 219–242.
2. Тиман А. Ф. Теория приближения функций действительного переменного. — Москва: Физматгиз, 1960. — С. 624.
3. Бернштейн С. Н. О свойствах однородных функциональных классов // Докл. АН СССР. — 1947. — 57. — С. 111–114. (См. также: Собрание сочинений / С. Н. Берштейн. — Москва, 1954. — Т. 2. — С. 422).
4. Trigub R. M., Belinsky E. S. Fourier analysis and approximation of functions. — Dordrecht: Kluwer, 2004. — 585 p.
5. Draganov B. R. Exact estimates of the rate of approximation of convolution operators // J. Appr. Theory. — 2010. — 162. — P. 952–979.
6. Иванов В. И. О работах С. Б. Стечкина по теории приближения функций // Междунар. конф. “Теория приближений”, посвященная 90-летию со дня рождения С. Б. Стечкина. — Москва, 23–26 авг., 2010 г. — [www/mathnet.ru/php/presentation.phtml?option_lang=rus&presentid=449](http://www.mathnet.ru/php/presentation.phtml?option_lang=rus&presentid=449).
7. Коломойцев Ю. С., Тригуб Р. М. Об одном неклассическом методе приближения периодических функций тригонометрическими полиномами // Укр. мат. вісн. — 2012. — 9, № 3. — С. 356–374.
8. Lifyand E., Samko S., Trigub R. The Wiener algebra of absolutely convergent Fourier integrals: an overview // Anal. Math. Phys. — 2012. — 2. — P. 1–68.

Р. М. Тригуб

Точний порядок наближення довільних періодичних функцій тригонометричними поліномами Бернштейна–Стечкіна

Знайдено точний порядок наближення довільних періодичних функцій тригонометричними поліномами Бернштейна–Стечкіна. Для цього підійшов лише спеціальний модуль гладкості.

R. M. Trigub

Exact order of approximation of arbitrary periodic functions by Bernstein–Stechkin trigonometric polynomials

The exact order of approximation of arbitrary periodic functions by Bernstein–Stechkin trigonometric polynomials is found. In order to do this, it was necessary to introduce a special module of smoothness.

Е. В. Степанова, А. Е. Шишков

Сильная и ослабленная локализация решений квазилинейных параболических уравнений

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. Я. Гутлянским)

Изучена задача Коши–Дирихле для широкого класса квазилинейных параболических уравнений: $u_t - \Delta u + g(t)|u|^{q-1}u = 0$, $0 < q < 1$, где $g(t)$ — непрерывный положительный при $t > 0$ абсорбционный потенциал, который вырождается при $t = 0$: $g(0) = 0$. Найдены точные достаточные условия для сильной локализации решений (т. е. непрерывность распространения носителя вблизи $t = 0$). Эти условия сформулированы в виде подчиненности граничного режима абсорбционному потенциалу. Для произвольного граничного режима (без каких-либо условий подчиненности) установлена ослабленная локализация решений. Доказано, что при некоторых ограничениях на характер вырождения потенциалов эффект строгой локализации имеет место при произвольных граничных режимах (в том числе и не удовлетворяющих никаким условиям подчиненности).

1. Постановка задачи. Пусть $Q_T = (0, T) \times \Omega$, $0 < T < \infty$, $\Omega \subset \{x \in \mathbb{R}^n : |x| > 1\}$ — ограниченная область в \mathbb{R}^n , $n \geq 1$ с C^1 -границей $\partial\Omega = \partial_0\Omega \cup \partial_1\Omega$, где

$$\partial_0\Omega = \{x \in \mathbb{R}^n : |x| = 1\}, \quad \partial_1\Omega \subset \{x \in \mathbb{R}^n : |x| > l\}, \quad l = \text{const} > 1. \quad (1)$$

Основной целью этого сообщения является изучение поведения произвольного слабого (энергетического) решения следующей начально-граничной задачи:

$$u_t - \sum_{i=1}^n (a_i(t, x, u, \nabla_x u))_{x_i} + g(t, x)|u|^{q-1}u = 0 \quad \text{в} \quad Q_T, \quad 0 < q < 1; \quad (2)$$

$$u(t, x) = f(t, x) \quad \text{на} \quad (0, T) \times \partial_0\Omega, \quad u(t, x) = 0 \quad \text{на} \quad (0, T) \times \partial_1\Omega; \quad (3)$$

$$u(0, x) = 0 \quad \forall x \in \Omega. \quad (4)$$

Здесь непрерывные по совокупности аргументов функции $a_i(t, x, s, \xi)$ ($i = 1, \dots, n$) при всех $(t, x, s, \xi) \in (0, T) \times \Omega \times \mathbb{R}^1 \times \mathbb{R}^n$ удовлетворяют следующим условиям:

$$|a_i(t, x, s, \xi)| \leq d_1|\xi|, \quad d_1 = \text{const} < \infty, \quad (5)$$

также условию монотонности:

$$\sum_{i=1}^n (a_i(t, x, s, \xi) - a_i(t, x, s, \eta))(\xi_i - \eta_i) \geq d_0|\xi - \eta|^2, \quad d_0 = \text{const} > 0, \quad (6)$$

а непрерывная неотрицательная функция $g(t, x)$ вырождается при $t = 0$, т. е.

$$g(t, x) > 0 \quad \forall (t, x) \in (0, T] \times \bar{\Omega}; \quad g(0, x) = 0 \quad \forall x \in \bar{\Omega}. \quad (7)$$

Для произвольного множества $\Gamma \subset \partial\Omega$ через $H^1(\Omega, \Gamma) := W_2^1(\Omega, \Gamma)$ обозначаем, как обычно, замыкание в норме соболевского пространства $W_2^1(\Omega)$ множества функций из $C^\infty(\Omega)$, обращающихся в нуль в окрестности Γ , а через $\langle \cdot, \cdot \rangle$ — операцию спаривания элементов пространств $H^1(\Omega, \Gamma)$ и $(H^1(\Omega, \Gamma))^*$. Без ограничения общности будем полагать, что функция $f(t, x)$ из граничного условия (3) определена на всей цилиндрической области $(0, T) \times \Omega$, причем

$$f(t, \cdot) \in L_2(0, T; H^1(\Omega, \partial_1\Omega)) \cap H^1(0, T; L_2(\Omega)). \quad (8)$$

Определение 1. Следуя [1], энергетическим (слабым) решением задачи (1)–(4) называем функцию

$$u(t, \cdot) \in f(t, \cdot) + L_2(0, T; H^1(\Omega, \partial\Omega)) \quad (9)$$

такую, что

$$u_t(t, \cdot) \in L_2(0, T; (H^1(\Omega, \partial\Omega))^*), \quad (10)$$

справедливо интегральное тождество

$$\int_{(0, T)} \langle u_t, \xi \rangle dt + \int_{(0, T) \times \Omega} \sum_{i=1}^n a_i(t, x, u, \nabla_x u) \xi_{x_i} dx dt + \int_{(0, T) \times \Omega} g(t, x) |u|^{q-1} u \xi dx dt = 0 \quad (11)$$

$\forall \xi \in L_2(0, T; H^1(\Omega, \partial\Omega))$ и выполняется начальное условие (4).

Существование энергетического (слабого) решения задачи (1)–(7) при естественных предположениях на режим $f(t)$ следует из результатов [1].

2. Исторические сведения и метод исследования задачи. Хорошо известно, что любое энергетическое решение задачи (1)–(4) в случае невырождения абсорбционного потенциала $g(t, x)$, т. е. при условии

$$g(t, x) \geq c_0 > 0 \quad \forall (t, x) \in (0, T] \times \bar{\Omega}, \quad (12)$$

обладает свойством конечности скорости распространения носителя:

$$\zeta(t) := \sup\{|x| : x \in \text{supp } u(t, \cdot)\} < 1 + c(t), \quad \text{где } c(t) \rightarrow 0 \text{ при } t \rightarrow 0. \quad (13)$$

Отсюда, в частности, следует локализованность носителя решения (см., например, [2, 3] и приведенную там библиогр.):

$$\zeta(t) := \sup\{|x| : x \in \text{supp } u(t, \cdot)\} < c_1 = c_1(T_1) < l \quad \forall t: 0 \leq t < T_1 = T_1(l) \leq T. \quad (14)$$

Эффект локализации носителей решений различных классов квазилинейных и полулинейных параболических уравнений изучался во многих работах (см., например, [2, 4], где можно найти дальнейшие ссылки). А. С. Калашников [5] был первым, кто изучил локализационные свойства решения первой начально-граничной задачи в случае одномерного полулинейного уравнения теплопроводности. А именно, он рассмотрел задачу (1)–(7) в области $(1, +\infty) \times [1, +\infty)$ при $n = 1$, $a_i(t, x, s, \xi) = \xi$, $\xi \in \mathbb{R}^1$, с вырождающимся абсорбционным

потенциалом $g(t, x) = g_0(t) \in C^1([1, +\infty)) \cap L_\infty([1, +\infty))$, $g_0(0) = 0$, $g_0(t) > 0 \forall t > 0$ и граничным режимом $u(t, 1) = f(t) \in C^1([1, +\infty)) \cap L_\infty([1, +\infty))$. При выполнении следующего условия подчиненности граничного режима абсорбционному потенциалу:

$$g_0(t)^{-1} \cdot f(t) \rightarrow 0, \quad \text{когда} \quad t \rightarrow 0, \quad (15)$$

А. С. Калашников доказал, что решение обладает свойством ослабленной локализации для значений t , отделенных от нуля, а именно

$$\sup\{\zeta(t) : 0 < \delta \leq t < T\} < c_1 = c_1(\delta) < \infty \quad \forall \delta > 0. \quad (16)$$

С другой стороны, следуя гипотезе Г. И. Баренблатта о возможности начального скачка свободной границы $\zeta(t)$ в нестационарных краевых задачах, А. С. Калашников доказал свойство

$$\inf\{\zeta(t) : 0 < t < t_*\} \geq c_2 = c_2(t_*) > 0 \quad (17)$$

для класса достаточно быстро убывающих при $t \rightarrow 0$ потенциалов $g_0(t)$. В частности, скачок (17) имеет место в случае следующего потенциала и граничного режима:

$$g_0(t) = t^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{t^2}\right), \quad f_0(t) = t \exp\left(-\frac{1}{t^2}\right). \quad (18)$$

Подчеркнем, что анализ А. С. Калашникова в его работе [5] касается только случая сильно вырождающихся граничных режимов $f(t)$ (см. условие (15)). Наш метод исследования позволяет изучать эволюцию носителей решений задачи (1)–(4) с произвольными граничными режимами $f(t, x)$ (как сильно или слабо, так и вообще невырождающимися при $t \rightarrow 0$) и вырождающимся при $t = 0$ потенциалом $g(t, x)$. Отметим также, что имеющиеся в [5] результаты получены барьерной техникой, которая в принципе не применима к уравнениям, не допускающим соответствующих теорем сравнения. Авторами этой работы предлагается новый, не опирающийся на барьерную технику, подход к изучению качественных свойств энергетических решений широкого класса квазилинейных параболических уравнений с вырождающимся абсорбционным потенциалом. Метод исследования основан на получении подходящих локальных интегральных априорных оценок решений в окрестности начальной плоскости $t = 0$ и связан с комбинацией идей и построений из метода локальных энергетических оценок (см. [3, 6]), априорных оценок типа принципа Сен-Венана (см. [7]). Подходящие версии этого метода при изучении различных других качественных свойств обобщенных решений квазилинейных и полулинейных параболических уравнений с вырождающимся абсорбционным потенциалом использовались ранее в [8–12].

3. Формулировка результатов. Введем функцию $F(t)$, которая будет моделировать граничный режим $f(t, x)$ из (3) и фигурировать во всех наших дальнейших формулировках:

$$F(t) := \sup_{0 \leq s \leq t} \int_{\Omega} f(s, x)^2 dx + \int_0^t \int_{\Omega} (|\nabla_x f|^2 + g(t, x)|f(t, x)|^{q+1}) dx dt + \\ + \int_0^t \int_{\Omega} |f_t(t, x)|^2 dx dt. \quad (19)$$

Через $\zeta(t)$ будем, как и выше, обозначать определяемый в (14) радиус компактификации носителя рассматриваемого энергетического (слабого) решения задачи (1)–(4).

Замечание 1. В этой работе через D_1 , c и c_i ($i = 1, 2, \dots$) мы обозначаем различные положительные постоянные, которые зависят лишь от известных параметров задачи (1)–(4) n , q , d_0 , d_1 , l .

Теорема 1 (о сильной локализации). Пусть абсорбционный потенциал $g(t, x)$ из (2) обладает неотрицательной монотонной минорантой:

$$g(t, x) \geq g_0(t) > 0 \quad \forall t > 0, \quad g_0(0) = 0. \quad (20)$$

Пусть функция $F(\cdot)$ из (19), моделирующая граничный режим, удовлетворяет следующему условию подчиненности миноранте g_0 : для произвольного $t : 0 < t \leq T$ существует $S = S(t) > 0$ такая, что

$$F(t)^{\frac{(1-\psi)(1-q)}{2}} < S^2 \left(\int_{\tau}^t g_0(t)^{1-\theta} dt \right)^2 + D_1 \int_0^{\tau} g_0(t)^{2(1-\theta)} dt \quad \forall \tau \in (0, t), \quad (21)$$

причем

$$tS(t) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad t \rightarrow 0, \quad (22)$$

где l из (1) и

$$0 < \theta := \frac{(q+1) + n(1-q)}{2(q+1) + n(1-q)} < 1, \quad 0 < \psi := \frac{n(1-q)}{2(q+1) + n(1-q)} < \theta < 1. \quad (23)$$

Тогда рассматриваемое энергетическое решение $u(t, x)$ задачи (1)–(4) обладает свойством сильной локализации и справедлива следующая оценка сверху:

$$\zeta(t) \leq 1 + ctS(t) \quad \forall t: 0 < t \leq T. \quad (24)$$

Приведем теперь несколько простых достаточных условий выполнения (21), (22).

Следствие 1. Пусть абсорбционный потенциал g из (2) удовлетворяет условию (20), а функция $F(\cdot)$ из (19) удовлетворяет соотношению

$$F(t)^{\frac{(1-\psi)(1-q)}{2}} < \frac{D_1}{2t} \left(\int_0^t g_0(\tau)^{1-\theta} d\tau \right)^2 \quad \forall t: 0 < t \leq T_1 = \frac{l-1}{cS(T_1)}, \quad (25)$$

где D_1 , l , S и ψ из теоремы 1. Тогда имеет место сильная локализация и справедлива следующая оценка сверху:

$$\zeta(t) \leq 1 + c\sqrt{D_1 t} \quad \forall t: t \leq T_1. \quad (26)$$

Следствие 2 (случай “умеренно” вырождающихся потенциалов). Пусть миноранта g_0 из (20) обладает дополнительным свойством:

$$g_0(t) \geq g_{0,\beta}(t) := \exp\left(-\frac{\omega_0}{t^\beta}\right) \quad \forall t: 0 < t \leq T_1 = \frac{l-1}{cS(T_1)}, \quad (27)$$

$$\omega_0 = \text{const} > 0, \quad \beta \in (0, 1),$$

а функция $F(\cdot)$ из (19) удовлетворяет соотношению

$$F(t)^{\frac{(1-\psi)(1-q)}{2}} < \frac{D_2}{2t^{1+\beta}} \left(\int_0^t g_{0,\beta}^{1-\theta}(\tau) d\tau \right)^2 \quad \forall t: 0 < t \leq T_1, \quad (28)$$

где l, S, ψ, θ из теоремы 1 и $0 < D_2 = D_2(n, q, d_0, d_1, l, \beta, \omega_0) = \text{const} < \infty$. Тогда имеет место сильная локализация и справедлива следующая оценка сверху:

$$\zeta(t) \leq 1 + c\sqrt{D_2 t^{1-\beta}} \quad \forall t: t \leq T_1. \quad (29)$$

Следствие 3 (случай “сильно” вырождающихся потенциалов). Пусть миноранта g_0 из (20) обладает дополнительным свойством:

$$g_0(t) \geq g_{0,\beta}(t) := \exp\left(-\frac{\omega_0}{t^\beta}\right) \quad \forall t: 0 < t \leq T_1 = \frac{l-1}{cS(T_1)}, \quad (30)$$

$$\omega_0 = \text{const} > 0, \quad \beta \geq 1.$$

Функция $F(\cdot)$ из (19) удовлетворяет неравенству

$$F(t)^{\frac{(1-\psi)(1-q)}{2}} < \frac{\mu^2(t)}{t^2} \left(\int_0^t g_{0,\beta}^{1-\theta}(\tau) d\tau \right)^2 \quad \forall t: 0 < t \leq T_1, \quad (31)$$

где l, S, ψ, θ из теоремы 1 и $\mu(\tau) > 0: \mu(\tau) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow 0$. Тогда имеет место сильная локализация и справедлива следующая оценка сверху:

$$\zeta(t) \leq 1 + c\mu(t) \quad \forall t: t \leq T_1. \quad (32)$$

Теорема 2 (об ослабленной локализации при произвольном граничном режиме). Пусть абсорбиционный потенциал g удовлетворяет условию (7). Тогда для произвольного энергетического решения $u(t, x)$ задачи (1)–(4) имеет место свойство ослабленной локализации, т. е. существует функция $\zeta_1(t) \in C(0, \infty)$ такая, что имеет место

$$\zeta(t) \leq \min(\zeta_1(t), cL_1) \quad \forall t > 0, \quad (33)$$

где $\zeta(\cdot)$ из (14) $c = \text{const} > 0, L_1 = \text{const} = \text{diam } \Omega$.

Замечание 2. Функция $\zeta_1(t)$ может стремиться к бесконечности при $t \rightarrow 0$. Т. е. не исключается возможность бесконечного скачка, потому и речь в данной теореме идет лишь об ослабленной локализации.

Теорема 3 (о сильной локализации при произвольном граничном режиме). Пусть функция $F(\cdot)$ из (19), абсорбиционный потенциал g из (2) имеет неотрицательную монотонную миноранту:

$$g(t, x) \geq g_\omega(t) := \exp\left(-\frac{\omega(t)}{t}\right) \quad \forall t > 0, \quad (34)$$

где $\omega(t)$ — неотрицательная неубывающая функция: $\omega(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow 0$. Тогда произвольное энергетическое решение u задачи (1)–(4) обладает свойством сильной локализации и справедлива следующая оценка сверху:

$$\zeta(t) \leq 1 + \frac{t}{2} + C \left\{ t \ln(C_1 F(t)) + c_1 t \ln t^{-1} + c_2 \omega\left(\frac{t}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad \forall t < T. \quad (35)$$

Замечание 3. Подчеркнем, что в теоремах 2 и 3 нет никаких условий на граничный режим, т. е. на функцию $F(\cdot)$ из (19).

1. Alt H. W., Luckhaus S. Quasilinear elliptic-parabolic differential equations // *Math. Z.* – 1983. – **183**, No 3. – P. 311–341.
2. Antontsev S. N., Diaz J. I., Shmarev S. I. The support shrinking properties for solutions of quasilinear parabolic equations with strong absorption terms // *Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse. Math.* – 1995. – **6**, No 4. – P. 5–30.
3. Diaz J. I., Veron L. Local vanishing properties of solutions of elliptic and parabolic quasilinear equations // *Trans. Amer. Math. Soc.* – 1985. – **290**, No 2. – P. 787–814.
4. Калашиников А. С. Некоторые вопросы качественной теории нелинейных вырождающихся параболических уравнений второго порядка // *Успехи мат. наук.* – 1987. – **42**, № 2(254). – P. 135–176.
5. Калашиников А. С. О начальном скачке свободной границы в краевой задаче для полулинейного уравнения теплопроводности с поглощением // *Там же.* – 1997. – **52**, № 6(318). – P. 163–164.
6. Антонцев С. Н. О локализации решений нелинейных вырождающихся эллиптических и параболических уравнений // *Докл. АН СССР.* – 1981. – **260**, № 6. – P. 1289–1293.
7. Олейник О. А., Иосифьян Г. А. Аналог принципа Сен-Венана для эллиптического уравнения второго порядка и единственность решений краевых задач в неограниченных областях // *Успехи мат. наук.* – 1976. – **31**, № 4(190). – P. 261–262.
8. Shishkov A., Veron L. The balance between diffusion and absorption in semilinear parabolic equations // *Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. Fis., Mat. e Natur.* – 2007. – **18**, No 1. – P. 59–96.
9. Belaud Y., Shishkov A. Long-time extinction of solutions of some semilinear parabolic equations // *J. Differential. Equat.* – 2007. – **238**. – P. 64–86.
10. Луонс Ж.-Л. Некоторые методы решения нелинейных краевых задач. – Москва: Мир, 1972. – 588 с.
11. Shishkov A., Kersner R. Instantaneous shrinking of the support of energy solutions // *J. Math. Anal. Appl.* – 1996. – **198**, No 3. – P. 729–750.
12. Шишков А. Е. Мертвые зоны и мгновенная компактификация носителей энергетических решений квазилинейных параболических уравнений произвольного порядка // *Мат. сб.* – 1999. – **190**, № 12. – С. 129–156.

*Институт прикладной математики
и механики НАН Украины, Донецк*

Поступило в редакцию 19.11.2012

Е. В. Степанова, А. Е. Шишков

Сильна та послаблена локалізація розв'язків квазілінійних параболических рівнянь

Досліджено задачу Коші–Діріхле для широкого класу квазілінійних параболических рівнянь: $u_t - \Delta u + g(t)|u|^{q-1}u = 0$, $0 < q < 1$, де $g(t)$ – неперервний додатний для $t > 0$ абсорбційний потенціал, що вироджується при $t = 0$: $g(0) = 0$. Знайдено точні достатні умови для сильної локалізації розв'язків (тобто неперервність розповсюдження носія в околі $t = 0$). Ці умови сформульовано у вигляді підпорядкованості крайового режиму абсорбційному потенціалу. Для довільного крайового режиму (без будь-яких умов підпорядкованості) встановлено послаблену локалізацію розв'язків. Доведено, що при деяких обмеженнях на характер виродження потенціалів ефект сильної локалізації має місце при довільних крайових режимах (навіть для тих, що не задовольняють ніякі умови підпорядкованості).

K. V. Stiepanova, A. E. Shishkov

Strong and weakened localizations of solutions of quasilinear parabolic equations

We investigate the Cauchy–Dirichlet problem for a wide class of quasilinear parabolic equations $u_t - \Delta u + g(t)|u|^{q-1}u = 0$, $0 < q < 1$, where the continuous absorption potential $g(t)$ is positive for $t > 0$ and degenerates at $t = 0$: $g(0) = 0$. We find sufficient conditions for the strong localization of solutions (i. e., continuous propagation of a support near $t = 0$). These conditions are formulated as a subordination of the boundary regime to the absorption potential. For an arbitrary boundary regime (without any subordination conditions), a certain type of weakened localization is obtained. Under some restriction from below on the degeneration of the potential, the strong localization holds for an arbitrary boundary regime (including regimes that do not satisfy any conditions of subordination).



УДК 517.946

Академик НАН Украины Ю. Г. Кривонос, И. Т. Селезов

О моделировании диагностики включений в упругом теле

Применительно к моделированию диагностики включений в упругом теле рассматривается существование обобщенных решений двух смешанных задач эластодинамики в прямоугольной области при возбуждении на границе.

При проведении неразрушающей дефектоскопии необходимо увеличение информативности, сопряжения с системами автоматической обработки и регистрации информации. Учет дополнительных эффектов при упругом деформировании тел расширяет возможности получения информации о напряженно-деформированном состоянии таких тел. Наличие любого дефекта или повреждения в теле приводит к дифракции волн и рассеянное поле несет информацию о виде препятствия (форма, физические свойства) [1]. При этом внутри тела могут иметь место поверхности раздела с резкими изменениями свойств. Соответствующий диагностический параметр определяется из рассеянного поля обобщенного решения задачи рассеяния [2].

Диагностика включений приводит к решению обратной задачи, которая в общем случае относится к некорректным задачам математической физики, и для определения единственного решения требуется дополнительная информация. В качестве примера отметим работу [3], в которой построено решение обратной задачи рассеяния электромагнитных волн на неоднородной цилиндрической анизотропной плазме и выделено единственное решение.

В данной работе сформулированы две смешанные задачи теории дифракции и доказываются теоремы существования обобщенных решений. В этом случае в качестве диагностических параметров выступают скачки функций в обобщенных решениях, характеризующие резкие изменения свойств среды.

Рассматривается плоская задача для упругой изотропной среды в прямоугольной области, внутри которой имеется упругое включение прямоугольной формы. На некотором участке границы задано высокочастотное возбуждение, которое может моделировать стационарные колебания и импульсное воздействие.

Рассмотрим упругое изотропное тело, занимающее область Ω в R^3 с границей $\partial\Omega$. В теле расположен дефект, который также является упругим изотропным телом. Он занимает

© Ю. Г. Кривонос, И. Т. Селезов, 2013

область $\Omega_1 \subset \Omega$, так что основное тело занимает область $\Omega_0 = \Omega/\Omega_1$. Введем в рассмотрение обычные поля теории упругости: поле $\vec{u}(x, t)$ вектора перемещений, поле $\varepsilon(x, t)$ тензора деформаций, поле $\tau(x, t)$ тензора напряжений. Здесь $x \in \Omega$, $t \geq 0$.

Введем в рассмотрение дифференциальный оператор теории упругости [4]

$$A\vec{u} = -\{\vec{\nabla}[(\lambda + \mu)\vec{\nabla} \cdot \vec{u}] + \vec{\nabla} \cdot [\mu\vec{\nabla}\vec{u}]\},$$

где λ, μ — коэффициенты упругости Ламе.

Вектор перемещений $\vec{u}(x, t)$ удовлетворяет в Ω дифференциальному уравнению динамической теории упругости

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} + A\vec{u} = 0, \quad (1)$$

где ρ — плотность упругой среды.

Производные, входящие в $A\vec{u}$, для случая разрывных коэффициентов будем понимать в смысле обобщенных функций со значениями в R^3 . Производную по t , входящую в (1), будем понимать как производную от обобщенной функции \vec{u} по параметру t .

Введем в пространстве R^4 переменных x_i, t цилиндрические области

$$Q_{i\infty} = \Omega_i \times (0, \infty), \quad i = 0, 1, \quad Q_\infty = \Omega \times (0, \infty).$$

Лемма. Пусть $\vec{u}(x, t)$ удовлетворяет в Ω_∞ уравнению (1), где производные понимаются в смысле обобщенных функций. Если при этом $\vec{u} \in C^2(Q_{i\infty})$, где $i = 0, 1$, и $\vec{u} \in C^2(Q_\infty)$, то \vec{u} удовлетворяет в классическом смысле в областях $Q_{i\infty}$, уравнениям

$$\rho_i \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} + A_i \vec{u} = 0, \quad (2)$$

где

$$A_i = -[(\lambda_i + \mu_i) \text{grad div} + \mu_i \Delta],$$

а на поверхности $\partial\Omega_i$ — условиям

$$[\vec{t}(\vec{u})] = 0. \quad (3)$$

Здесь скобки $[\]$ обозначают скачок соответствующей величины при переходе через поверхность $\partial\Omega_0$, а $\vec{t}(\vec{u})$ представляет собой вектор напряжений на поверхности $\partial\Omega_0$ с компонентами $\tau_{ik}\vec{n}_k$, где \vec{n}_k — орты внешней нормали к поверхности $\partial\Omega_0$.

Доказательство леммы легко следует из формулы Грина для оператора теории упругости

$$\int_{\Omega} A\vec{u} \cdot \vec{v} dx = a(\vec{u}, \vec{v}) - \int_{\Omega} [\vec{t}(\vec{u})] \cdot \vec{v} ds$$

Задача 1. Пусть граница тела $\partial\Omega$ разбита на три части ненулевой меры: $\partial\Omega = \partial\Omega_u \cap \partial\Omega_r \cap \partial\Omega_\delta$. Требуется найти векторную функцию $\vec{u}(x, t)$, которая удовлетворяет:

а) уравнению (2), где $i = 0$ при $x \in \Omega_0, t > 0$ и $i = 1$ при $x \in \Omega_1, t > 0$;

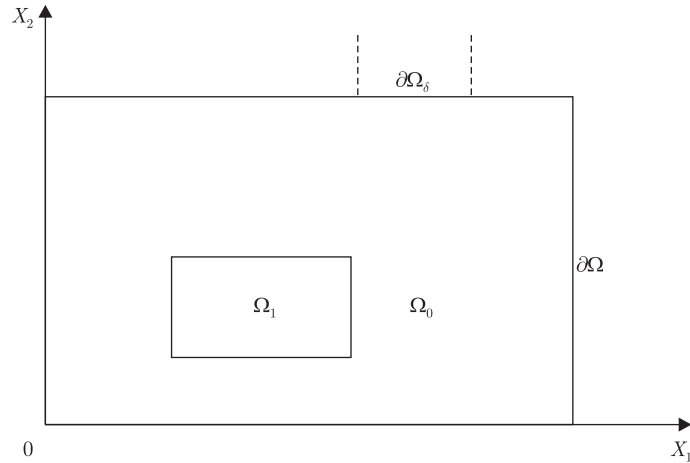


Рис. 1. Геометрия задачи

б) граничным условиям

$$\vec{u} = 0 \quad (x \in \partial\Omega_u), \quad \vec{t}(\vec{u}) = 0 \quad (x \in \partial\Omega_\tau), \quad \vec{t}(\vec{u}) = \vec{\varphi} \quad (x \in \partial\Omega_\delta); \quad (4)$$

в) начальным условиям

$$\vec{u}(x, 0) = 0, \quad \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = 0 \quad (x \in \Omega); \quad (5)$$

г) условиям сопряжения (3) на $\partial\Omega_1$.

Эта задача описывает движение тела с включениями под действием нагрузки $\vec{\varphi}(x, t)$, приложенной на участке $\partial\Omega_\delta$ границы тела $\partial\Omega$. Нагрузка $\vec{\varphi}(x, t)$ моделирует воздействие излучателя, находящегося на участке $\partial\Omega_\delta$ (рис. 1).

Направление вектора $\vec{\varphi}$ в реальных ситуациях может быть различным [2]: от нормального до касательного. Примем для вектора $\vec{\varphi}$ следующие выражения:

$$\vec{\varphi} = H(x)f(t) \cos \omega t \vec{\varphi}_0(x), \quad \|\vec{\varphi}_0\| = 1.$$

Функция $f(t)$ описывает огибающую воздействия. Можно принять для простоты $f(t) = \theta(t)\theta(\tau_p - t)$, где τ_p — время воздействия.

Если $f(t) = 1$, то воздействие излучателя на тело носит немодулированный гармонический характер. В этом случае представляет интерес изучение стационарных гармонических колебаний тела с частотой ω . При этом игнорируются начальные условия (5).

Будем в этом случае искать решение задачи в виде

$$\vec{u}(x, t) = \text{Re } \vec{V}(x)e^{-i\omega t},$$

где $\vec{V}(x)$ — вещественнозначная векторная функция. Тогда, очевидно, $\vec{u} = \vec{V} \cos \omega t$ и граничные условия (4) переходят в следующие:

$$\vec{V} = 0 \quad (x \in \partial\Omega_u), \quad \vec{t}(\vec{v}) = 0 \quad (x \in \partial\Omega_\tau), \quad \vec{t}(\vec{v}) = \vec{\psi} \quad (x \in \partial\Omega_\delta), \quad (6)$$

где $\vec{\psi} = H(x)\vec{\varphi}_0$. Уравнения (2) переходят в уравнения

$$(-A_i + \rho_i \omega^2)\vec{V} = 0. \quad (7)$$

Уравнения (7) образуют систему уравнений эллиптического типа. Однородные условия сопряжения (3) сохраняют свой вид:

$$[\vec{t}(\vec{V})] = 0. \quad (8)$$

Таким образом, приходим к следующей задаче.

Задача 2. Найти векторную функцию $\vec{V}(x)$, удовлетворяющую в областях Ω_i уравнениям (7), а на их границах — граничным условиям (7) и (8).

Очевидно, задачи 1 и 2 не могут иметь классического решения. Действительно, классическое решение — это функция класса $C^1(\bar{Q}_\infty)$. В силу того, что граничные условия (4) и (6) меняют свой характер при переходе через границы участков $\partial\Omega_u$, $\partial\Omega_\tau$, $\partial\Omega_\delta$, невозможно гарантировать непрерывность первых производных решений на $\partial\Omega$. Однако имеет место следующая теорема.

Теорема. *Существует единственное обобщенное решение задачи 1.*

Доказательство этой теоремы достаточно громоздко и здесь мы его не приводим, ограничившись краткими комментариями. Обобщенное решение представляет собой функцию из некоторого пространства С. Л. Соболева [5], которая удовлетворяет интегральному тождеству, заменяющему обычные соотношения, указанные в формулировке задачи 1. Для случая простых граничных условий подобная теорема доказана, например, в работе [6]. Дадим вариант определения обобщенного решения задачи 2. Заметим, что он вытекает из общей схемы введения обобщенных решений для эллиптических краевых задач [7] как частный случай. Применительно к задачам теории упругости эта схема изложена в [6].

Введем гильбертово пространство $H = [L_2(\Omega)]^3$, а также гильбертово пространство V , представляющее собой замыкание в норме пространства $[W_2^1(\Omega)]^3$ множества векторных функций класса $C^\infty(\bar{\Omega})$, равных нулю в окрестности $\partial\Omega_u$. Таким образом,

$$H = [L_2(\Omega)]^3, \quad V = \{\vec{V} : \vec{V} \in [W_2^1(\Omega)]^3, \vec{V}|_{\partial\Omega_u} = 0\}.$$

Обобщенным решением краевой задачи 2 называется векторная функция $\vec{V} \in V$, такая, что для любой функции $\vec{\eta} \in V$ имеет место вариационное тождество

$$\alpha(\vec{V}, \vec{\eta}) - \omega^2 \int_{\Omega} \rho(\vec{V} \cdot \vec{\eta}) dx = \int_{\partial\Omega_\delta} \vec{\psi} \cdot \vec{\eta} ds.$$

Здесь билинейная форма $\alpha(\vec{V}, \vec{\eta})$ задается равенством

$$\alpha(\vec{V}, \vec{\eta}) = \int_{\Omega} [\lambda \varepsilon_{ij}(\vec{V}) \varepsilon_{ij}(\vec{\eta}) + 2\mu \varepsilon_{ik}(\vec{V}) \varepsilon_{ik}(\vec{\eta})] dx.$$

В случае ограниченной области Ω задача 2 принадлежит к числу так называемых регулярных эллиптических краевых задач. Для таких краевых задач имеет место свойство фредгольмовости: при любом ω однородная задача имеет не более чем конечное число линейно независимых решений. На самом деле такие решения существуют только при значениях ω , совпадающих с частотами собственных колебаний рассматриваемого тела. В этом случае решение задачи 2 существует, если выполнены определенные условия ортогональности нагрузки к решениям однородной задачи. Легко убедиться, что задача 2 является

самосопряженной и поэтому требование ортогональности к нетривиальным решениям сопряженной задачи совпадает с требованием ортогональности к нетривиальным решениям исходной задачи 2. Если ω не совпадает ни с одной частотой собственных колебаний, то существует единственное решение для всех нагрузок, т. е. для всех функций $H(x)\vec{\varphi}_0(x)$. При этом необходимо, конечно, уточнение понятия решения и условий, накладываемых на функцию $H(x)$ и поле направлений $\vec{\varphi}_0(x)$. Если же область Ω является неограниченной, то в условиях задачи 2 необходимо добавить условие излучения.

1. Селезов И. Т., Кривонос Ю. Г. Математические методы в задачах распространения и дифракции волн. – Киев: Наук. думка, 2012. – 232 с.
2. Викторов И. А. Физические основы применения ультразвуковых волн Релея и Лэмба в технике. – Москва: Наука, 1966. – 166 с.
3. Селезов И. Т. К обратным задачам диагностики плазменных неоднородностей // Распределенное управление процессами в сплошных средах. – Киев: Ин-т кибернетики АН УССР, 1972. – С. 22–48.
4. Ляв А. Математическая теория упругости. – Москва; Ленинград: ОНТИ, 1935. – 674 с.
5. Соболев С. Л. Некоторые применения функционального анализа в математической физике. – Москва: Наука, 1988. – 333 с.
6. Вильке А. Г. Аналитические и качественные методы механики систем с бесконечным числом степеней свободы. – Москва: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1986. – 192 с.
7. Гончаренко В. М. Основы теории уравнений с частными производными. – Киев: Выща шк., 1985. – 311 с.

*Институт кибернетики им. В. М. Глушкова
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 26.12.2012

Институт гидромеханики НАН Украины, Киев

Академік НАН України **Ю. Г. Кривонос, І. Т. Селезов**

Про моделювання діагностики включень у пружному тілі

Стосовно моделювання діагностики включень у пружному тілі розглядається існування узагальнених розв'язків двох змішаних задач еластодинаміки в прямокутній області при збудженні на границі.

Academician of the NAS of Ukraine **Yu. G. Krivonos, I. T. Selezov**

On the inclusion diagnostics modeling for an elastic body

The existence of generalized solutions of two mixed problems of elastodynamics under the boundary excitation is considered in connection with the diagnostics of inclusions in an elastic body.

Член-кореспондент НАН України С. І. Ляшко, В. В. Алексеєнко,
Д. А. Ключин

Непараметричний критерій однорідності двох вибірок на основі статистики включення

Розглянуто нову непараметричну статистику, основу на порядкових статистиках, що відображає близькість двох вибірок. Наведено алгоритм обчислення статистики. Побудовано критерій однорідності двох вибірок із довільним визначенням рівнем значущості.

Нехай $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ і $y = (y_1, y_2, \dots, y_m)$ — вибірки, отримані простим випадковим вибором із генеральних сукупностей G та H відповідно, що мають абсолютно неперервні функції розподілу $F(u)$ і $G(u)$. Одна з основних задач статистичного розпізнавання образів — перевірка гіпотези H_0 про те, що вибірки x і y є однорідними, тобто $F(u) = G(u)$.

У роботі [1] розглядається статистика, що є сумою абсолютних відхилень між наближеними функціями щільності еталонної вибірки та еталонної вибірки, доповненої елементами тестової. Статистика має досить складну будову і не може застосовуватись для класифікації тестової вибірки серед класів, представлених еталонними вибірками різного обсягу.

Інша статистика, наведена у [2], будується як квадратичне відхилення між частотою і ймовірністю потрапляння елементів тестової вибірки в інтервали, визначені еталонною вибіркою. Для цієї статистики наводиться функція розподілу, але не наведений алгоритм обчислення, що ускладнює використання результатів на практиці.

На базі ідей цих двох робіт будується нова непараметрична статистика, що дозволяє розв'язувати задачу перевірки гіпотези H_0 .

Статистика включення. Нехай $x_{(1)} < x_{(2)} < \dots < x_{(n)}$ — варіаційний ряд вибірки x_1, x_2, \dots, x_n і $y_{(1)} < y_{(2)} < \dots < y_{(m)}$ — варіаційний ряд вибірки y_1, y_2, \dots, y_m .

Згідно з гіпотезою Хілла,

$$P(x_k \in (x_{(i)}, x_{(j)})) = \frac{j-i}{n+1}. \quad (1)$$

Введемо позначення:

$$I_0 = (-\infty; x_{(1)}), \quad I_n = (x_{(n)}, \infty), \quad I_j = (x_{(j)}, x_{(j+1)}), \quad j = \overline{1, n-1}. \quad (2)$$

Тоді, за формулою (1), має місце $p = P(x_k \in I_i) = 1/(n+1)$.

Позначимо l_i кількість y_j , таких, що $y_j \in I_i$, і $f_i = l_i/m$ — частоту потрапляння елементів вибірки y_j в інтервали I_i .

Введемо статистику включення, яка є абсолютним відхиленням між частотою і ймовірністю потрапляння елементів вибірки y_j в інтервали I_i :

$$\eta = \sum_{i=0}^n |p - f_i|. \quad (3)$$

Введемо такі позначення:

$$\bar{b} = \begin{cases} \left[\frac{m}{n+1} \right] + 1, & \frac{m}{n+1} > \left[\frac{m}{n+1} \right] \\ \frac{m}{n+1}, & \frac{m}{n+1} = \left[\frac{m}{n+1} \right] \end{cases};$$

$$\bar{h} - \text{кількість } i \text{ таких, що } l_i \geq \bar{b}, \quad \bar{w} = \sum_{l_i \geq \bar{b}} l_i - \bar{b}, \quad \delta_+ = \bar{b} - \frac{m}{n+1}; \quad \underline{b} = \bar{b} - 1;$$

$$\underline{h} - \text{кількість } i \text{ таких, що } l_i \leq \underline{b}, \quad \underline{w} = \sum_{l_i \leq \underline{b}} \underline{b} - l_i, \quad \delta_- = \frac{m}{n+1} - \underline{b}.$$

Лема 1. \underline{h} , \underline{w} , δ_- можна визначити через \bar{h} , \bar{w} , δ_+ .

Доведення. $\underline{h} = n - \bar{h}$, де n — довжина вектора \bar{l} ,

$$\begin{aligned} \underline{w} &= \sum_{l_i \leq \underline{b}} \underline{b} - l_i = \sum_{l_i \leq \underline{b}} \underline{b} - \sum_{l_i \leq \underline{b}} l_i = \underline{hb} - \left(m - \sum_{l_i \geq \bar{b}} l_i \right) = \\ &= (n - \bar{h})(\bar{b} - 1) - \left(m + \sum_{l_i \geq \bar{b}} (\bar{b} - l_i) - \sum_{l_i \geq \bar{b}} \bar{b} \right) = \\ &= n\bar{b} - n - \bar{hb} + \bar{h} - (m + \bar{w} - \bar{hb}) = n\bar{b} + \bar{h} - n - m - \bar{w}. \end{aligned}$$

Отже,

$$\delta_- = \frac{m}{n+1} - \underline{b} = \frac{m}{n+1} - \bar{b} + 1 = 1 - \delta_+.$$

Лема 2. Пара (\bar{h}, \bar{w}) однозначно визначає статистику η для визначених m і n .

Доведення.

$$\begin{aligned} \eta &= \sum_{i=0}^n |p - f_i| = \sum_{l_i \geq \bar{b}} \frac{\left| \frac{m}{n+1} - l_i \right|}{m} + \sum_{l_i \leq \underline{b}} \frac{\left| \frac{m}{n+1} - l_i \right|}{m} = \frac{\sum_{l_i \geq \bar{b}} \left(l_i - \frac{m}{n+1} \right) + \sum_{l_i \leq \underline{b}} \left(\frac{m}{n+1} - l_i \right)}{m} = \\ &= \frac{\sum_{l_i \geq \bar{b}} (l_i - \bar{b} + \delta_+) + \sum_{l_i \leq \underline{b}} (\underline{b} - l_i + \delta_-)}{m} = \frac{\bar{w} + \bar{h}\delta_+ + \underline{w} + \underline{h}\delta_-}{m}. \end{aligned}$$

За лемою 1 маємо

$$\eta = \frac{\bar{w} + \bar{h}\delta_+ + n\bar{b} + \bar{h} - n - m - \bar{w} + (n - \bar{h})\delta_-}{m} = \eta(\bar{h}, \bar{w}).$$

Твердження лема справедливе, оскільки \bar{b} , δ_+ і δ_- обчислюються через m і n .

Розподіл статистики включення. Припустимо, що справедлива гіпотеза H_0 , тобто $F(u) = G(u)$. Введемо в розгляд об'єднану вибірку $z_1, z_2, \dots, z_{m+n} = x_1, x_2, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots, y_m$. Нехай $z_{(1)}, z_{(2)}, \dots, z_{(m+n)}$ — відповідний варіаційний ряд.

Оскільки елементи вибірки y_j належать генеральній сукупності G і відповідному варіаційному ряду, то ми можемо вважати, що всі можливі позиції, що займають елементи y_j у варіаційному ряді, є рівноімовірними. Тобто будь-які m елементів вибірки z_1, z_2, \dots, z_{m+n} можуть належати тестовій вибірці. Набір позицій елементів тестової вибірки у варіаційному ряді однозначно визначає вектор \bar{l} частот потрапляння елементів вибірки y_j в інтервали I_i . Всього різних розподілів \bar{l} існує C_{m+n}^m — кількість способів обрати у варіаційному ряді m позицій, що відповідають елементам вибірки y_j .

Позначимо як $S(n, k, l)$ кількість способів розмістити k кульок по n урнах так, щоб в кожній було не більше, ніж l кульок. Ця величина може бути обчислена за допомогою таких рекурентних формул:

$$S(0, k, l) = 0, \quad S(n, 0, l) = 1, \quad S(n, 1, l) = n, \quad S(1, k, l) = 1, \quad k \leq l, \\ S(n, k, l) = S(n-1, k, l) + S(n-1, k-1, l) + \dots + S(n-1, k-l, l).$$

Теорема 1. Для визначених характеристик (\bar{h}, \bar{w}) кількість різних векторів \bar{l} , для яких характеристики будуть набувати цих значень, можна обчислити за формулою:

$$N(\bar{h}, \bar{w}) = C_{n+1}^{\bar{h}} C_{\bar{h}+\bar{w}-1}^{\bar{w}} S(n+1-\bar{h}, m-\bar{h}\bar{w}-\bar{w}, \bar{b}-1). \quad (4)$$

Доведення. Кількість способів обрати \bar{h} позицій серед $n+1$ дорівнює $C_{n+1}^{\bar{h}}$. Згідно з позначеннями, \bar{h} — кількість позицій вектора \bar{l} , вибіркові значення в яких перевищують або дорівнюють \bar{b} , \bar{w} — величина, на яку за цими позиціями сума елементів в інтервалі більша за \bar{b} . Кількість векторів, в яких на \bar{h} позиціях знаходяться числа, що перевищують або дорівнюють \bar{b} так, що $\sum_i (l_i - \bar{b}) = \bar{w}$ — це те саме, що кількість способів спочатку розташувати \bar{b} кульок у \bar{h} урнах, потім ще додати \bar{w} кульок до цих урн. Кількість способів — $C_{\bar{h}+\bar{w}-1}^{\bar{w}}$. На інших $n+1-\bar{h}$ позиціях залишається всього $m-\bar{h}\bar{w}-\bar{w}$ елементів, причому кількість елементів в кожному інтервалі не більше ніж $\bar{b}-1$. Тобто кількість варіантів дорівнює $S(n+1-\bar{h}, m-\bar{h}\bar{w}-\bar{w}, \bar{b}-1)$. Отже, загальна кількість векторів дорівнює $C_{n+1}^{\bar{h}} C_{\bar{h}+\bar{w}-1}^{\bar{w}} S(n+1-\bar{h}, m-\bar{h}\bar{w}-\bar{w}, \bar{b}-1)$.

Таким чином, показано, що для визначених m і n імовірність того, що розподілу інтервалів \bar{l} буде відповідати пара (\bar{h}, \bar{w}) , дорівнює

$$p(\bar{h}, \bar{w}) = \frac{C_{n+1}^{\bar{h}} C_{\bar{h}+\bar{w}-1}^{\bar{w}} S(n+1-\bar{h}, m-\bar{h}\bar{w}-\bar{w}, \bar{b}-1)}{C_{m+n}^m}. \quad (5)$$

Критерії однорідності. На основі викладеного можна побудувати такий критерій для перевірки гіпотези H_0 :

1) для даних m та n (розмірностей тестової та еталонної вибірки) обчислити ймовірності для всіх можливих пар (h, w) . Зазначмо, що ці ймовірності можна обчислити заздалегідь і занести в таблицю, адже вони залежать тільки від m та n ;

2) визначити пару характеристик (h_0, w_0) для заданих тестової і еталонної вибірки і відповідну ймовірність $p(h_0, w_0)$;

3) обчислити α — суму ймовірностей менш імовірних пар характеристик, ніж (h_0, w_0) . Фактично α можемо вважати досяжним рівнем значущості, тобто найменшим рівнем значущості, при якому гіпотеза H_0 відхиляється для таких значень характеристик;

Таблиця 1. Розподіли еталонних вибірок

n	μ	σ
100	0	1
150	0	2
200	1	1
250	-1	4

Таблиця 2. Результати експерименту

Класифікація	Експеримент 1				Експеримент 2				Експеримент 3			
	Розподіл	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3
$K_{\text{успіх}}$	98	84	69	84	86	93	94	92	98	69	98	94
$K_{\text{помилка}}$	0	1	1	0	0	0	0	1	0	4	0	0
$K_{\text{невизн}}$	2	15	30	16	14	7	6	7	2	27	2	6
$AK_{\text{успіх}}$	99	96	93	99	98	100	100	99	99	94	100	99
$AK_{\text{помилка}}$	1	4	7	1	2	0	0	1	1	6	0	1

4) нехай бажаний рівень значущості α_0 . Тоді критерієм прийняття гіпотези H_0 буде $\alpha > \alpha_0$.

Розглянемо задачу класифікації. Нехай задано k класів, кожен з яких представлений відповідною еталонною вибіркою $x^{(i)}$, $i = 1, \dots, k$, і тестова вибірка y . Треба визначити, якому класу належить тестова вибірка. Для кожної еталонної вибірки і тестової вибірки за критерієм і заданим рівнем значущості перевіримо справедливість гіпотези H_0 . Якщо гіпотеза H_0 приймається згідно з критерієм рівно для однієї еталонної вибірки, то вважаємо, що тестову вибірку вдалося класифікувати і вона належить класу цієї еталонної вибірки, інакше класифікацію виконати не вдалося.

Побудована згідно з алгоритмом величина $1 - \alpha$ може бути використана як міра близькості двох вибірок.

Якщо будь-що необхідно обрати якийсь із класів, то можна побудувати альтернативний критерій класифікації — будемо вважати, що тестова вибірка належить тому класу, для еталонної вибірки якого величина $1 - \alpha$ є мінімальною. В такому випадку невизначеність не виникає.

Практична перевірка критеріїв однорідності. Методика перевірки критеріїв класифікації має такий вигляд. Генеруємо чотири еталонні вибірки, які будуть представляти класи класифікації (табл. 1).

Для кожного типу нормального розподілу генеруємо 100 тестових вибірок по 300 елементів в кожній. Кожну тестову вибірку класифікуємо за критерієм (К) і альтернативним критерієм (АК). Експеримент повторимо тричі. Результати наведені у табл. 2.

1. *Алексеев В. В.* Статистика включення // Журн. обчисл. і прикл. математики. – 2012. – № 1(107). – 105–111 с.
2. *Vairamov I. G., Ozkaya N.* On the nonparametric test for two sample problems based on spacing // J. of App. Stat. Science. – 2000. – 10, No 1. – P. 57–68.
3. *Hill B.* Posteriori distribution of percentiles: Bayes' theorem for sampling from a population // J. Amer. Statist. Assoc. – 1968. – 63, No 322. – P. 677–691.

Член-корреспондент НАН Украины С. И. Ляшко, В. В. Алексеенко,
Д. А. Ключин

Непараметрический критерий однородности двух выборок на основе статистики включения

Рассмотрена новая непараметрическая статистика, основанная на порядковых статистиках и отражающая близость двух выборок. Приведен алгоритм вычисления статистики. Построен критерий однородности двух выборок с произвольно заданным уровнем значимости.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine S. I. Lyashko, V. V. Alexeyenko,
D. A. Klyushin

Nonparametrical test for homogeneity of two samples based on the inclusion statistics

A new nonparametrical statistics based on order statistics reflecting the proximity of two samples is investigated. An algorithm for calculation of this statistics is proposed. The test for homogeneity of two samples with an arbitrary significance level is developed.

Ю. В. Малицкий, В. В. Семенов

Схема внешних аппроксимаций для вариационных неравенств на множестве неподвижных точек фейеровских операторов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины С. И. Ляшко)

Предложен новый метод решения вариационных неравенств на множестве неподвижных точек не более чем счетного семейства фейеровских операторов, действующих в бесконечномерном гильбертовом пространстве. Доказаны теоремы сильной сходимости.

Вариационные неравенства с монотонными операторами — один из центральных объектов изучения в прикладном нелинейном анализе. Многие задачи исследования операций, математической экономики и математической физики могут быть записаны в форме вариационных неравенств, для численного решения которых к настоящему времени предложено и исследовано большое количество алгоритмов. Среди последних большое значение имеют итерационные процессы, порожденные фейеровскими и нерастягивающими операторами [1–7]. Эти операторы обладают очень важным свойством замкнутости относительно композиций определенного типа, что открывает возможность естественной декомпозиции задач и сборки алгоритмов из некоторого семейства более простых процедур.

В работе рассматривается вариационное неравенство на множестве неподвижных точек не более чем счетного семейства фейеровских операторов, действующих в бесконечномерном гильбертовом пространстве. Отталкиваясь от известного “гибридного метода” Takahashi–Takeuchi–Kubota [8–9] поиска неподвижных точек, мы предлагаем так называемую схему внешних аппроксимаций для решения рассматриваемой задачи с сильно монотонным и липшицевым оператором. Основной результат — теоремы сильной сходимости схемы внешних аппроксимаций. Заметим, что наш анализ совсем не использует понятий, связанных со слабой топологией (демизамкнутость, свойство Кадеца–Кли) (см. также [9, 10]). Все необходимые сведения по нелинейному анализу изложены в работах [1, 7].

Пусть H — действительное гильбертово пространство со скалярным произведением (\cdot, \cdot) и нормой $\|\cdot\|$.

Определение 1. Оператор $T: H \rightarrow H$ называют фейеровским (квазинерастягивающим), если

- 1) $F(T) = \{x \in H: x = Tx\} \neq \emptyset$;
- 2) $\|Tx - y\| \leq \|x - y\| \forall x \in H \forall y \in F(T)$.

Замечание 1. Для фейеровского оператора T множество неподвижных точек $F(T)$ замкнутое и выпуклое.

Для операторов $A: H \rightarrow H$ и множеств $M \subseteq H$ обозначим

$$VI(A, M) = \{x \in M: (Ax, y - x) \geq 0 \forall y \in M\}.$$

Рассмотрим абстрактную задачу:

$$\text{найти } x \in VI\left(A, \bigcap_{n=1}^{\infty} F(T_n)\right). \quad (1)$$

Будем предполагать выполненными следующие условия: $\{T_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ — счетное множество фейеровских операторов, действующих в H ; $F = \bigcap_{n=1}^{\infty} F(T_n) \neq \emptyset$; $A: H \rightarrow H$ — сильно монотонный и липшицевый оператор с константами $l > 0$, $L > 0$ соответственно.

Замечание 2. Решение вариационного неравенства (1) существует и единственно.

Замечание 3. При $\lambda \in (0, 2l/L^2)$ оператор $I - \lambda A$ является сжимающим.

Для произвольной пары элементов $x, y \in H$ определим множество

$$H(x, y) = \{z \in H: \|z - y\| \leq \|z - x\|\} = \{z \in H: 2(x - y, z) \leq \|x\|^2 - \|y\|^2\}.$$

Множество $H(x, y)$ является замкнутым полупространством (совпадающим с H в случае $x = y$).

Для аппроксимации решения вариационного неравенства (1) предлагаем

Алгоритм 1. Строим последовательность (x_n) по схеме

$$\begin{cases} x_1 \in H, & C_1 = H, \\ C_{n+1} = C_n \cap H(x_n, T_n x_n), \\ x_{n+1} = P_{C_{n+1}}(I - \lambda_n A)x_n, \end{cases}$$

где $\lambda_n > 0$.

Замечание 4. Алгоритм 1 — обобщение “гибридного метода” аппроксимации неподвижных точек нестягивающих операторов [8]. В работах [9, 11] подобные схемы были использованы для поиска неподвижных точек многозначных фейеровских операторов и решения задач равновесного программирования.

Предположим, что $C_n \neq \emptyset$ и $F \subseteq C_n$. Имеем

$$\|T_n x_n - z\| \leq \|x_n - z\| \quad \forall z \in F \subseteq F(T_n).$$

Следовательно, $F \subseteq H(x_n, T_n x_n)$. Таким образом, $F \subseteq C_{n+1}$. Получили цепочку вложений

$$H = C_1 \supseteq \dots \supseteq C_n \supseteq C_{n+1} \supseteq \dots \supseteq F \neq \emptyset$$

и корректность определения последовательности (x_n) .

Для доказательства основных результатов нам необходимы

Утверждение 1 [7]. *Если C_n — замкнутые выпуклые подмножества гильбертова пространства H , $C_n \supseteq C_{n+1}$ и $C = \bigcap_{n=1}^{\infty} C_n \neq \emptyset$, то*

$$P_{C_n} x \rightarrow P_C x \quad \text{для всех } x \in H.$$

Определение 2. Семейство операторов $\{T_n: H \rightarrow H\}$ назовем *предельно замкнутым*, если

- 1) $\bigcap_{n=1}^{\infty} F(T_n) \neq \emptyset$;
 2) для любой последовательности (x_n) имеем

$$\left. \begin{array}{l} x_n \rightarrow x, \\ x_n - T_n x_n \rightarrow 0 \end{array} \right\} \Rightarrow x \in \bigcap_{n=1}^{\infty} F(T_n).$$

Замечание 5. Если $T_n \equiv T$ и оператор T замкнут, то семейство $\{T_n\}$ предельно замкнуто. Имеет место

Теорема 1. Пусть $A: H \rightarrow H$ — сильно монотонный и липшицевый оператор с константами $l > 0$, $L > 0$ соответственно; $\{T_n: H \rightarrow H\}$ — счетное предельно замкнутое семейство фейеровских операторов. Предположим, что $\lambda_n \in [\underline{\lambda}, \bar{\lambda}] \subseteq (0, 2l/L^2) \forall n \in \mathbb{N}$ и $\lambda_n \rightarrow \lambda$. Тогда порожденная алгоритмом 1 последовательность (x_n) сильно сходится к единственному решению вариационного неравенства (1).

Доказательство. Существует единственный элемент $y \in \bigcap_{n=1}^{\infty} C_n$, такой, что

$$y = P_{\bigcap_{n=1}^{\infty} C_n} (I - \lambda A)y.$$

Покажем, что $x_n \rightarrow y$ при $n \rightarrow \infty$. Рассмотрим вспомогательную последовательность элементов $y_n = P_{C_n} (I - \lambda A)y$. Известно, что $y_n \rightarrow y$ при $n \rightarrow \infty$. Имеет место оценка

$$\|x_{n+1} - y_{n+1}\| \leq \|(I - \lambda_n A)x_n - (I - \lambda A)y\| \leq q\|x_n - y_n\| + q\|y_n - y\| + |\lambda_n - \lambda|\|Ax_n\|,$$

где $q \in (0, 1)$. Предположим, что (x_n) не сходится к y . Тогда

$$\limsup_{n \rightarrow \infty} \|x_n - y_n\| > 0.$$

Следовательно,

$$\limsup_{n \rightarrow \infty} \|x_n - y_n\| = \limsup_{n \rightarrow \infty} \|x_{n+1} - y_{n+1}\| \leq q \limsup_{n \rightarrow \infty} \|x_n - y_n\| < \limsup_{n \rightarrow \infty} \|x_n - y_n\|,$$

что абсурдно. Таким образом, $\|x_n - y\| \rightarrow 0$.

Покажем, что y — решение вариационного неравенства (1). Поскольку $x_{n+1} = P_{C_{n+1}}(I - \lambda_n A)x_n$, то

$$(x_{n+1} - x_n + \lambda_n Ax_n, z - x_{n+1}) \geq 0 \quad \forall z \in C_{n+1}.$$

Принимая во внимание вложение $F \subseteq C_{n+1}$, получим,

$$(x_{n+1} - x_n + \lambda_n Ax_n, z - x_{n+1}) \geq 0 \quad \forall z \in F \quad \forall n \in \mathbb{N}.$$

Совершив предельный переход, имеем

$$(Ay, z - y) \geq 0 \quad \forall z \in F = \bigcap_{n=1}^{\infty} F(T_n).$$

Осталось доказать включение $y \in \bigcap_{n=1}^{\infty} F(T_n)$. Поскольку $x_{n+1} \in C_{n+1}$, то

$$\|T_n x_n - x_{n+1}\| \leq \|x_n - x_{n+1}\|,$$

откуда

$$\|T_n x_n - x_n\| \leq \|T_n x_n - x_{n+1}\| + \|x_n - x_{n+1}\| \leq 2\|x_n - x_{n+1}\|.$$

Следовательно, $x_n - T_n x_n \rightarrow 0$. Учтя предельную замкнутость семейства операторов $\{T_n\}$, получим $y \in \bigcap_{n=1}^{\infty} F(T_n)$.

Уточним предыдущий результат для вариационного неравенства с не более чем счетным семейством операторов $\{T_n\}_{n \in \mathcal{I}}$:

$$\text{найти } x \in VI\left(A, \bigcap_{i \in \mathcal{I}} F(T_i)\right), \quad (2)$$

где $\mathcal{I} \subseteq \mathbb{N}$.

Алгоритм 2. Строим последовательность (x_n) по схеме

$$\begin{cases} x_1 \in H, & C_1 = H, \\ C_{n+1} = C_n \cap H(x_n, T_{p(n)} x_n), \\ x_{n+1} = P_{C_{n+1}}(I - \lambda_n A)x_n, \end{cases}$$

где $p: \mathbb{N} \rightarrow \mathcal{I}$, $\lambda_n > 0$.

Будем предполагать, что отображение $p: \mathbb{N} \rightarrow \mathcal{I}$ сюръективно и в случае счетного \mathcal{I} “достаточно часто” принимает каждое свое значение. А именно, для произвольного индекса $i \in \mathcal{I}$ множество $p^{-1}(i) = \{k \in \mathbb{N}: p(k) = i\}$ бесконечно.

Замечание 6. Если $\mathcal{I} = \{1, 2, \dots, N\}$, то можно положить $p(n) = (n - 1) \bmod N + 1$ (циклическая стратегия).

Теорема 2. Пусть $A: H \rightarrow H$ — сильно монотонный и липшицевый оператор с константами $l > 0$, $L > 0$ соответственно; $\{T_n: H \rightarrow H\}_{n \in \mathcal{I}}$ — не более чем счетное семейство замкнутых фейеровских операторов, $\bigcap_{n \in \mathcal{I}} F(T_n) \neq \emptyset$. Предположим, что $\lambda_n \in$

$[\underline{\lambda}, \bar{\lambda}] \subseteq (0, 2l/L^2) \forall n \in \mathbb{N}$, $\lambda_n \rightarrow \lambda$, для произвольного индекса $i \in \mathcal{I}$ множество $p^{-1}(i) = \{k \in \mathbb{N}: p(k) = i\}$ бесконечно. Тогда порожденная алгоритмом 2 последовательность (x_n) сильно сходится к единственному решению вариационного неравенства (2).

Доказательство. Необходимо лишь доказать утверждение:

$$\left. \begin{array}{l} x_n \rightarrow x, \\ x_n - T_{p(n)} x_n \rightarrow 0 \end{array} \right\} \Rightarrow x \in \bigcap_{i \in \mathcal{I}} F(T_i).$$

Возьмем произвольный индекс $i \in \mathcal{I}$. Существует возрастающая последовательность (n_k) , такая, что $p(n_k) = i$. Имеем

$$x_{n_k} \rightarrow x, \quad x_{n_k} - T_{p(n_k)} x_{n_k} = x_{n_k} - T_i x_{n_k} \rightarrow 0.$$

Замкнутость оператора T_i влечет $x \in F(T_i)$. В силу произвольности $i \in \mathcal{I}$ получаем, что $x \in \bigcap_{i \in \mathcal{I}} F(T_i)$.

Замечание 7. Аналогичные теореме 2 результаты имеют место для схем

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \in H, \\ y_n = T_{p(n)}x_n, \\ C_1 = \{z \in H: \|y_1 - z\| \leq \|x_1 - z\|\}, \quad Q_1 = H, \\ C_n = C_{n-1} \cap Q_{n-1} \cap \{z \in H: \|y_n - z\| \leq \|x_n - z\|\}, \\ Q_n = C_{n-1} \cap Q_{n-1} \cap \{z \in H: ((I - \lambda_{n-1}A)x_{n-1} - x_n, x_n - z) \geq 0\}, \\ x_{n+1} = P_{C_n \cap Q_n}(I - \lambda_n A)x_n, \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \in H, \quad Q_1 = H, \\ y_n = T_{p(n)}x_n, \\ C_n = \{z \in H: \|y_n - z\| \leq \|x_n - z\|\}, \\ Q_n = Q_{n-1} \cap \{z \in H: ((I - \lambda_{n-1}A)x_{n-1} - x_n, x_n - z) \geq 0\}, \\ x_{n+1} = P_{C_n \cap Q_n}(I - \lambda_n A)x_n, \end{array} \right.$$

где $p: \mathbb{N} \rightarrow \mathcal{I}$, $\lambda_n > 0$.

Робота В. В. Семенова виконана при фінансовій підтримці Верховної Ради України (Іменна стипендія ВР України для молодих учених в 2013 році).

1. Васин В. В., Еремін І. І. Оператори і ітераційні процеси фейєровського типу. (Теорія і застосування). – Москва; Іжевськ: Регулярна і хаотическа динаміка, 2005. – 200 с.
2. Нурмінський Е. А. Використання додаткових малих впливів в фейєровських моделях ітеративних алгоритмів // Журн. вичисл. математики і мат. фізики. – 2008. – 48, № 12. – С. 2121–2128.
3. Yamada I. The hybrid steepest descent method for the variational inequality over the intersection of fixed point sets of nonexpansive mappings // D. Butnariu, Y. Censor, S. Reich (eds.), Inherently Parallel Algorithm for Feasibility and Optimization and Their Applications. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – P. 473–504.
4. Малицький Ю. В., Семенов В. В. Нові теореми сильної збіжності проксимального методу для задачі рівноважного програмування // Журн. обчисл. та прикл. матем. – 2010. – № 3(102). – С. 79–88.
5. Малицький Ю. В. Пошук нерухомої точки ліпшицевої напівгрупи нерозтягуючих операторів // Там само. – 2012. – № 1(107). – С. 35–39.
6. Войтова Т. А., Денисов С. В., Семенов В. В. Альтернуючий проксимальний алгоритм для задачі дворівневої опуклої мінімізації // Доп. НАН України. – 2012. – № 2. – С. 56–62.
7. Vauschke H. H., Combettes P. L. Convex analysis and monotone operator theory in Hilbert spaces. – New York: Springer, 2011. – xvi + 468 p.
8. Takahashi W., Takeuchi Y., Kubota R. Strong convergence theorems by hybrid methods for families of nonexpansive mappings in Hilbert spaces // J. Math. Anal. Appl. – 2008. – 341. – P. 276–286.
9. Семенов В. В. Сильно збіжний алгоритм пошуку нерухомої точки багатозначного фейєрівського оператора // Журн. обчисл. та прикл. матем. – 2010. – № 4(103). – С. 89–93.
10. Vauschke H. H., Chen J., Wang X. A projection method for approximating fixed points of quasi nonexpansive mappings without the usual demiclosedness condition. – arXiv:1211.1639.
11. Войтова Т. А., Денисов С. В., Семенов В. В. Сильно збіжний модифікований варіант методу Корпелевич для задач рівноважного програмування // Журн. обчисл. та прикл. матем. – 2011. – № 1(104). – С. 10–23.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Поступило в редакцію 04.02.2013

Ю. В. Маліцький, В. В. Семенов

**Схема зовнішніх апроксимацій для варіаційних нерівностей
на множині нерухомих точок фейєрівських операторів**

Запропоновано новий метод розв'язання варіаційних нерівностей на множині нерухомих точок не більш ніж зліченної сім'ї фейєрівських операторів, що діють у нескінченновимірному гільбертовому просторі. Доведено теореми сильної збіжності.

Yu. V. Malitsky, V. V. Semenov

**A scheme of outer approximations for variational inequalities over
a fixed point set of Fejer operators**

A new method for solving variational inequalities over the set of fixed points of a countable family of Fejer operators, which act in the infinite-dimensional Hilbert space, is proposed. Strong convergence theorems are proved.

И. Г. Мороз-Подворчан

К вопросу о реальной эффективности параллельных вычислений в проектируемых системах реального времени

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Скурихиным)

Ускорение вычислений в системах зависит от числа параллельно работающих процессоров. Рассматривается реальная оценка скоростных параметров в проектируемых системах реального времени при параллелизации вычислений.

К технической основе разносторонней информатизации относятся разнообразные средства вычислительной техники, в том числе обладающие системной сложностью. Здесь выделяются два типа вычислительных систем, характеризующиеся особенностями переработки информации во времени, — вычислительные системы свободного времени (ВС СВ) и вычислительные системы реального времени (ВС РВ), существенно различающиеся областями практического использования и, соответственно, подходами к проектированию. Если ВС СВ преимущественно ориентированы на обслуживание потока расчетных задач без особой дифференциации последних по времени их индивидуального решения на основании соображений эффективной переработки информации “в общем и целом”, то ВС РВ, напротив, больше направлены на индивидуальное обслуживание задач со строгим соблюдением времени решения, например при автоматизированном управлении объектами новой техники. И если процесс решения задач в ВС СВ во многих случаях можно рассматривать одноактно — от момента ввода исходных данных до момента получения окончательного результата, то процесс решения указанных задач управления в ВС РВ в своем большинстве представляет собой развернутую во времени процедуру оперирования получаемыми и выдаваемыми текущими данными в режиме функционирования автоматизируемого объекта — реализацию операторов управления “в нужное время и в нужном месте”. Контурно это показано на схеме (рис. 1), которая традиционно используется для иллюстрации качественного отличия ВС РВ от ВС СВ во временном аспекте.

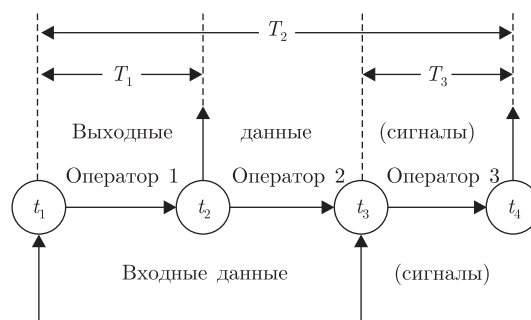


Рис. 1

В рамках данной работы определим процесс проектирования ВС РВ — специализированных вычислительных управляющих систем реального времени — как процесс придания проектируемой системе действительно требуемых свойств (насколько об этом можно судить на уровне имеющихся знаний и принятых положений, понимания условий данной ситуации и планируемых результатов), в первую очередь, в виде временных параметров переработки информации в проектируемой системе — реализации функций управления. Соответственно определим возможные получающиеся отклонения от требуемых значений параметров как допущенные ошибки в проектировании, которые в ряде случаев могут приводить к значительным негативным последствиям в управлении вплоть до катастрофических. Например, в областях ракетно- и авиастроения (особенно это касается прецизионной робототехники для высокоответственных применений).

Выделим класс специфических ошибок, происхождение которых объясняется неполнотой знаний о реалиях переработки информации в конкретных вычислительных схемах, в том числе при параллельной организации вычислений, в результате чего при оптимистической позиции проектировщиков оценки скоростных параметров переработки могут завышаться, что ощутимо искажает паспортно-производственные представления о проектируемой системе с понятными возможными последствиями, в частности, коммерческого характера. Такого рода ошибки можно назвать потенциально исправимыми при условии проведения дополнительных более глубоких “устанавливающих истину” исследований, в первую очередь имеющих вид точных доказательств. (В этой связи представляется методологически уместно обратить внимание на многочисленные факты использования стереотипного выражения “Дьявол находится в деталях”, которым некоторые научные работники, по сути, оправдывают отказ от необходимости проведения глубоких исследований там, где полученные результаты могут иметь решающее значение, возможно, приводя к выводам, оказывающимся прямо противоположными начальным.)

Приведем в качестве иллюстрирующего примера простейшую, но сохраняющую представительность, схему вычислений, реализуемую в блоке параллельно работающих однородных арифметических процессоров, и исследуем, что может обеспечить данная схема в вычислительном плане. Данный случай актуализируется вопросом о возможности/невозможности осуществления сверхлинейного ускорения переработки информации с ростом числа процессоров в многопроцессорной системе (машине) макроконвейерного типа [1–6]. Рассмотрим и оценим аналитически, что является необходимым условием для получения точных количественных оценок реально получающегося ускорения вычислений в блоке из p процессоров, в сравнении с тем же вычислением (решением той же задачи) лишь в одном из таких же процессоров, что принято выражать коэффициентом ускорения $K_y = T_1/T_p$, где T_1 — время решения данной задачи на одном процессоре, а T_p — время решения ее же в указанном блоке.

Допустим, речь идет о текущем вычислении суммы n однотипных чисел, плотным потоком поступающих в блок из однородных процессоров (рис. 2). Оперирование здесь заключается в вычислении в каждом из процессоров $m = n/p$ слагаемых промежуточных сумм, которые затем суммируются окончательно в одном из этих процессоров. Полное реальное время решения этой задачи в тактах τ составляет $T_p^* = \tau n/p + \tau \log_2 p$. (Для технического удобства параметрам придаются значения степеней 2. Так, $T_p^* = 32\tau + \tau + \tau$ при $n = 128$ и $p = 4$.)

Таким образом, реальная длительность процесса решения данной задачи в рамках данной схемы определяется как сумма двух компонентов, зависящих от p , причем с ростом p

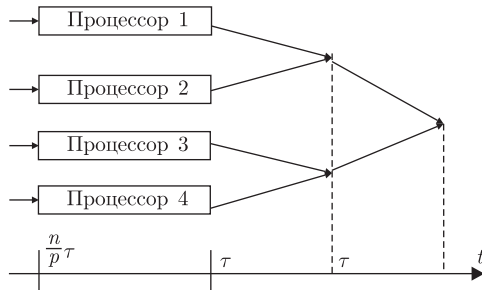


Рис. 2

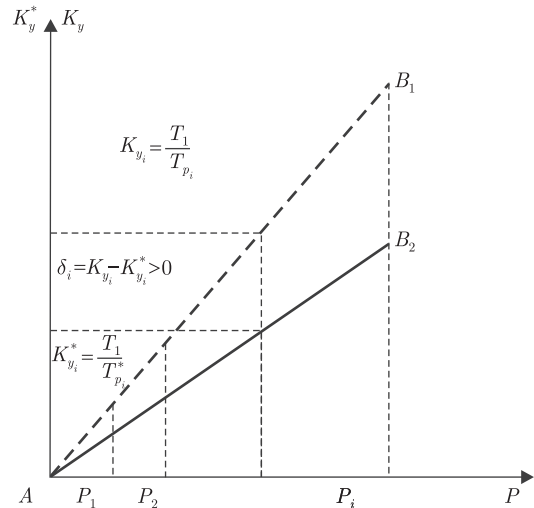


Рис. 3

первый компонент уменьшается линейно, а второй — увеличивается логарифмически. Отсюда следует, что, по меньшей мере применительно к задачам и схемам такого рода, выражение ускорения процесса вычислений в блоке из множества параллельных процессоров в сравнении с процессом решения той же задачи в одном процессоре приобретает следующий вид:

$$K_y^* = \frac{T_1}{T_p^*} = \frac{\tau n}{\tau \frac{n}{p} + \tau \log_2 p} < p,$$

в то время как

$$K_y = \frac{T_1}{T_p} = \frac{\tau n}{\tau \frac{n}{p}} = p,$$

где K_y^* имеет смысл реального ускорения, а K_y — смысл гипотетического линейного ускорения.

Этот факт стилизованно изображен на рис. 3, где $K_{y_i}^*$ обозначается сплошной линией B_2 , а K_{y_i} — штриховой B_1 . И хотя $K_{y_{i+1}}^* - K_{y_i}^* < K_{y_i} - K_{y_{i-1}}$, все равно

$$K_{y_{i+1}} - K_{y_{i+1}}^* > K_{y_i} - K_{y_i}^*.$$

Иначе говоря, здесь с увеличением числа процессоров скорость переработки задачной информации растет, а ускорение в рассматриваемом смысле падает.

Правомочно полагать, что решение более сложных в вычислительном отношении задач не приведет к получению более высокого ускорения. Если также полагать, что данная задача не сложнее любой другой, то приведенное можно считать доказательством невозможности достижения линейного ускорения в любой вычислительной системе с параллельной организацией вычислений, в том числе в макроконвейерной ЭВМ с увеличением числа параллельно работающих процессов в арифметическом блоке, тем более ускорения “более чем линейного” [4].

Разумеется, изложенное никоим образом не следует понимать как тенденциозную критику безусловно продуктивного метода параллельной организации вычислений в системах, тем более в многоканальных и многофункциональных. Мотивировка данной работы — формирование реалистических представлений о точных значениях действующих скоростных параметров, что особенно важно при проектировании специализированных ВС РВ.

1. Михалевиц В. С., Капитонова Ю. В., Летичевский А. А. Организация вычислений в многопроцессорных вычислительных системах // Кибернетика. – 1984. – № 3. – С. 1–10.
2. Михалевиц В. С., Капитонова Ю. В., Летичевский А. А. О методах организации макроконвейерных вычислений // Там же. – 1986. – № 3. – С. 3–10.
3. Молчанов И. Н. Введение в алгоритмы параллельных вычислений. – Киев: Наук. думка, 1990. – 128 с.
4. Капитонова Ю. В., Летичевский А. А. Математическая теория проектирования вычислительных систем. – Москва: Наука, 1988. – 296 с.
5. Мороз-Подворчан И. Г. К вопросу о верхней границе ускорения в макроконвейерной ЭВМ // Мат. машины и системы. – 2008. – № 2. – С. 70–72.
6. Мороз-Подворчан И. Г. О полноте описания скоростных возможностей макроконвейерной ЭВМ // Там же. – 2008. – № 4. – С. 57–60.

*Институт кибернетики им. В. М. Глушкова
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 09.10.2012

І. Г. Мороз-Подворчан

До питання про реальну ефективність паралельних обчислень у проєктованих системах реального часу

Прискорення обчислень у системах залежить від кількості процесорів, що працюють паралельно. Розглядається реальна оцінка швидкісних параметрів у проєктованих системах реального часу при паралелізації обчислень.

I. G. Moroz-Podvorchan

To the question concerning the real efficiency of parallel calculations in designed real-time computer systems

The acceleration of calculations in computer systems depends on the number of parallel processors. The real estimation of speed-parameters in designed computer systems under the calculation parallelism is considered.



УДК 539.421

А. О. Камінський, М. Ф. Селіванов, Ю. О. Черноіван

Про межі застосовності наближених підходів до дослідження макроскопічних тріщин поперечного зсуву у в'язкопружних анізотропних композитах

(Представлено академіком НАН України В. Д. Кубенком)

Із застосуванням моделі тріщини з зоною передруйнування побудовано визначальні рівняння росту в задачі про розвиток тріщини поперечного зсуву у в'язкопружному анізотропному тілі. Одержані рівняння спрощено на основі припущення про малий розмір зони передруйнування у вершинах тріщини. Наведено результати порівняння отриманих за допомогою наближеного рівняння значень довговічності тіла з в'язкопружного композита із значеннями довговічності, отриманими за допомогою розв'язання точних рівнянь розвитку тріщини.

Експериментальні дослідження демонструють те, що причиною виходу з ладу елементів конструкцій із полімерних композитних матеріалів може бути стійке зростання тріщини внаслідок спадкових властивостей матеріалів компонент композита [1].

Моделі такого відкладеного руйнування в'язкопружних матеріалів побудовано в основному для випадків тріщини нормального відриву [2]. Втім, для вивчення процесів тривалого руйнування спадкових матеріалів цікавим є дослідження росту тріщин при докритичних зсувних навантаженнях. Ця робота є продовженням досліджень, початих у роботах [3, 4], в ній розглянуто можливість застосування наближених підходів для дослідження довготривалості лінійно в'язкопружних пластин з тріщинами поперечного зсуву.

Постановка задачі та застосована модель. Розглянемо двофазний композитний матеріал з однонапрямним армуванням дискретними трансверсально ізотропними волокнами. Вважатимемо, що матеріали обох фаз композита виявляють в'язкопружні властивості, які обумовлюють спадкову поведінку композита загалом. Релаксаційні модулі матеріалів компонентів у загальному випадку задані рядом функцій Міттаг–Леффлера

$$\lambda_{ij}(t) = \lambda_{(ij)\infty} + \sum_{k=1}^n \mu_{(ij)k} E_{\alpha_{(ij)},1}(-\beta_{(ij)k} t^{\alpha_{(ij)}}), \quad E_{\alpha,\delta}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{\Gamma[\alpha n + \delta]}. \quad (1)$$

© А. О. Камінський, М. Ф. Селіванов, Ю. О. Черноіван, 2013

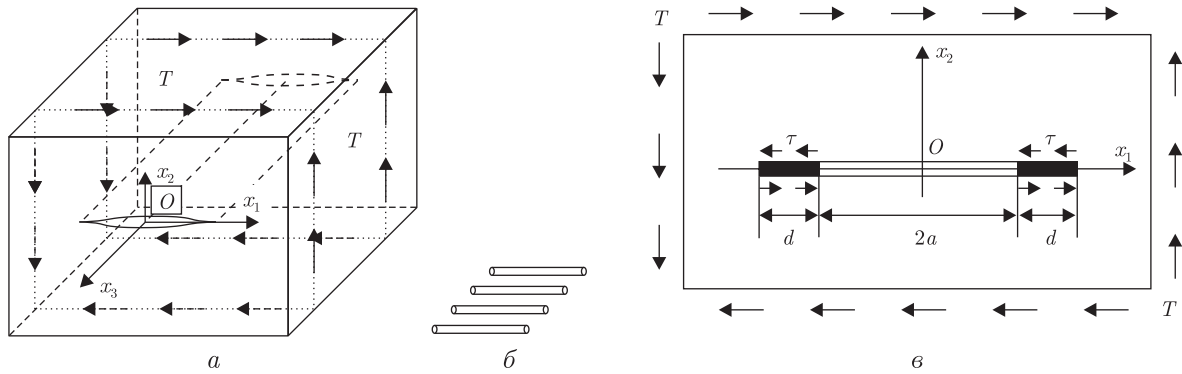


Рис. 1

Будемо досліджувати тривале руйнування тіла, виготовленого з матеріалу тіла з наскрізною тріщиною. На нескінченності на тіло діють зусилля T в нормальному до осі x_3 напрямку (рис. 1, а).

Деформування тіла відбувається за умов плоскої деформації. Тріщину розташовано в одній з площин симетрії механічних властивостей композита, під час свого розвитку тріщина не виходить за межі цієї площини. Таке припущення виконується для композитів з високим ступенем адгезії, не схильних до розшарування. Розглянемо варіант напрямку армування вздовж осі розташування тріщини x_1 (рис. 1, б).

Тріщину-щілину у в'язкопружному композиті можна подати як розріз, береги якого мають дві характерних ділянки — на одній береги взаємодіють, на іншій — ні [4]. Взаємодія берегів відбувається у вузьких зонах передруйнування на краях тріщини (рис. 1, в). При поперечному зсуві поширення тріщини стримується матеріалом у зоні вершини тріщини, поки зсув берегів у зоні вершини не перевищить критичного значення [1, 5]

$$2u(t)|_{x_1=a} \equiv \delta(t)|_{x_1=a} = \delta_{II*}, \quad (2)$$

де $2a$ — розмір тріщини; $u(t)$ — зміщення вздовж осі x_1 ; t — час.

У процесі моделювання протидії матеріалу в зоні вершини тріщини (зоні передруйнування) відповідними дотичними напруженнями будемо припускати, що ці напруження τ_0 рівномірно розподілені вздовж берегів зони передруйнування довжини $d(t)$ і не змінюються під час докритичного зростання. Для в'язкопружнопластичних матеріалів зазвичай покладають $\tau_0 = \tau_s$, де τ_s — границя текучості при зсуві. У загальному випадку цю характеристику необхідно визначити експериментально [2]. Розмір зони передруйнування $d(t)$ визначається з умови обмеженості напружень в кінці цієї зони при $x_1 = a + d(t)$.

Отже, для відповідної задачі теорії лінійної в'язкопружності маємо такі граничні умови: у нескінченній області існує розріз вздовж осі x_1 довжиною $2(a + d)$ з центром у початку координат; на поверхні розрізу діють напруження

$$\sigma_{11}(x, 0) = 0; \quad \sigma_{22}(x, 0) = 0; \quad \tau_{12} = \begin{cases} 0, & |x| \leq a, \\ \tau_0, & a < |x| \leq a + d. \end{cases}$$

У нескінченно віддалених точках площини $\tau_{12}(x, \infty) = T$. У задачі з викладеними вище умовами будемо визначати довговічність тіла, тобто тривалість часового проміжку між початковим моментом часу та початком динамічного руйнування тіла.

Рівняння розвитку тріщини у в'язкопружному композиті. Для отримання визначальних рівнянь розвитку тріщини скористаємося принципом Вольтерра або принципом пружно-в'язкопружної аналогії.

На площині x_1Ox_2 взаємний зсув берегів тріщини довжиною $2a$ в точці $(x, 0)$ для досліджуваної пружного аналога поставленої задачі, потрібний для підставлення до рівняння (2), можна обчислити за формулою

$$2u(x, a) = Lu_1(x, a), \quad u_1(x, a) = \frac{\tau_0 K_1(x, a)}{\pi}, \quad |x| \leq a + d, \quad (3)$$

де

$$K_1(x, a) = x \ln \left| \frac{aX(x) - X(a)x}{aX(x) + X(a)x} \right| - a \ln \left| \frac{X(x) - X(a)}{X(x) + X(a)} \right|, \quad X(x) = \sqrt{(a+d)^2 - x^2}.$$

У вершині тріщини ($x = a$) маємо

$$K_1(a, a) = 2a \ln \left(1 + \frac{d}{a} \right) = 2ka, \quad k = -\ln \cos B, \quad B = \frac{\pi T}{2\tau_0}.$$

Довжина d визначається з рівняння

$$\arccos \left(\frac{a}{a+d} \right) = B.$$

У виразі (3) характеристика L , пов'язана із властивостями матеріалу, визначається у такий спосіб [1]:

$$L = L(a_{ij}) = 2\sqrt{a_{11}(L_2 + a_{66})}; \quad L_2 = 2(\sqrt{a_{11}a_{22}} + a_{12}). \quad (4)$$

У виразі (4) коефіцієнти a_{ij} є компонентами тензора податливості ортотропного тіла. Ці величини можна отримати на основі відомих характеристик компонентів композита за допомогою гомогенізації [3].

На основі обґрунтування, аналогічного до наведеного для тріщини нормального відриву у роботі [2], для отримання розв'язку в'язкопружної задачі може бути застосовано принципу пружно-в'язкопружної аналогії, тобто ми можемо замінити пружні модулі відповідними їм в'язкопружними операторами. Після заміни функція пружних сталей L у рівнянні (3) перетвориться на операторну функцію, ядро якої надалі позначатимемо $L(t)$.

Процес докритичного стабільного росту тріщини поперечного зсуву, як і для тріщини нормального відриву, умовно розділимо на три періоди [2]: інкубаційний, перехідний і основний. Виходячи з принципу Вольтерра і співвідношень для визначення пружного зсуву берегів тріщини (2), запишемо рівняння розвитку

При $x_1 = a_0$ (a_0 — початковий напіврозмір тріщини) маємо розкриття для інкубаційного періоду, під час якого спостерігається зсув берегів тріщини без її зростання:

$$\delta(t) = \delta(a_0) + \int_0^t L'(t - \tau) \delta(a_0) d\tau. \quad (5)$$

Отже, маємо таке рівняння розвитку тріщини:

$$\delta(a_0) \left[1 + \int_0^{t_0} L'(t_0 - \tau) d\tau \right] = \delta_{II*}. \quad (6)$$

При $a_0 < x_1 \leq a_0 + d_0$ (d_0 — початковий розмір зони передруйнування) маємо розкриття для перехідного періоду

$$\delta(t) = \delta[a(t)] + \int_0^{t_0} L'(t - \tau) \delta(a(t), a_0) d\tau + \int_{t_0}^t L'(t - \tau) \delta[a(t), a(\tau)] d\tau, \quad (7)$$

де t_0 — тривалість інкубаційного періоду; за час цього періоду тріщина стартує і проходить відстань, яка дорівнює довжині її початкової кінцевої зони. Тоді рівняння росту тріщини має вигляд

$$\delta[a(t)] + \int_0^{t_0} L'(t - \tau) \delta(a(t), a_0) d\tau + \int_{t_0}^t L'(t - \tau) \delta[a(t), a(\tau)] d\tau = \delta_{II*}. \quad (8)$$

При $x_1 > a_0 + d_0$ маємо розкриття для основного періоду

$$\delta(t) = \delta[a(t)] + \int_{t'}^t L'(t - \tau) \delta[a(t), a(\tau)] d\tau, \quad (9)$$

де t' визначається з рівняння $a(t) - a(t') = d(t)$; за час цього періоду тріщина повільно підростає до свого критичного розміру, після чого починається її динамічний розвиток.

Відповідні рівняння росту

$$\delta[a(t)] + \int_{t'}^t L'(t - \tau) \delta[a(t), a(\tau)] d\tau = \delta_{II*}. \quad (10)$$

Таким чином, довговічність тіла t_* у загальному випадку може бути визначена, як момент часу, коли розв'язок рівняння (10) виходить на вертикальну асимптоту.

Наближення для макроскопічної тріщини. Розкладаючи функцію K_1 у ряд Тейлора за параметром d/a , отримуємо, що

$$K_1(x, a) = 2dF\left(\frac{x-a}{d}\right) + O\left(\left[\frac{d}{a}\right]^2\right),$$

де

$$F(s) = \sqrt{1-s} + \frac{s}{2} \ln \frac{1 - \sqrt{1-s}}{1 + \sqrt{1-s}}. \quad (11)$$

Якщо d/a — мала величина,

$$K_1(x, a) = 2dF\left(\frac{x-a}{d}\right), \quad K_1(a, a) = 2d.$$

Для зростаючої тріщини у в'язкопружному тілі

$$K_1[a(t), a(\tau)] = 2d(\tau)F\left[\frac{a(t) - a(\tau)}{d(\tau)}\right].$$

Якщо прискорення поширення тріщини — мала величина,

$$a(t) - a(\tau) = a'(t)(t - \tau), \quad t' \leq \tau \leq t, \quad a(t) - a(t') = d(t').$$

Враховуючи те, що $d(\tau) = ka(\tau)$, у рівнянні основного періоду зростання тріщини (10) робимо заміну

$$s = \frac{a(t) - a(\tau)}{d(\tau)} = \frac{a'(t)(t - \tau)}{a(t) - a'(t)(t - \tau)}.$$

Підставляючи

$$t - \tau = k \frac{a(t)}{a'(t)} \frac{s}{1 + ks}, \quad d\tau = -k \frac{a(t)}{a'(t)} \frac{ds}{(1 + ks)^2}, \quad a(\tau) = \frac{a(t)}{1 + ks}$$

та

$$\delta_* = \frac{2L_0\tau_0ka_*}{\pi},$$

де a_* — критичне значення напівдовжини тріщини, до рівняння основного періоду зростання тріщини, отримаємо

$$1 + k \frac{a(t)}{a'(t)} \int_0^1 L' \left(k \frac{a(t)}{a'(t)} \frac{s}{1 + ks} \right) \frac{F(s)}{(1 + ks)^3} ds = \frac{a_*}{a(t)}.$$

Таким чином, пов'язану з швидкістю зростання тріщини величину $\tilde{a} = ka(t)/a'(t)$ можна отримати як функцію довжини тріщини $\tilde{a} = G(a)$ з рівняння

$$\tilde{a}H(\tilde{a}) = \frac{a_*}{\gamma}a - 1, \quad H(\tilde{a}) = \int_0^1 L' \left(\frac{s\tilde{a}}{1 + ks} \right) \frac{F(s)}{(1 + ks)^3} ds.$$

Довжина тріщини буде пов'язана з часом рівнянням

$$\int_{a_0}^a \frac{G(l)}{kl} dl = \int_{t_0}^t dt.$$

Отже, довговічність тіла з тріщиною можна знайти так:

$$t_* = t_0 + \frac{1}{k} \int_{a_0}^{a_*} \frac{G(l)}{l} dl.$$

Результати порівняння довговічностей, отриманих за допомогою загального підходу (рівняння (6), (8), (10)), та довговічностей, обчислених на основі викладених вище наближень, подано у табл. 1. Дані наведено у формі відносної похибки наближеного значення до

Таблиця 1

$\frac{a_*}{a_0}$	$c_1 = 0,2$						$c_1 = 0,33$						
	$\tau_0/T = 3$		$\tau_0/T = 5$		$\tau_0/T = 7$		$\tau_0/T = 3$		$\tau_0/T = 5$		$\tau_0/T = 7$		
1,5	1)	2,25	48,5%	2,69	24,2%	2,98	18,0%	2,42	48,4%	2,86	24,1%	3,15	17,9%
	2)	1,51	48,5%	1,94	24,2%	2,23	18,0%	1,37	48,5%	1,81	24,2%	2,10	18,0%
	3)	2,25	48,5%	2,69	24,2%	2,98	18,0%	2,42	48,4%	2,86	24,1%	3,15	17,9%
	4)	2,20	48,6%	2,64	24,3%	2,93	18,1%	2,34	48,5%	2,78	24,2%	3,07	18,0%
	5)	2,09	48,8%	2,53	24,4%	2,82	18,2%	2,19	48,7%	2,63	24,3%	2,91	18,1%
	6)	1,54	48,6%	1,97	24,3%	2,26	18,1%	1,43	48,6%	1,86	24,3%	2,15	18,1%
	7)	2,09	48,8%	2,53	24,4%	2,82	18,2%	2,19	48,7%	2,63	24,3%	2,91	18,1%
	8)	2,07	48,8%	2,50	24,4%	2,79	18,2%	2,15	48,7%	2,58	24,4%	2,87	18,1%
2,5	1)	3,55	50,0%	3,98	33,7%	4,27	30,2%	3,74	49,8%	4,17	33,4%	4,46	29,9%
	2)	2,81	50,1%	3,25	33,7%	3,54	30,1%	2,67	50,0%	3,11	33,7%	3,40	30,2%
	3)	3,55	50,0%	3,98	33,7%	4,27	30,2%	3,74	49,8%	4,17	33,4%	4,46	29,9%
	4)	3,48	50,3%	3,92	33,9%	4,21	30,4%	3,63	50,2%	4,07	33,8%	4,36	30,3%
	5)	3,35	50,6%	3,79	34,2%	4,08	30,7%	3,46	50,5%	3,90	34,1%	4,18	30,6%
	6)	2,82	50,3%	3,26	33,9%	3,54	30,4%	2,71	50,3%	3,15	33,9%	3,44	30,4%
	7)	3,35	50,6%	3,79	34,2%	4,08	30,7%	3,46	50,5%	3,90	34,1%	4,18	30,6%
	8)	3,32	50,7%	3,76	34,3%	4,05	30,8%	3,41	50,6%	3,85	34,2%	4,13	30,7%

точного (додатні значення відповідають випадку, коли наближене значення є більшим за точне). (E_0 – миттєве значення модуля Юнга; E_∞ – довготривале значення модуля Юнга; верхній індекс (1) відповідає армуванню, (2) – наповнювачу.) Стовпчики 2–4 – $c_1 = 0,2$, стовпчики 5–7 – $c_1 = 0,33$. Кожна пара чисел відповідає довговічності тіла з тріщиною ($\lg t_N, \lg(t, c)$), збільшенню довговічності при використанні наближеного підходу; номер перед круглою дужкою вказує на набір параметрів $\{\lg E_0^{(1)}/E_0^{(2)}, -\lg \beta^{(1)}/\beta^{(2)}/\alpha, \lg E_0^{(1)}/E_\infty^{(1)}\}$: 1-й – $\{1, -1, 0\}$, 2-й – $\{1, -1, 2\}$, 3-й – $\{1, 2, 0\}$, 4-й – $\{1, 2, 2\}$, 5-й – $\{1, 5, -1, 0\}$, 6-й – $\{1, 5, -1, 2\}$, 7-й – $\{1, 5; 2, 0\}$, 8-й – $\{1, 5; 2, 2\}$.

Аналіз даних, викладених у табл. 1, дає змогу стверджувати, що, хоча зі збільшенням відношення τ_0/T , що призводить до зменшення величини d/a , відмінність між значенням довговічності для різних підходів до розв'язання задачі зменшується, цією відмінністю неможна нехтувати, враховуючи те, що наближені макropідходи дають завищені значення довговічності.

Також слід відзначити, що вплив зміни жорсткості матеріалу на відмінність результатів для довговічності є незначним.

1. Серенсен С. В., Зайцев Г. П. Несущая способность тонкостенных конструкций из армированных пластиков с дефектами. – Киев: Наук. думка, 1982. – 295 с.
2. Каминский А. А. Разрушение вязкоупругих тел с трещинами. – Киев: Наук. думка, 1990. – 312 с.
3. Каминський А. О., Селіванов М. Ф., Черноіван Ю. О. Про докритичний розвиток тріщини зсуву в композиті з в'язкопружними компонентами // Мат. методи та фіз.-мех. поля. – 2010. – 53, № 1. – С. 99–108.
4. Каминський А. О., Селіванов М. Ф., Черноіван Ю. О. Докритичний розвиток тріщини поздовжнього зсуву у в'язкопружному композиті // Доп. НАН України. – 2010. – № 11. – С. 37–44.
5. Ву Э. Прочность и разрушение композитов // Композиционные материалы. Т. 5. – Разрушение и усталость / под. ред. Л. Браутман. – Москва: Мир, 1978. – 484 с.

А. А. Каминский, М. Ф. Селиванов, Ю. А. Черноиван

О границах применимости приближенных подходов к исследованию макроскопических трещин поперечного сдвига в вязкоупругих анизотропных композитах

С использованием модели трещины с зоной предразрушения построены определяющие уравнения роста в задаче о развитии трещины поперечного сдвига в вязкоупругом анизотропном теле. Полученные уравнения упрощены на основе предположения о малом размере зоны предразрушения в вершинах трещины. Приведены результаты сравнения полученных с помощью приближенного уравнения значений долговечности тела из вязкоупругого композита со значениями долговечности, которые были получены с помощью решения точных уравнений развития трещины.

A. A. Kaminsky, M. F. Selivanov, Yu. O. Chornoivan

On the applicability of approximate approaches to the study of macroscopic mode II cracks in viscoelastic anisotropic composites

The constitutive equations of mode II crack growth in a viscoelastic anisotropic body are obtained, by using the model of crack with prefracture zone. The equations are simplified for the case of small prefracture zones at the tips of a crack. The longevity values for the body of a viscoelastic composite are compared with those for the simplified approach and the precise solution.

О связной устойчивости трехмашинной энергетической системы при импульсных возмущениях

Найдены достаточные условия связной устойчивости трехкомпонентной энергосистемы с импульсами и запаздыванием в условиях наличия более мощного дополнительного генератора. Представлены оценки областей устойчивости в пространстве параметров системы.

Настоящая работа посвящена исследованию связной устойчивости трехмашинной энергосистемы при импульсных возмущениях с запаздыванием в условиях наличия эталонного генератора, который моделируется шинами постоянного напряжения. Применяемый нами подход для анализа устойчивости систем основан на некоторых результатах работ [1–4], в которых рассматриваются общие вопросы устойчивости импульсных систем, систем с последействием, устойчивости (в том числе связной) крупномасштабных систем, устойчивости систем с запаздыванием и импульсным воздействием.

Постановка и анализ устойчивости. Рассмотрим математическую модель энергосистемы, состоящую из трех генераторов в виде

$$M_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = P_{mi} - P_{ei}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1)$$

где M_i — инерционная постоянная; P_{mi} — механическая мощность на валу машины; θ_i — угол поворота ротора i -го генератора относительно некоторой синхронной оси вращения; P_{ei} — активные мощности, определяемые с помощью соотношения

$$P_{ei} = E_i U Y_{i,4} \sin x_i + \sum_{j=1}^3 E_i E_j Y_{ij} \sin(x_i - x_j),$$

где E_i — э. д. с. i -й машины; Y_{ii} — собственные проводимости машины; Y_{ij} — взаимные проводимости, причем $Y_{ij} = Y_{ji}$. Имеющиеся слагаемые $E_i U Y_{i,4} \sin x_i$ соответствуют шинам постоянного напряжения с $U = E_4$. Модель с шинами постоянного напряжения может применяться при описании динамики энергосистемы, в которой один из генераторов системы имеет существенно большую мощность, чем все остальные [5].

Пусть $Q_{ij} = E_i E_j Y_{i,j}$, $i, j = 1, 2, 3$, $P_{mi} = 0$ и $Q_i = E_i U Y_{i,4}$, $i = 1, 2, 3$. Тогда уравнения (1) принимают вид

$$M_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = -Q_i \sin x_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 \sin(x_i - x_j), \quad i = 1, 2, 3. \quad (2)$$

Предположим, что в математической модели трехмашинной энергосистемы учитываются импульсные возмущения и последействие в цепи обратной связи. В этом случае в общей постановке система принимает вид:

$$M_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} + D_i \frac{dx_i}{dt} = P_{mi} - P_{ei} + P_{\tau i}, \quad t \geq t_0, \quad t \neq t_k, \quad (3)$$

$$x_i(t_k) = I_{ki}(\mathbf{x}_i(\tau_k^-)), \quad (4)$$

$$\frac{dx_i}{dt}(\tau_k) = J_{ki}(\mathbf{x}_i(\tau_k^-)), \quad (5)$$

$$x_i(t) = \varphi_i(t), \quad t_0 - r \leq t \leq t_0, \quad (6)$$

где $P_{\tau_i} = \alpha_i \sin(k_i x_i(t - r))$, α_i , k_i , r — некоторые постоянные; $t_0 < \tau_1 < \dots < \tau_k < \dots$, $k \in \mathbb{N}$, $\lim_{k \rightarrow \infty} \tau_k = \infty$, $I_{ki}, J_{ki}, \varphi_i, \psi_i \in C(\mathbb{R}, \mathbb{R})$ и $I_{ki}(0) = J_{ki}(0) = 0$, $k \in \mathbb{N}$.

Из физических соображений будем считать, что в задаче (3)–(6) мгновенным изменениям подвержены только скорости. Положим также $P_{mi} = 0$, тогда система (3)–(5) приобретет вид

$$M_i \ddot{x}_i + D_i \dot{x}_i + Q_i \sin x_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 \sin(x_j - x_i) + \alpha_i \sin k_i x_i(t - r), \quad (7)$$

$$t \in [t_0, +\infty), \quad t \neq \tau_k, \quad k \in \mathbb{N}, i = 1, 2, 3,$$

$$\dot{x}_i(\tau_k^+) = J_{ki}(\mathbf{x}_i(\tau_k)), \quad k \in \mathbb{N}.$$

Будем считать, что данная система имеет место при $E = E_f$. Общий случай системы будем подразумевать в виде:

$$M_i \ddot{x}_i + D_i \dot{x}_i + Q_i \sin x_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 Q_{ij} \sin(x_j - x_i) + \alpha_i \sin k_i x_i(t - r), \quad i = 1, 2, 3, \quad (8)$$

$$t \in [t_0, +\infty), \quad t \neq \tau_k, \quad k \in \mathbb{N},$$

$$\dot{x}_i(\tau_k^+) = J_{ki}(\mathbf{x}_i(\tau_k)), \quad k \in \mathbb{N}.$$

Замечание 1. В системе (7) импульсы не зависят от матрицы взаимосвязи, поскольку они лишены связей между системами.

После линеаризации получим систему

$$M_i \ddot{x}_i + D_i \dot{x}_i + Q_i x_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 (x_j - x_i) + A_i x_i(t - r), \quad i = 1, 2, 3, \quad (9)$$

$$t \in [t_0, +\infty), \quad t \neq \tau_k, \quad k \in \mathbb{N},$$

$$\dot{x}_i(\tau_k^+) = c_{1ki} x_i(\tau_k) + c_{2ki} \dot{x}_i(\tau_k), \quad k \in \mathbb{N},$$

где c_{1ki} , c_{2ki} — некоторые действительные постоянные, $A_i = \alpha_i k_i$, $i = 1, 2, 3$, $k \in \mathbb{N}$.

С учетом линейного представления (9) матричную функцию Ляпунова будем брать в виде

$$\begin{aligned} v_{ii}(\mathbf{x}_i) &= M_i \dot{x}_i^2 + 2R_i \dot{x}_i x_i + Q_i x_i^2, \quad i = 1, 2, 3, \\ v_{ij}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) &= \frac{1}{2} Q_{ij} (x_i - x_j)^2, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad i \neq j. \end{aligned} \quad (10)$$

Матрица-функция (10) используется для построения скалярной функции

$$V(\mathbf{x}) = \beta^T U(\mathbf{x}) \beta, \quad \beta \in \mathbb{R}_+^3. \quad (11)$$

Взяв в (11) вектор β единичным, получим функцию Ляпунова в виде

$$v(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^3 (\dot{x}_i^2 + 2R_i x_i \dot{x}_i + Q_i x_i^2) + \sum_{i=1}^3 (x_i - x_j)^2.$$

Рассмотрим производную этой функции вдоль системы (9):

$$\begin{aligned} \left. \frac{dv(\mathbf{x})}{dt} \right|_{(9)} &= \sum_{i=1}^3 \left(-D_i \dot{x}_i - Q_i x_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 (x_j - x_i) + A_i x_i (t-r) \right) + 2R_i \dot{x}_i^2 + \\ &+ \frac{2R_i}{M_i} x_i \left(-D_i \dot{x}_i - Q_i x_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 (x_j - x_i) + A_i x_i (t-r) \right) + 2 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 (\dot{x}_j - \dot{x}_i)(x_j - x_i) \leq \\ &\leq 2 \sum_{i=1}^3 ((-D_i + R_i) \dot{x}_i^2 - \tilde{R}_i Q_i x_i^2 - \tilde{R}_i D_i x_i \dot{x}_i) + 2 \sum_{i=1}^3 x_i (t-r) (\dot{x}_i - \tilde{R}_i x_i) - \\ &- 2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 Q_{ij} x_i (x_i - x_j), \end{aligned}$$

где введено обозначение $\tilde{R}_i = R_i/M_i$.

Из неравенства Коши–Буняковского следует, что

$$\sum_{i=1}^3 A_i x_i (t-r) (\dot{x}_i + R_i x_i) \leq \sqrt{\sum_{i=1}^3 \frac{A_i^2}{M_i} x_i^2 (t-r)} \sqrt{\sum_{i=1}^3 M_i (\dot{x}_i + R_i x_i)^2}.$$

Покажем далее, что выполняется оценка

$$\sqrt{\sum_{i=1}^3 \frac{A_i^2}{M_i} x_i^2 (t-r)} \sqrt{\sum_{i=1}^3 M_i (\dot{x}_i + R_i x_i)^2} \leq \max_{i=1,2,3} \frac{|A_i|}{\sqrt{Q_i M_i - R_i^2}} \sqrt{v(t)v(t-r)}. \quad (12)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} v(\mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^3 (M_i \dot{x}_i^2 + 2R_i x_i \dot{x}_i + Q_i x_i^2) + \sum_{i=1}^3 (Q_i x_i - x_j)^2 \geq \\ &\geq \sum_{i=1}^3 \left(M_i \dot{x}_i^2 + 2R_i x_i \dot{x}_i + \frac{R_i^2}{M_i} x_i^2 + \left(Q_i - \frac{R_i^2}{M_i} \right) x_i^2 \right) \geq \sum_{i=1}^3 \left(Q_i - \frac{R_i^2}{M_i} \right) x_i^2, \end{aligned}$$

то

$$\inf_{\|\mathbf{x}\|=1} \frac{v}{\sum_{i=1}^3 \frac{A_i}{M_i} x_i^2} = \inf_{\|\mathbf{x}\|=1} \frac{\sum_{i=1}^3 \left(Q_i - \frac{R_i^2}{M_i} \right) x_i^2}{\sum_{i=1}^3 \frac{A_i}{M_i} x_i^2} = \min_{i=1,2,3} \frac{Q_i M_i - R_i^2}{A_i^2}$$

откуда

$$\sum_{i=1}^3 \frac{A_i^2}{M_i} x_i^2 (t-r) \leq \max_{i=1,2,3} \frac{A_i^2}{Q_i M_i - R_i^2} v(t-r).$$

Аналогично можно показать, что

$$\sum_{i=1}^3 M_i (\dot{x}_i + \tilde{R}_i x_i)^2 \leq v.$$

Из этих двух неравенств следует неравенство (12).

Будем требовать, чтобы \tilde{R}_i $i = 1, 2, 3$, были равны между собой и обозначим $\tilde{R}_i = \tilde{R}$.

Пусть $p(s) = (1+q)^2 s$, где $q > 0$ — некоторый параметр. Тогда при условии $v(t-r) \leq p(v(t))$ верным будет неравенство

$$\begin{aligned} \dot{v}(\mathbf{x})|_{(9)} &\leq -2 \sum_{i=1}^3 \left((D_i - R_i) \dot{x}_i^2 + \frac{R_i Q_i}{M_i} x_i^2 + \frac{R_i D_i}{M_i} x_i \dot{x}_i \right) + \\ &+ 2(1+q) \max_{i=1,2,3} \frac{|A_i|}{\sqrt{Q_i M_i - R_i^2}} v - 2 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 \tilde{R} Q_{ij} (x_j - x_i)^2 \leq \\ &\leq 2 \sum_{i=1}^3 \left((-D_i + \tilde{R} M_i + (1+q)\lambda M_i) \dot{x}_i^2 - \tilde{R} (D_i - 2(1+q)\lambda M_i) x_i \dot{x}_i - \right. \\ &\quad \left. - Q_i (\tilde{R} - (1+q)\lambda) x_i^2 \right) - 2 \max\{0, (1+q)\lambda - \tilde{R}\} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 (x_j - x_i)^2, \end{aligned}$$

где $\lambda = \max_{i=1,2,3} \left(|A_i| / \left(M_i \sqrt{Q_i/M_i - \tilde{R}^2} \right) \right)$. Для отрицательной определенности этой квадратичной формы необходимо, чтобы

$$\tilde{R} - (1+q)\lambda > 0,$$

откуда следует равенство

$$\max\{0, (1+q)\lambda - \tilde{R}\} = 0.$$

Поэтому для полной производной функции Ляпунова будет иметь место оценка

$$\begin{aligned} \dot{v}(\mathbf{x})|_{(9)} \leq & 2 \sum_{i=1}^3 ((-D_i + \tilde{R}M_i + (1+q)\lambda M_i)\dot{x}_i^2 - \tilde{R}(D_i - 2(1+q)\lambda M_i)x_i\dot{x}_i - \\ & - Q_i(\tilde{R} - (1+q)\lambda)x_i^2). \end{aligned} \quad (13)$$

Для того чтобы существовало $q > 0$, при котором квадратичная форма (13) будет отрицательно определенной, необходимо и достаточно, чтобы эта форма была отрицательно определенной при $q = 0$. Получим условие отрицательной определенности этой формы в виде системы неравенств:

$$\begin{aligned} \tilde{R}^2(D_i - 2\lambda M_i)^2 - 4(D_i - \tilde{R}M_i - \lambda M_i)Q_i(\tilde{R} - \lambda) &< 0, \quad i = 1, 2, 3, \\ \tilde{R} &> \lambda. \end{aligned} \quad (14)$$

Рассмотрим дискретную часть системы. Требование $v(\tau_k + 0, \mathbf{x}(\tau_k + 0)) \leq v(\tau_k, \mathbf{x}(\tau_k))$, $k \in \mathbb{N}$, приводит к неравенству

$$\sum_{i=1}^3 (M_i(c_{1ik}x_i + c_{2ik}\dot{x}_i)^2 + 2M_i\tilde{R}(c_{1ik}x_i + c_{2ik}\dot{x}_i)x_i) \leq \sum_{i=1}^3 (M_i\dot{x}_i^2 + 2M_i\tilde{R}\dot{x}_i x_i)$$

или, что то же самое, к неравенствам

$$(c_{2ik}^2 - 1)\dot{x}_i^2 + 2(c_{1ik}c_{2ik} + \tilde{R}(c_{2ik} - 1))x_i\dot{x}_i + 2(\tilde{R}c_{1ik} + c_{1ik}^2)x_i^2 \leq 0, \quad i = 1, 2, 3.$$

Отрицательная полуопределенность этой формы имеет место в случае выполнения условий

$$\begin{aligned} |c_{2ik}| &\leq 1, \\ -\tilde{R}^2(1 - c_{2ik})^2 - 2\tilde{R}c_{1ik}(1 - c_{2ik}) - c_{1ik}^2 &\geq 0, \end{aligned} \quad (15)$$

где $i = 1, 2, 3$, $k \in \mathbb{N}$.

Если $c_{2ik} \neq 1$, то второе неравенство в (15) позволяет однозначно определить параметр \tilde{R} , поэтому условия (15) равносильны условиям

$$\begin{aligned} |c_{2ik}| &\leq 1, \\ \tilde{R} &= -\frac{c_{1ik}}{1 - c_{2ik}}, \end{aligned} \quad (16)$$

где $i = 1, 2, 3$, $k \in \mathbb{N}$. Из (16) также следует, что величины $-c_{1ik}/(1 - c_{2ik})$ при разных значениях коэффициента i равны между собой. Случай $c_{2ik} = 1$, $c_{1ik} = 0$ соответствует отсутствию импульсов и, очевидно, удовлетворяет требованию $v(\tau_k + 0, \mathbf{x}(\tau_k + 0)) \leq v(\tau_k, \mathbf{x}(\tau_k))$. В этом случае на \tilde{R} не налагаются ограничения. Если $c_{2ik} = 1$, но $c_{1ik} \neq 0$, то, как это видно из второго неравенства в (16), данное требование удовлетворяться не будет.

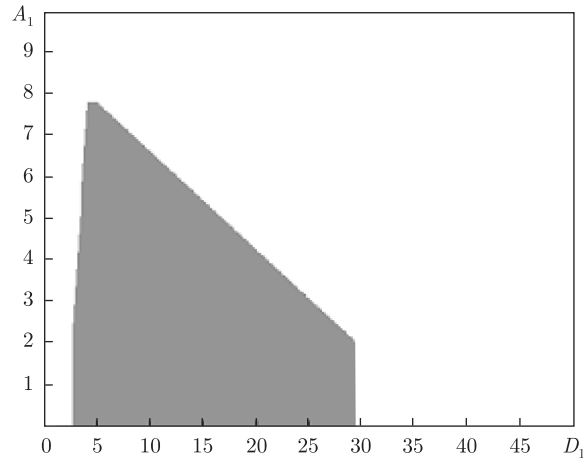


Рис. 1. Оценка области связной асимптотической устойчивости системы (8) в пространстве параметров D_1 , A_1 при $A_2 = A_3 = 2$, $M_i = 1$, $Q_i = 20$, $i = 1, 2, 3$, $D_2 = D_3 = 5$, $c_{1ik} = -0,5$, $c_{2ik} = 0,5$, $i = 1, 2, 3$, $k \in \mathbb{N}$ и произвольных r , Q_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$

Принимая во внимание неравенства (14), получим условия

$$\begin{aligned} & \frac{c_{1ik}^2}{(1 - c_{2ik})^2} (D_i - 2\lambda M_i)^2 - 4 \left(D_i + \frac{c_{1ik}}{1 - c_{2ik}} M_i - \lambda M_i \right) Q_i \left(-\frac{c_{1ik}}{1 - c_{2ik}} - \lambda \right) < 0, \\ & -\frac{c_{1ik}}{1 - c_{2ik}} > \lambda, \\ & |c_{2ik}| \leq 1, \\ & \frac{c_{11k}}{1 - c_{21k}} = \frac{c_{12k}}{1 - c_{22k}} = \frac{c_{13k}}{1 - c_{23k}}, \\ & i = 1, 2, 3, \quad k \in \mathbb{N}, \quad \lambda = \max_{i=1,2,3} \frac{|A_i|}{M_i \sqrt{\frac{Q_i}{M_i} - \frac{c_{1ik}^2}{(1 - c_{2ik})^2}}}. \end{aligned} \tag{17}$$

Таким образом, воспользовавшись методами доказательства теоремы 1 работы [6], можно установить, что система уравнений и неравенств (17) является достаточными условием асимптотической устойчивости системы (9), а значит, и системы (8) при фундаментальной матрице взаимосвязи.

Замечание 2. Если выполняются условия (17), то система (8) связно асимптотически устойчива, поскольку в эти условия устойчивости не входят параметры Q_{ij} .

Численное построение оценки области устойчивости и анализ результатов. Зафиксируем часть параметров и будем рассматривать устойчивость системы при помощи условий (17) в пространстве остальных параметров. А именно, пусть в системе (8) заданы следующие параметры: $A_2 = A_3 = 2$, $M_i = 1$, $Q_i = 5$, $i = 1, 2, 3$, $D_1 = D_2 = 5$, $c_{1ik} = -1$, $c_{2ik} = 0,5$, $i = 1, 2, 3$, $k \in \mathbb{N}$. Параметры r , Q_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$, можно считать произвольными. Построение оценки области будет производиться в пространстве параметров D_1 и A_1 . Область подана на рис. 1.

Отметим, что, согласно (17), зависимость условий устойчивости от импульсного воздействия выражается лишь в виде зависимости от параметра $\tilde{R} = -c_{2ik}/(1 - c_{1ik})$, поэтому

построенная для некоторого \tilde{R} оценка области устойчивости будет также актуальной и при всех иных комбинациях параметров c_{1ik} , c_{2ik} , $i = 1, 2, 3$, $k \in \mathbb{N}$, которые соответствуют этому значению \tilde{R} .

Покажем, что границы всех этих оценок областей устойчивости являются кусочно-линейными. Рассмотрим сперва случай, когда $|A_i|$ и D_i не зависят от i . Предположим также, что от i не зависят константы M_i и Q_i . Обозначим $|A_i| = A$, $D_i = D$, $M_i = M$, $Q_i = Q$, $\mu = \lambda/A$. Пусть $\tilde{R} = -c_{2ik}/(1 - c_{1ik})$, тогда из условий (17) следует неравенство

$$\begin{aligned} & \tilde{R}^2(4\mu^2 A^2 M^2 - 4\mu A M D + D^2) - 4Q(A^2 \mu^2 M - A\mu D + D\tilde{R} - \tilde{R}^2 M) < 0, \\ & -4A^2 + 4\frac{D}{M\mu}A + (D\tilde{R} - 2Q)^2 - 4\frac{Q}{M\mu^2} < 0, \end{aligned}$$

откуда

$$A \in \left(-\infty, \frac{D}{2\mu M} - \frac{Q}{2M}|D - 2M\tilde{R}| \right) \cup \left(\frac{D}{2\mu M} + \frac{Q}{2M}|D - 2M\tilde{R}|, \infty \right). \quad (18)$$

Из (18) видно, что границы оценки области устойчивости являются линейной зависимостью A_i от D_i .

Требование $\tilde{R} > \lambda$ приводит к исключению правого интервала в (18), и оценка области устойчивости приобретает связный вид, изображенный, например, на рис. 1.

Отметим, что граница оценки области на рис. 1 содержит в том числе прямолинейные участки, параллельные координатным осям: вертикальные и горизонтальный. Однако при нулевых значениях амплитуд A_2 и A_3 вертикальных участков уже нет, поэтому их существование следует связывать с фигурирующим в условиях устойчивости параметром λ . Кроме того, из проведенных анализов для промежуточных значений параметров A_2 и A_3 следует, что имеет место следующий характер исчезновения вертикальных участков при стремящихся к нулю параметрах A_2 и A_3 . А именно, левый вертикальный участок постепенно смещается влево, а правый удаляется вправо на бесконечность.

Таким образом, из полученных результатов следует, что стабилизация энергетической системы с последствием при помощи демпфирования возможна лишь локально: начиная с определенных достаточно больших значений такая стабилизация оказывается невозможной.

Полученные оценки области устойчивости в пространстве параметров демпфирования и амплитуды запаздывания имеют вид полигонов. Такой характер этих оценок говорит о том, что возможным здесь является расширение использования аналитических методов исследований в сравнении с численными.

1. Груйич Л. Т., Мартынюк А. А., Риббенс-Павелла М. Устойчивость крупномасштабных систем при структурных возмущениях. – Киев: Наук. думка, 1984. – 308 с.
2. Ribbens-Pavella M. Transient stability of multimachine power systems by Lyapunov's direct method. – IEEE PES Winter Meeting. Conf. Paper. – New York, January–February, 1971. – P. 1–9.
3. Pai M. A., Narayana C. I. Stability of large scale power systems. – Proc. Sixth IFAC Congr., Boston, Mass., 1975. – P. 1–10.
4. Jocić L., Ribbens-Pavella M., Šiljak D. D. Multimachine power systems stability decomposition and aggregation // IEEE Trans. Autom. Contr. – 1978. – **23**, No 2. – P. 325–332.
5. Вайман М. Я. Устойчивость нелинейных механических и электромеханических систем. – Москва: Машиностроение, 1981. – 126 с.

6. Слынько В. И. Об условиях устойчивости движения линейных импульсных систем с запаздыванием // Прикл. механика. – 2005. – 41, № 6. – С. 130–138.

*Институт механики им. С. П. Тимошенко
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 25.12.2012

Академік НАН України **А. А. Мартинюк, І. Л. Іванов**

**Про зв'язну стійкість тримашинної енергетичної системи
при імпульсних збуреннях**

Знайдено достатні умови зв'язної стійкості трикомпонентної енергосистеми з імпульсами та запізненням в умовах наявності більш потужного додаткового генератора. Наведено оцінки областей стійкості у просторі параметрів системи.

Academician of the NAS of Ukraine **A. A. Martyniuk, I. L. Ivanov**

**On the connective stability of a three-machine energetic system with
impulsive disturbances**

The sufficient conditions for the connective stability of a three-machine energetic system with impulses and time-delay are found. The estimations of the stability regions in the space of parameters of the system are given.

Об условиях замыкания траектории в трехмерном пространстве

(Представлено академиком НАН Украины А. А. Мартынюком)

Приводятся условия существования замкнутой траектории в системе, заданной в трехмерном пространстве. Рассмотрена консервативная система.

Рассматривается неустойчивость вращений твердого тела, которая устанавливается с помощью теоремы о неустойчивости Четаева ([1], с. 27–32). К примеру, который рассмотрен Четаевым, добавляются сведения о замкнутости траектории. Рассмотрены симметрия и бифуркация в трехмерном пространстве, которые определяют сигнатуру спектра характеристических показателей Ляпунова (ХПЛ) для рассматриваемой системы.

В качестве исходных результатов, необходимых для доказательства симметрии трехмерной траектории, приведем некоторые сведения о принципе симметрии [2].

Запишем двумерную систему в следующем виде:

$$\frac{dx_1}{dt} = F_1(x), \quad \frac{dx_2}{dt} = F_2(x), \quad (1)$$

где $x_1, x_2 \in \mathbb{R}$ и $F_1 \in C(\mathbb{R}^2, \mathbb{R})$, $F_2 \in C(\mathbb{R}^2, \mathbb{R})$, и $F_i(0, 0) = 0$ ($i = 1, 2$). Геометрический принцип симметрии, на основе которого можно установить условия замыкания фазовой траектории, формулируется так: в системе (1) существует симметрия траектории, если выполняются условия четности функции $F_1(x)$ относительно x_1 и нечетности функции $F_2(x)$ относительно x_1 , т. е.

$$F_1(-x_1, x_2) = F_1(x_1, x_2), \quad F_2(-x_1, x_2) = -F_2(x_1, x_2). \quad (2)$$

Это утверждение основано на том, что на плоскости Ox_1x_2 ось Ox_2 является осью симметрии, и всякая интегральная кривая слева от оси x_2 является зеркальным отображением кривой справа.

На основе принципа симметрии можно заключить, что в системе (1) существует симметрия траектории, если выполняются условия четности функции $F_2(x)$ относительно x_2 и нечетности $F_1(x)$ относительно x_2 , т. е.

$$F_2(x_1, -x_2) = F_2(x_1, x_2), \quad F_1(x_1, -x_2) = -F_1(x_1, x_2). \quad (3)$$

Достаточно предположить, что интегральная кривая, начинаясь на оси x_1 , при дальнейшем продолжении вновь приходит на ось x_1 . Здесь ось Ox_1 является осью симметрии.

Движение твердого тела (случай Эйлера.) Теорема о неустойчивости Четаева [1] применима к задаче о неустойчивости вращения твердого тела вокруг средней оси эллипсоида инерции. Уравнения движения в этом случае имеют вид

$$J_x \frac{d\omega_x}{dt} = (J_y - J_z)\omega_y\omega_z, \quad J_y \frac{d\omega_y}{dt} = (J_z - J_x)\omega_x\omega_z, \quad J_z \frac{d\omega_z}{dt} = (J_x - J_y)\omega_x\omega_y. \quad (4)$$

Для эллипсоида инерции механической системы (4) в случае неустойчивости верны неравенства [1]

$$J_x < J_z < J_y. \quad (5)$$

В случае Эйлера оси координат являются главными центральными осями инерции, и уравнения (4) суть дифференциальные уравнения относительно проекций вектора угловой скорости ω . Учитывая неравенство (5) и полагая, что $J_x = J$, $J_z = 2J$, $J_y = 3J$, запишем систему (4) в виде

$$\frac{du}{dt} = vw, \quad \frac{dv}{dt} = \frac{1}{3}uw, \quad \frac{dw}{dt} = -uv, \quad (6)$$

где $u = \omega_x$, $v = \omega_y$, $w = \omega_z$. В уравнениях (6) существует следующая совокупность изолированных особых точек:

$$u \neq 0, \quad v = 0, \quad w = 0; \quad v \neq 0, \quad u = 0, \quad w = 0; \quad w \neq 0, \quad u = 0, \quad v = 0. \quad (7)$$

Для возмущенного движения системы (6) необходимо, чтобы начальное возмущение было, по крайней мере, по двум координатам. Тогда изображающая точка не останется в изолированных особых точках (7). Доказательство неустойчивости системы (6), связанной с неравенством (5), приводится в [1, с. 27] на основе теоремы Четаева.

О существовании в системе (6) замкнутой траектории. Обозначим начальные условия в системе (6): при $t = 0$: $u(0) = u_0$, $v(0) = v_0$, $w(0) = w_0$.

Введем безразмерные величины \bar{u} , \bar{v} , \bar{w} , \bar{t} следующим образом: $\bar{u} = u/v_0$, $\bar{v} = v/v_0$, $\bar{w} = w/v_0$, $\bar{t} = tv_0$. Рассмотрим следующие системы: систему из первого и второго уравнений системы (6), которая отображает движение на плоскости uv

$$\frac{d\bar{u}}{d\bar{t}} = \bar{v}\bar{w}, \quad \frac{d\bar{v}}{d\bar{t}} = \frac{1}{3}\bar{u}\bar{w}; \quad (8)$$

систему из второго и третьего уравнений системы (6), которая отображает движение на плоскости vw

$$\frac{d\bar{v}}{d\bar{t}} = \frac{1}{3}\bar{u}\bar{w}, \quad \frac{d\bar{w}}{d\bar{t}} = -\bar{u}\bar{v}; \quad (9)$$

систему из первого и третьего уравнений системы (6)

$$\frac{d\bar{u}}{d\bar{t}} = \bar{v}\bar{w}, \quad \frac{d\bar{w}}{d\bar{t}} = -\bar{u}\bar{v}. \quad (10)$$

Согласно физическому аспекту задачи Эйлера, изображающая точка движется по поверхности. На основании первого интеграла системы (6) поверхность имеет вид

$$\frac{2}{3}u^2 + v^2 + w^2 = \text{const}. \quad (11)$$

При движении по поверхности (11) изображающая точка описывает замкнутую кривую. Запишем систему (6) в общем виде (безразмерные величины здесь и далее приведены без черты сверху)

$$\frac{du}{dt} = Q(u, v, w), \quad \frac{dv}{dt} = S(u, v, w), \quad \frac{dw}{dt} = F(u, v, w). \quad (12)$$

При рассмотрении системы вида (8) получим условия четности и нечетности функций $Q(u, v, w)$ и $S(u, v, w)$ относительно u

$$Q(-u, v, w) = Q(u, v, w), \quad S(-u, v, w) = -S(u, v, w), \quad (13)$$

условия четности и нечетности тех же функций относительно v

$$S(u, -v, w) = S(u, v, w), \quad Q(u, -v, w) = -Q(u, v, w), \quad (14)$$

которые устанавливают тенденцию к замыканию проекций траектории на плоскости uv с осями симметрии v и u .

При рассмотрении системы вида (9) получим условия четности и нечетности функций $S(u, v, w)$ и $F(u, v, w)$ по отношению к v

$$S(u, -v, w) = S(u, v, w), \quad F(u, -v, w) = -F(u, v, w), \quad (15)$$

условия четности и нечетности тех же функций относительно w

$$F(u, v, -w) = F(u, v, w), \quad S(u, v, -w) = -S(u, v, w), \quad (16)$$

которые устанавливают тенденцию к замыканию проекций траектории на плоскости vw с осями симметрии w и v .

При рассмотрении системы вида (10) получим условия четности и нечетности функций $Q(u, v, w)$ и $F(u, v, w)$ по отношению к u

$$Q(-u, v, w) = Q(u, v, w), \quad F(-u, v, w) = -F(u, v, w), \quad (17)$$

условия четности и нечетности тех же функций относительно w

$$F(u, v, -w) = F(u, v, w), \quad Q(u, v, -w) = -Q(u, v, w), \quad (18)$$

которые устанавливают тенденцию к замыканию проекций траектории на плоскости uw с осями симметрии w и u .

Сформулируем принцип симметрии с привлечением неповторяющихся условий из приведенных (13)–(18) на правые части уравнений (12).

В системе (12) существует замкнутая траектория, если в функциях $Q(u, v, w)$, $S(u, v, w)$, $F(u, v, w)$ выполняются следующие условия четности:

$$Q(-u, v, w) = Q(u, v, w), \quad S(u, -v, w) = S(u, v, w), \quad F(u, v, -w) = F(u, v, w)$$

и нечетности

$$\begin{aligned} Q(u, -v, w) &= -Q(u, v, w), & Q(u, v, -w) &= -Q(u, v, w), & S(-u, v, w) &= -S(u, v, w); \\ S(u, v, -w) &= -S(u, v, w), & F(-u, v, w) &= -F(u, v, w), & F(u, -v, w) &= -F(u, v, w) \end{aligned}$$

относительно переменных u , v , w .

Для замыкания траекторий на плоскости необходимо одно условие четности и нечетности, например (2) или (3). Поэтому количество условий можно уменьшить. Сформулируем принцип симметрии, уменьшая количество условий из приведенных (13)–(18). Остаются

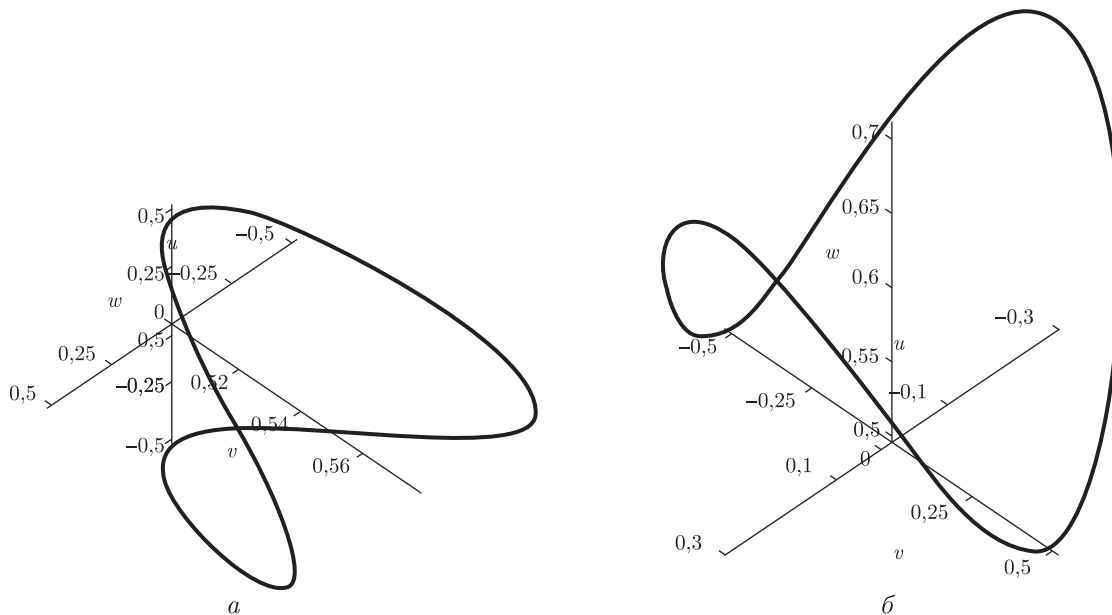


Рис. 1

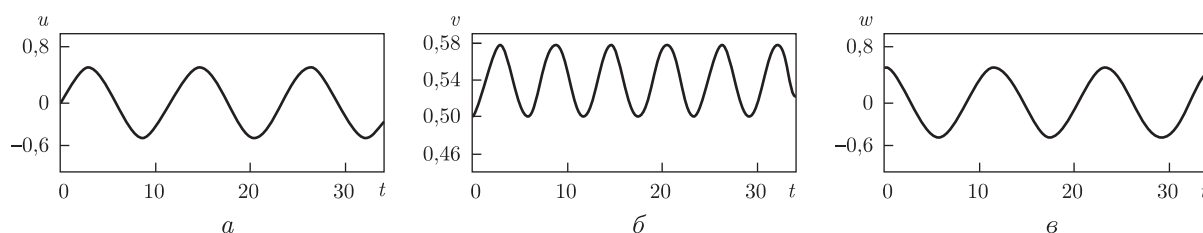


Рис. 2

условия (14) (ось симметрии u), условия (16) (ось симметрии v), условия (17) (ось симметрии w).

В системе (12) существует замкнутая траектория, если в функциях $Q(u, v, w)$, $S(u, v, w)$, $F(u, v, w)$ выполняются следующие условия четности:

$$Q(-u, v, w) = Q(u, v, w), \quad S(u, -v, w) = S(u, v, w), \quad F(u, v, -w) = F(u, v, w) \quad (19)$$

и нечетности

$$Q(u, -v, w) = -Q(u, v, w), \quad S(u, v, -w) = -S(u, v, w), \quad F(-u, v, w) = -F(u, v, w) \quad (20)$$

относительно переменных u, v, w .

На рис. 1, а изображена замкнутая кривая, удовлетворяющая неравенству (5) и условиям (19), (20). На рис. 2, а, б, в приведены временные реализации по координатам u, v, w . Начальные условия следующие:

$$v(0) = 0,5; \quad w(0) = 0,5; \quad u(0) = 0. \quad (21)$$

Неустойчивость вращений в окрестности средней оси эллипсоида инерции проявляется как увеличение отклонения от нуля (рис. 2, б) при сохранении устойчивости орбиты.

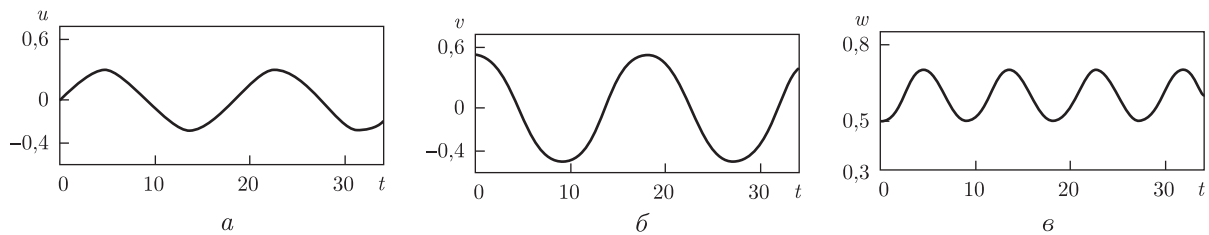


Рис. 3

О бифуркациях в системе (6). Введем малые отклонения δu , δv , δw в системе (6) от частных решений \hat{u} , \hat{v} , \hat{w} и составим уравнения в вариациях

$$\frac{d\delta u}{dt} = \hat{w}\delta v + \hat{v}\delta w, \quad \frac{d\delta v}{dt} = \frac{1}{3}(\hat{w}\delta u + \hat{u}\delta w), \quad \frac{d\delta w}{dt} = -(\hat{v}\delta u + \hat{u}\delta v).$$

Характеристическое уравнение, соответствующее системе в вариациях, имеет вид

$$\lambda^3 + \lambda \left(\frac{\hat{u}^2}{3} + \hat{v}^2 - \frac{\hat{w}^2}{3} \right) + \frac{2}{3}\hat{u}\hat{v}\hat{w} = 0.$$

Запишем характеристические показатели точек на следующих плоскостях: uv , uw , vw соответственно

$$\lambda_{1,2} = \pm \sqrt{-\hat{v}^2 - \frac{\hat{u}^2}{3}}, \quad \lambda_3 = 0; \quad \lambda_{1,2} = \pm \sqrt{-\frac{\hat{u}^2}{3} + \frac{\hat{w}^2}{3}}, \quad \lambda_3 = 0;$$

$$\lambda_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{\hat{w}^2}{3} - \frac{\hat{v}^2}{3}}, \quad \lambda_3 = 0.$$

На плоскости uv все точки имеют эллиптический характер. На плоскостях uw , vw можно построить сепаратрису, которая разделяет эллиптические и седловые точки. Геометрическая симметрия может быть тождественна симметрии ХПЛ точек на траектории [3]. Для трехмерной консервативной системы, имеющей симметрию проекций на трех плоскостях, сигнатура спектра ХПЛ траектории имеет вид $(0, 0, 0)$. Так как траектория замкнута, то неустойчивость по Четаеву (см. [1]) не сопровождается потерей орбитальной устойчивости [4].

Об устойчивом вращении вокруг наибольшей полуоси эллипсоида инерции. В [1] установлена устойчивость движения вокруг наибольшей полуоси инерции. Пусть эллипсоид инерции удовлетворяет неравенству

$$J_x > J_y > J_z. \tag{22}$$

Учитывая условие (22) и полагая, что $J_x = 3J$, $J_y = 2J$, $J_z = J$, запишем систему (4) так:

$$\frac{du}{dt} = \frac{vw}{3}, \quad \frac{dv}{dt} = -uw, \quad \frac{dw}{dt} = uv, \tag{23}$$

где $u = \omega_x$, $v = \omega_y$, $w = \omega_z$.

Уравнения (23) представлены системой (12). Для системы (12), согласно принципу симметрии, существует замкнутая траектория в трехмерном пространстве. На рис. 1, б изображена замкнутая устойчивая кривая, удовлетворяющая неравенству (22). На рис. 3, а, б,

в приведены временные реализации по координатам u , v , w системы (23) при начальных условиях (21).

Физический результат такой: если траектория имеет тенденцию замыкания на каждой плоскости, то существует траектория, замкнутая в трехмерном пространстве.

1. Четаев Н. Г. Устойчивость движения. – Москва: Наука, 1990. – 176 с.
2. Nemytskii V. V., Stepanov V. V. Qualitative theory of differential equations. – Princeton: Princeton Univ. Press, 1960. – 550 p.
3. Никитина Н. В. Нелинейные системы со сложным и хаотическим поведением траекторий. – Киев: Феникс, 2012. – 235 с.
4. Leonov G. A. Strange attractors and classical stability theory. – St.-Petersburg: St.-Petersburg Univ. Press, 2008. – 160 p.

*Институт механики им. С. П. Тимошенко
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 16.01.2013

Н. В. Нікітіна

Про умови замикання траєкторії у тривимірному просторі

Встановлено умови існування замкненої траєкторії в системі, заданій у тривимірному просторі. Розглянуто консервативну систему.

N. V. Nikitina

On the closing conditions of a trajectory in the three-dimensional space

The conditions of existence of a closed trajectory in the three-dimensional space are obtained. A conservative system is considered.



УДК 539.21

О. В. Романкевич

Плавление нанокристаллов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. Б. Бриком)

Показано, что идеи Гиббса не могут быть использованы для описания плавления нанокристаллов. Термодинамика плавления нанокристаллов исследована в рамках теории Гуггенгейма для описания межфазных слоев.

Развитие нанотехнологий обуславливает интерес к нанокристаллам, их плавлению и образованию (зародышеобразование и рост). Плавление нанокристаллов исследуется более ста лет [1–3]. Общим для плавления и кристаллизации является существование межфазного слоя. Подход Гиббса к описанию межфазных слоев [4] основан на модели, в которой реальный межфазный слой с переменными свойствами по толщине заменяется разделяющей поверхностью, не имеющей толщины. Принимается [1–5], что изменение свободной энергии при образовании межфазного слоя равно σA , где σ — поверхностное натяжение; A — площадь разделяющей поверхности.

Существует проблема связи величин, относящихся к модельным системам, с величинами, которые измеряются в реальном эксперименте. При описании поверхностных явлений по Гиббсу слагаемыми в одном уравнении являются как избыточные величины (разница между моделью и реальным объектом), так и реальная величина поверхностного натяжения. Уравнение капиллярности Гиббса для разделяющей поверхности [4, с. 301] имеет вид

$$U_s = TS_s + \sum \mu_{si}n_{si} + \sigma A, \quad (1)$$

где U_s , S_s , n_{si} и μ_{si} — избыточные внутренняя энергия, энтропия, избыточное число молей и химический потенциал i -го компонента разделяющей поверхности Гиббса, соответственно; T — температура. Уравнение (1) может быть представлено для однокомпонентной системы с использованием избыточных парциальных величин внутренней энергии ($u_{si} = \partial U_s / \partial n_{si}$) и энтропии ($s_{si} = \partial S_s / \partial n_{si}$):

$$\begin{aligned} n_s u_s &= T n_s s_s + \sigma A + n_s \mu_s, \\ \sigma &= n_s \frac{-\mu_s - T s_s + u_s}{A}. \end{aligned} \quad (2)$$

© О. В. Романкевич, 2013

В теории зародышеобразования используется эквимолекулярная разделяющая поверхность [5], для которой $n_{si} = 0$. Для такой разделяющей поверхности в однокомпонентной двухфазной системе все экстенсивные избыточные термодинамические величины, зависящие от избыточного количества вещества на разделяющей поверхности, равны нулю. В итоге, в однокомпонентной системе для эквимолекулярной разделяющей поверхности (уравнение (2)) $\sigma = 0$. Таким образом, экспериментальные величины поверхностного натяжения не могут использоваться в уравнении (1) и в уравнениях для изменения свободной энергии при образовании зародыша критических размеров, для определения понижения температуры плавления в зависимости от размера нанокристалла.

Гуттенгейм [6] описал межфазную область слоем конечной толщины, термодинамические свойства которого постоянны в пределах слоя и эквивалентны свойствам межфазной области. Протяженность слоя Гуттенгейма определяется слоем, за пределами которого отклонения от свойств объемных фаз достаточны малы [7].

Цель работы: термодинамика плавления нанокристаллов с использованием подхода Гуттенгейма [6]. Принимается, что при плавлении нанокристалл находится в равновесии с окружающим его расплавом.

При анализе влияния размеров нанокристаллов на температуру плавления часто принимают, что они имеют форму шара [1–3]. Использование других форм приводит к изменению геометрического множителя в формулах без изменения их сути. В работе рассматриваются кристаллы в виде куба с поперечным размером a и толщиной межфазного слоя, равной δ . Подобный подход позволяет, с одной стороны, избежать учета кривизны поверхности, а, с другой стороны, он близок к реальной ситуации, в частности, монокристаллы полимеров, выращенные из разбавленных растворов, имеют вид ламелей толщиной $\approx 10\text{--}15$ нм [8].

Кристалл с $a < \infty$ является термодинамически неравновесным из-за межфазного слоя [5]. Тем не менее нанокристаллы могут существовать длительное время, например, в зольях золота. Металлы часто являются поликристаллическими с небольшими размерами кристаллов; аналогичная ситуация с кристаллическими полимерами, закристаллизованными из расплава — поперечный размер кристаллов $\approx 5\text{--}30$ нм. Таким образом, система из монодисперсных нанокристаллов может рассматриваться как монотропная размерная кристаллическая модификация по отношению к кристаллу с размером $a \rightarrow \infty$. В полимерных системах монотропность по размерам дополняется существованием конформационных модификаций [9].

Изменение свободной энергии при плавлении нанокристалла в однокомпонентной двухфазной системе при равновесии (при температуре плавления нанокристалла T_m) запишем

$$\Delta G = \frac{a^3}{V_{\text{cr}}} \Delta G_m - \frac{6a^2\delta}{V_{\text{int}}} \Delta G_{\text{int}} = 0, \quad (3)$$

где V_{cr} и V_{int} — мольные объемы кристаллической части нанокристалла и “фазы” Гуттенгейма, эквивалентной по свойствам межфазному слою кристалл — расплав; ΔG_m и ΔG_{int} — изменения свободной энергии при плавлении кристаллической части и при переходе вещества из межфазного слоя в расплав (“плавление” слоя Гуттенгейма) в расчете на 1 моль. Часто принимается [5, 10]

$$\Delta G_m \approx \frac{\Delta H_m^0}{T_m^0} (T_m^0 - T_m) = \frac{\Delta H_m^0}{T_m^0} \Delta T, \quad (4)$$

где T_m^0 и ΔH_m^0 — температура плавления и изменение мольной энтальпии при плавлении кристалла, для которого $a \rightarrow \infty$. После подстановки (5) в (4) получаем:

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{\Delta G_{\text{int}}}{\Delta H_m^0} \frac{V_{\text{cr}}}{V_{\text{int}}} \frac{6\delta}{a} \right] = T_m^0 \left[1 - k_1 \frac{6\delta}{a} \right], \quad k_1 = \frac{\Delta G_{\text{int}}}{\Delta H_m^0} \frac{V_{\text{cr}}}{V_{\text{int}}}. \quad (5)$$

Линейная зависимость температуры плавления нанокристалла от обратной величины размера нанокристалла $1/a$ выполняется во многих случаях [1–3]. Для складчатых монокристаллов полимеров (L — толщина ламели)

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{\Delta G_{\text{int}}}{\Delta H_m^0} \frac{V_{\text{cr}}}{V_{\text{int}}} \frac{2\delta}{L} \right] = T_m^0 \left[1 - k_1 \frac{2\delta}{L} \right]. \quad (6)$$

Для кристаллических полимеров, как правило, выполняется линейная зависимость T_m от величины $1/L$ [8, 9]. При известной величине ΔH_m^0 по экспериментальной зависимости T_m от $1/L$ может быть определена величина $\Delta G_{\text{int}} V_{\text{cr}} \delta / V_{\text{int}}$ для складчатой поверхности ламелярного монокристалла полимера. В выполненных ранее работах по линейной зависимости $T_m = f(1/L)$ определялись величины T_m^0 и σ_e для исследуемых полимеров. Под σ_e подразумевалась свободная поверхностная энергия единицы площади складчатой поверхности монокристалла полимера. Величины $\Delta G_{\text{int}} V_{\text{cr}} \delta / V_{\text{int}}$ и σ_e численно равны.

Нарушение линейности зависимости T_m от величины $1/a$ может быть обусловлено использованием приближения (5) для достаточно широкого интервала температур (сотни, а не десятки градусов понижения температуры плавления, например, для наночастиц золота [11]), температурной зависимостью величин, относящихся к межфазному слою. Существенным вкладом в отсутствие линейности зависимости может быть искажение кристаллической решетки, дефектность кристалла вследствие высоких величин переохлаждения расплава (или пересыщения раствора) при росте нанокристаллов. T_m для нанокристаллов одного и того же металла могут существенно отличаться, например, для золота [1, 11–13].

Характер плавления нанокристалла, диспергированного в матрице или находящегося на подложке другого химического состава, может изменяться из-за адсорбции в межфазном слое (для всех граней нанокристалла или для грани, находящейся на подложке). Введем величину ΔG_{ad} — изменение мольной свободной энергии в результате адсорбции в “фазе” Гуггенгейма (в межфазном слое). При плавлении

$$\Delta G = \frac{a^3}{V_{\text{cr}}} \Delta G_m - \frac{6a^2\delta}{V_{\text{int}}} \Delta G_{\text{int}} + \Delta G_{\text{ad}} = 0. \quad (7)$$

Соответственно, для температуры плавления нанокристалла получим:

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{\Delta G_{\text{int}}}{\Delta H_m^0} \frac{V_{\text{cr}}}{V_{\text{int}}} \frac{6\delta}{a} + \frac{\Delta G_{\text{ad}} V_{\text{cr}}}{\Delta H_m^0} \frac{1}{a} \right] = T_m^0 \left[1 - k_1 \frac{6\delta}{a} + k_2 \frac{1}{a} \right]. \quad (8)$$

Соотношение величин $k_1 \cdot 6\delta$ и k_2 в данном случае определяет характер изменения температуры плавления нанокристаллов при варьировании величины их поперечного размера, при $(k_1 \cdot 6\delta) < k_2$ возможен “перегрев” нанокристаллов, который наблюдается [1–3] для ряда систем. “Перегретые” в результате внешнего воздействия [1–3] или, в частности, в результате адсорбции нанокристаллы являются гетерогенными зародышами.

Нанокристаллы, возникшие по тем или иным причинам [14, 15] в родительской фазе, у которых температура плавления больше температуры кристаллизации, получают возможность дальнейшего роста при данной температуре кристаллизации; уравнения (3), (5)

определяют, с каким размером нанокристаллы устойчивы при данной температуре (не плавятся) и, как следствие, являются гомогенными зародышами в данной системе.

1. *Nanda K. K.* Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model // *Pramana J. Phys.* – 2009. – **72**, No 4. – P. 617–628.
2. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы. – Москва: Физматлит, 2001. – 224 с.
3. *Скрипов В. П., Файзуллин М. З.* Фазовые переходы кристалл – жидкость – пар и термодинамическое подобие. – Москва: Физматлит, 2003. – 160 с.
4. *Гиббс Дж. В.* Теория капиллярности. Термодинамические работы. – Москва; Ленинград: Гостехтеоретиздат, 1950. – С. 288–421.
5. *Kelton K. F., Greer A. L.* Nucleation in condensed matter. Application in materials and biology. – Amsterdam: Elsevier, 2010. – 726 p.
6. *Guggenheim E. A.* The thermodynamics of interfaces in systems of several components // *Trans. Faraday Soc.* – 1940. – **36**. – P. 397–412.
7. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Ленинград: Химия, 1967. – 386 с.
8. *Джейлс Ф. Х.* Полимерные монокристаллы. – Ленинград: Химия, 1968. – 551 с.
9. *Романкевич О. В., Френкель С. Я.* Конформационные модификации и равновесная температура плавления кристаллического полиэтилена // *Высокомолекулярное соединение*. – 1978. – **A20**, № 11. – С. 2403–2418.
10. *Hoffman J. D.* Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes // *J. Chem. Phys.* – 1958. – **29**. – P. 1192–1193.
11. *Vuffat Ph., Borel J.-P.* Size effect on the melting temperature of gold particles // *Phys. Rev. A.* – 1976. – **13**, No 6. – P. 2287–2298.
12. *Couchman P. R., Jesser W. A.* Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals // *Nature.* – 1977. – **269**, No 10. – P. 481–483.
13. *Федоров А. В., Шульгин А. В.* Математическое моделирование плавления наноразмерных частиц металла // *Физика горения и взрыва*. – 2011. – **47**, № 2. – С. 23–29.
14. *Нечаев В., Смирнов Е. А., Козлов С. А. и др.* Физическое материаловедение. Т. 2. Основы материаловедения. – Москва: МИФИ, 2007. – 608 с.
15. *Ершов Г. С., Черняков В. А.* Строение и свойства жидких и твердых металлов. – Москва: Металлургия, 1978. – 248 с.

Киевский национальный университет
технологии и дизайна

Поступило в редакцию 05.11.2012

О. В. Романкевич

Плавлення нанокристалів

Показано, що ідеї Гіббса не можуть бути застосовані для описання плавлення нанокристалів. Термодинаміка плавлення нанокристалів досліджена в межах теорії Гуггенгейма для опису міжфазних шарів.

O. V. Romankevich

Melting of nanocrystals

Gibbs' ideas have been shown as useless to describe the melting of nanocrystals. Thermodynamics of the melting of nanocrystals has been investigated with the use of the Guggenheim theory for interface layers.



УДК 536,7;541.122

В. Г. Кудін, М. О. Шевченко, М. І. Іванов, В. В. Березуцький,
В. С. Судацова

Термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Fe–3d-метал

(Представлено академіком НАН України С. О. Фірстовим)

Методом ізопериболичної калориметрії досліджено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Fe–Sc в концентраційному інтервалі $0 < x_{Sc} < 0,9$ при температурі 1873 К. Встановлено, що мінімум інтегральних ентальпій змішування становить $-12,4 \pm 0,6$ кДж/моль при $x_{Sc} = 0,46$. Одержано самоузгоджену термодинамічну модель на основі ідеальних асоційованих розчинів, яка описує активності компонентів, енергії Гіббса, ентропії змішування сплавів та діаграму стану в межах похибки експерименту. Проведено аналіз залежностей термодинамічних властивостей розплавів систем Fe–3d-метал з урахуванням нових даних.

Сплави на основі заліза широко застосовують у різних галузях науки і техніки. Якість виробів з них залежить від методів отримання, які можна удосконалювати при умові знання фізико-хімічних властивостей. Оскільки більшість методів виробництва сталей та сплавів пов'язана з їх плавленням, важливе значення мають термодинамічні властивості сплавів заліза як у рідкому, так і у твердому стані [1–3]. Тому дана робота присвячена калориметричним дослідженням подвійних розплавів Fe–Sc з метою встановлення ентальпій змішування в усьому концентраційному інтервалі та моделюванню їх термодинамічних властивостей за теорією ідеальних асоційованих розчинів (IAP). Крім того, необхідно з ряду наявних даних вивести достовірні. Це також зроблено в нашій роботі для добре вивчених сплавів заліза.

Додавання рідкісноземельних металів до металургійних розплавів в тому чи іншому вигляді широко застосовують для розкиснення сталей, у виробництві високоміцного чавуну як комплексну модифікацію для цілеспрямованого впливу на структуроутворення відливків та впорядкування самого процесу модифікування, для підвищення пластичності сплавів при високих температурах [4]. Аналіз відомих термодинамічних властивостей

© В. Г. Кудін, М. О. Шевченко, М. І. Іванов, В. В. Березуцький, В. С. Судацова, 2013

сплавів, сполук і фазових рівноваг системи Fe–Sc зроблено авторами [5]. Сплави системи Fe–Sc у рідкому стані досліджені методом калориметрії [6–8]. Результати [6] наведені в табл. 1.

В [7] наведена тільки перша парціальна ентальпія змішування Sc, що дорівнює -40 ± 2 кДж/моль при 1873 К, яка дещо відрізняється від даних [6].

Діаграма стану системи Fe–Sc досліджувалася в [9, 10]. У роботі [11] зроблено повну оцінку термодинамічних властивостей сплавів цієї системи та оптимізацію її діаграми стану.

На рис. 1 наведені фазові рівноваги [11] та термодинамічні дані для сплавів системи Fe–Sc. Видно, що ентальпії змішування розплавів системи Fe–Sc робіт [6, 8] в межах експериментальних похибок узгоджуються між собою.

Ентальпії утворення ($\Delta_f H$) інтерметалідів системи Fe–Sc з робіт [12, 14] корелюють з ентальпіями змішування [6, 8]. Це не дивно, адже інтерметалід Fe_2Sc плавиться конгруентно (рис. 1). Слід відзначити, що $\Delta_f H$ інтерметалідів системи Fe–Sc [13, 14] значно екзотермічніші. Наше моделювання дало відносно середнє значення ентальпії утворення цього інтерметаліду, що дорівнює $-23,2$ кДж/моль (табл. 2). Активності компонентів сплавів системи Fe–Sc, згідно з [15], проявляють невеликі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів.

Ентальпії змішування розплавів системи Fe–Sc досліджувалися нами в концентраційному інтервалі $0 < x_{\text{Sc}} < 0,9$ при температурі 1873 К (рис. 2, а).

Одержану самоузгоджену сукупність парціальних та інтегральних ентальпій змішування можна апроксимувати поліноміальними залежностями (кДж/моль):

$$\Delta \bar{H}_{\text{Sc}} = (1 - x_{\text{Sc}})^2(-43,83 - 101,44x_{\text{Sc}} + 304,38x_{\text{Sc}}^2 - 180,08x_{\text{Sc}}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Fe}} = x_{\text{Sc}}^2(6,89 - 304,36x_{\text{Sc}} + 439,44x_{\text{Sc}}^2 - 180,08x_{\text{Sc}}^3);$$

$$\Delta H = x_{\text{Sc}}(1 - x_{\text{Sc}})(-43,83 - 50,72x_{\text{Sc}} + 101,46x_{\text{Sc}}^2 - 45,02x_{\text{Sc}}^3).$$

Отже, $\Delta \bar{H}_{\text{Sc}}^\infty = -43,8 \pm 4,4$; $\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}^\infty = -38,1 \pm 3,8$; $\Delta H_{\text{min}} = -12,4 \pm 0,6$ при $x_{\text{Sc}} = 0,46$.

Відповідно до діаграми стану системи Fe–Sc, лише один інтерметалід Fe_2Sc плавиться конгруентно. Однак одержані термохімічні властивості мають досить малу асиметричність, що свідчить про переважне утворення в розплавах асоціату FeSc (рис. 2, б).

Введення в модель третього асоціату, Fe_3Sc , покращує узгодження з експериментальними даними в області малих концентрацій Sc. Отримані параметри моделі IAP наведені в табл. 2.

Таблиця 1. Ентальпії змішування розплавів системи Fe–Sc при 1870 К, згідно з [6] (кДж/моль)

x_{Sc}	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12
$-\Delta H$	0	$0,95 \pm 0,05$	$2,05 \pm 0,05$	$3,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,15$
$-\Delta \bar{H}_{\text{Sc}}$	52 ± 3	55 ± 3	55 ± 3	55 ± 3	52 ± 2	48 ± 2	41 ± 2

Таблиця 2. Ентальпії (кДж/моль) та ентропії (Дж/моль/К) утворення асоціатів (рід.) та інтерметалідів (тв.) у системі Fe–Sc

Сполука	$\Delta_f H^{\text{рід}}$	$\Delta_f S^{\text{рід}}$	$\Delta_f H^{\text{тв}}$	$\Delta_f S^{\text{тв}}$
Fe_3Sc	-13,5	-6,5		
Fe_2Sc	-17,4	-8,8	-23,2	-3,9
FeSc	-28,1	-12,0		

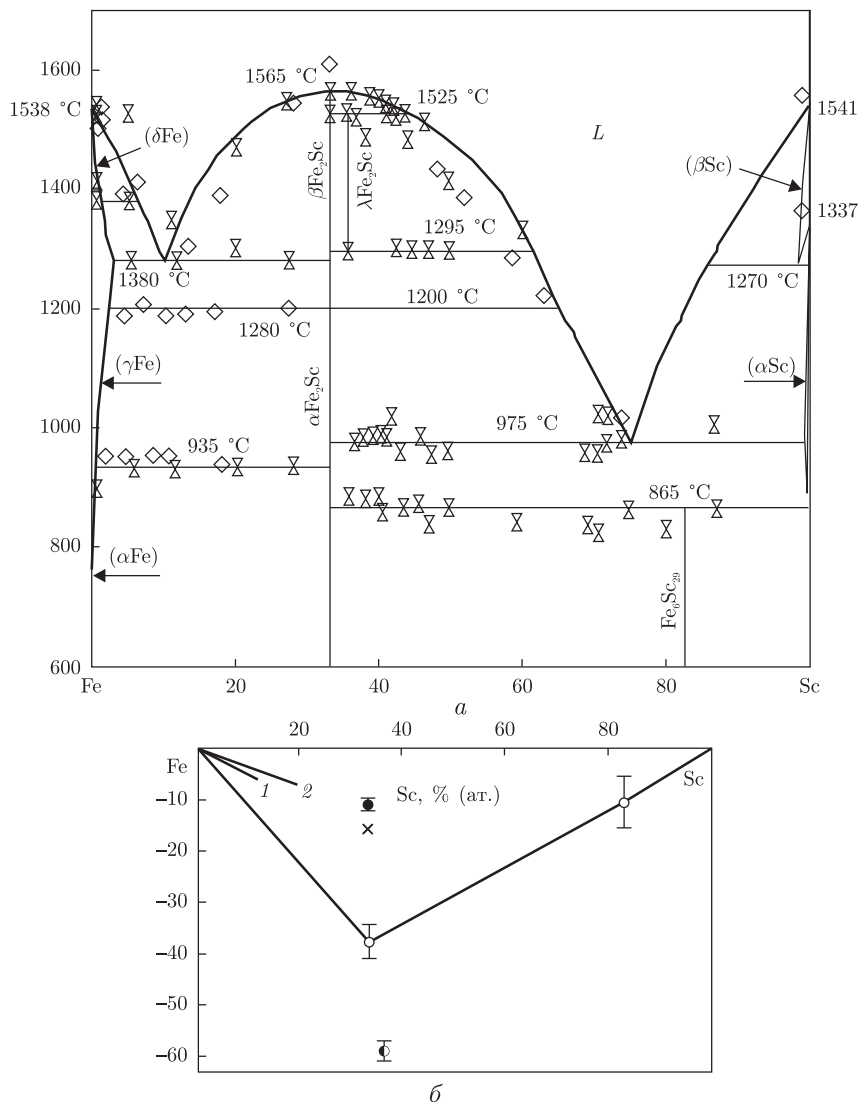


Рис. 1. Фазові рівноваги і термодинамічні властивості розплавів і проміжних фаз системи Fe–Sc: *a* — діаграма стану системи Fe–Sc за даними [11]; *b* — ентальпії утворення інтерметалідних фаз і рідких сплавів Fe–Sc (кДж/моль) ($\Delta_f H$: \circ — дані [4]; \bullet — [12]; \circ — [13]; \times — [14]; $\Delta_m H$: 1 — [6]; 2 — [8])

Таким чином, у розплавах системи Fe–Sc при 1873 К переважає помірна взаємодія між різнойменними атомами.

Термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Fe–M вивчені досить добре, адже їх широко застосовують у металургії, зварюванні та інших галузях техніки. Найбільш повно досліджені термохімічні властивості. Тому ми порівняли перші парціальні ентальпії змішування другого компонента розплавів систем Fe–3d-метал залежно від порядкового номера другого компонента на рис. 3, оскільки вони найбільш повно досліджені. Для цього вибрані достовірні дані, які встановили критичним аналізом як власних, так і літературних результатів.

Видно, що енергія взаємодії між різнойменними частинками зростає в обидва боки від заліза, за винятком скандію та міді. Відомо, що енергія взаємодії між компонентами спла-

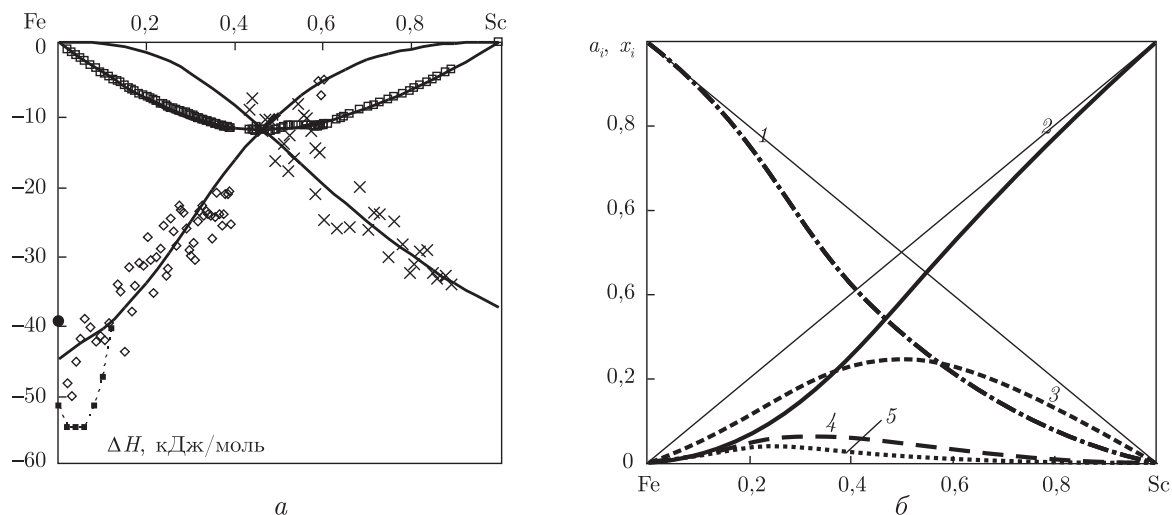


Рис. 2. Термодинамічні параметри розплавів системи Fe–Sc: *a* – парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Fe–Sc, знайдені експериментально й апроксимовані за моделлю IAP, у порівнянні з літературними даними (— модель IAP; \diamond – ΔH_{Sc} ; \square – ΔH ; \times – $\Delta \bar{H}_{Fe}$; \blacksquare – $\Delta \bar{H}_{Sc}$ [6]; \bullet – ΔH_{Sc} [7]); *б* – активності чистих компонентів та асоціатів у розплавах системи Fe–Sc при 1873 К згідно з отриманою моделлю IAP (1 – Fe; 2 – Sc; 3 – FeSc; 4 – Fe₂Sc; 5 – Fe₃Sc)

вів визначається переважно такими факторами, як розмірний та різниця електронегативностей. Залежності розмірного фактора та різниці електронегативностей компонентів подвійних сплавів Fe–3*d*-метал проявляють симбатний хід від порядкового номера 3*d*-металу. Лише для системи Fe–Mn наявний стрибок цих факторів порівняно з системами, що знаходяться ліворуч і праворуч. Напевно, ці два фактори частково компенсуються, тому функціональна залежність перших парціальних ентальпій змішування 3*d*-металу в залізі від порядкового номера другого компонента є досить плавною. При переході від Fe–Ti до Fe–Sc екзотермічність ентальпій змішування зменшується. Це обумовлено, напевно, зростаючим впливом розмірного фактора. Для подібних систем Fe–Y(La) спостерігається те ж саме.

Аналогічні залежності побудовані для розплавів подвійних систем Co(Ni,Cu)-3*d*-метал (рис. 4).

Виявилось, що розплави систем Co–3*d*-метал досліджені недостатньо, тому на основі залежностей для подвійних розплавів Fe(Ni)–3*d*-метал ми спробували спрогнозувати подібну залежність перших парціальних ентальпій змішування 3*d*-металу в кобальті, включно з системами Co–V(Cr, Mn), для яких необхідні дані відсутні. Це зменшує необхідність експериментальних досліджень розплавів і розширює уявлення про енергетику взаємодії в цих системах із відносно слабкою міжчастинковою взаємодією.

Ентальпії утворення інтерметалідів корелюють з ентальпіями змішування близьких за складом розплавів. Для деяких систем (Fe–Ti) вони навіть збігаються в межах експериментальних похибок. Але Fe, Co та Ni не з усіма 3*d*-металами утворюють інтерметаліди, тому встановити повні залежності ентальпій їх утворення від порядкового номера *d*-металу не вдається. Але зіставлення важливо зробити, оскільки воно дозволяє вибрати достовірні дані для обох характеристик, зробити деякі прогнози. Так, ентальпії утворення сполук Y_xNi_{1-x} близькі до ентальпій змішування відповідних розплавів. Звідси ясно, що і надлишкова теплоємність цих сплавів має бути дуже невеликою.

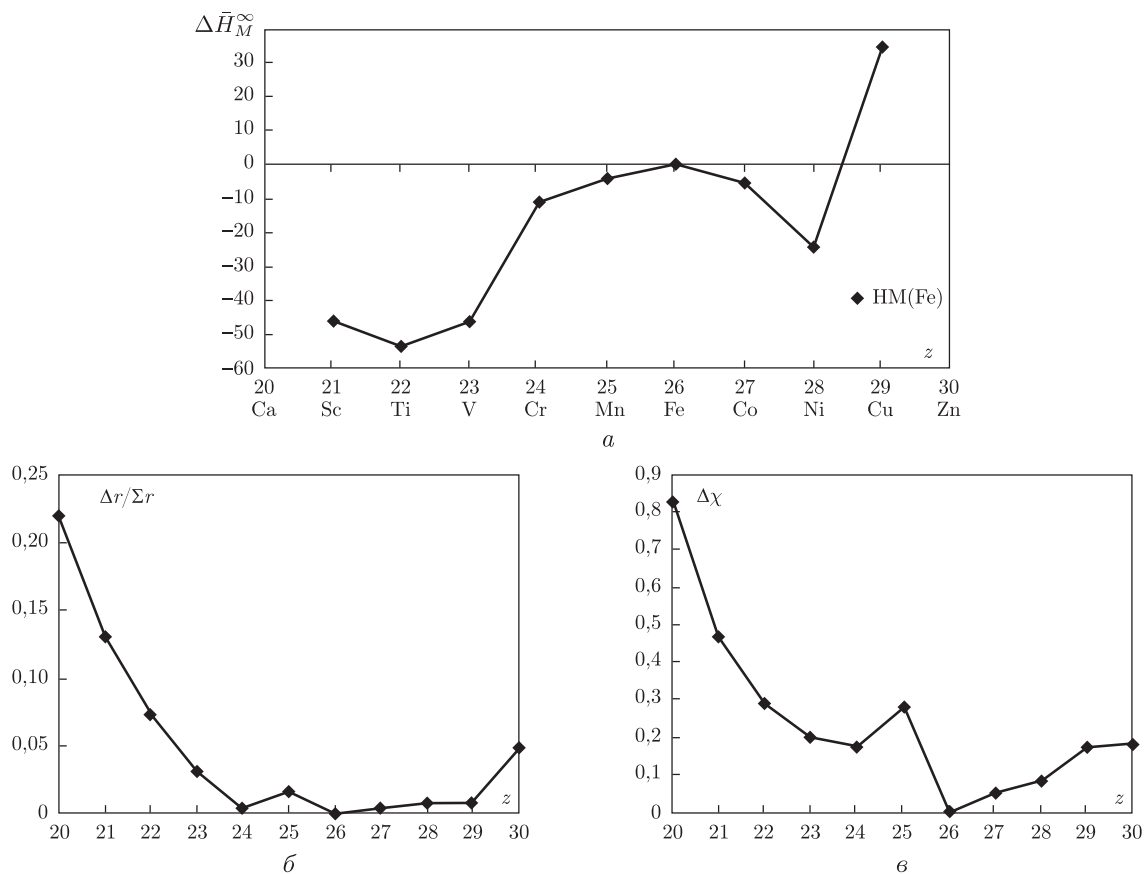


Рис. 3. Залежності перших парціальних ентальпій змішування $3d$ -металів (кДж/моль) (а), розмірного фактора ($\Delta r/\Sigma r$) (б) та різниці електронегативностей компонентів (в) подвійних розплавів Fe– $3d$ -метал від порядкового номера $3d$ -металу

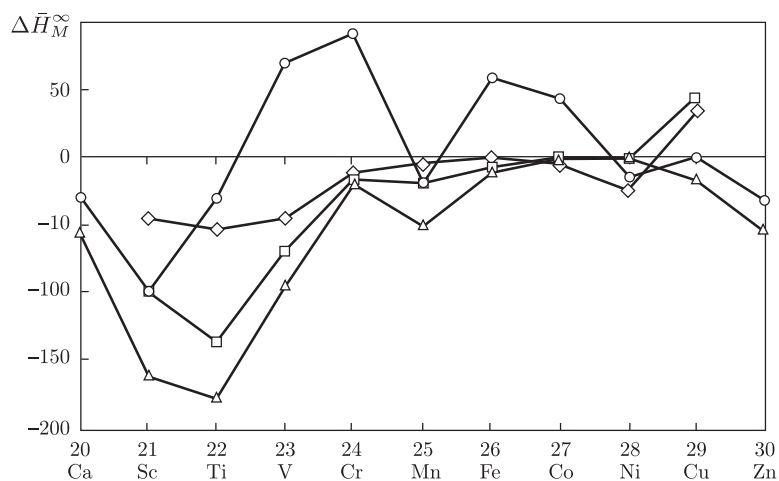


Рис. 4. Залежність перших парціальних ентальпій змішування (кДж/моль) подвійних розплавів Fe(Co, Ni, Cu)– $3d$ -метал від порядкового номера $3d$ -металу (\diamond – $\Delta \bar{H}_M^\infty(\text{Fe})$, \square – $\Delta \bar{H}_M^\infty(\text{Co})$, \triangle – $\Delta \bar{H}_M^\infty(\text{Ni})$, \circ – $\Delta \bar{H}_M^\infty(\text{Cu})$)

1. Баталин Г. И. Термодинамика жидких сплавов на основе железа. – Киев: Выща шк., 1982. – 130 с.
2. Могутинов Б. М., Томилин И. А., Шварцман Л. А. Термодинамика сплавов железа. – Москва: Металлургия, 1984. – 207 с.
3. Судавцова В. С., Макара В. А., Галнич В. И. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 1 (сплави на основі заліза та алюмінію). – Київ: Логос, 2005. – 192 с.
4. Яценко С. П., Федорова Е. Г. Редкоземельные элементы. Взаимодействие с *p*-элементами. – Москва: Наука, 1990. – 280 с.
5. Гончарук Л. В., Сидорко В. Р. Термодинамика взаимодействия редкоземельных металлов с *d*-металлами. Система железо–скандий // Порошк. металлургия. – 2001. – № 7/8. – С. 54–62.
6. Судавцова В. С., Баталин Г. И., Курач В. П. Энтальпии растворения скандия в жидком железе // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1984. – № 11. – С. 1925. – 1926.
7. Есин Ю. О., Ермаков А. Ф., Гельд П. В. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов железа со скандием. – Девятая Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике (расширенные тезисы докладов). – Тбилиси, 14–16 сент. 1982 г. – 1982. – С. 17.
8. Есин Ю. О., Валишев М. Г., Ермаков А. Ф. и др. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов 3*d*-переходных металлов со скандием // Физ. свойства металлов и сплавов. – 1988. – № 6. – С. 73–81.
9. Бодак О. И., Котур Б. Я., Гавриленко И. С. та ін. Диаграмма стану системи скандій–залізо // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1978. – № 4. – С. 365–369.
10. Котур Б. Я., Бодак О. И., Андрусак Р. И. и др. Sc₂₉Fe₆ – новый структурный тип интерметаллических соединений // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1986. – № 11. – С. 29–32.
11. Liu X. J., Yu P., Wang C. P., Ishida K. Thermodynamic evaluation of the Co–Sc and Fe–Sc systems // J. Alloys Compd. – 2008. – 466. – P. 169–175.
12. Selhaoui N., Kleppa O. J. Standard enthalpies of formation of scandium alloys, Sc+Me (Me≡Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) by high-temperature calorimetry // J. Alloys Compd. – 1993. – 191, No 1. – P. 145–149.
13. Савченкова А. П., Сиротина Р. А., Бурнашева В. В., Кудряшова Р. С. Калориметрическое исследование кубической модификации ScFe_{1,8} и гидридов на его основе // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1984. – 20, № 9. – С. 1507–1510.
14. De Boer F. R., Boom R., Mattens W. C. M. et al. Cohesion in Metals. Transition metal alloys. – Amsterdam: North-Holland, 1988. – 758 p.
15. Бурyleв Б. П. Термодинамические свойства сплавов скандия и системы железо–скандий // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1988. – № 9. – С. 1–3.

Інститут проблем матеріалознавства
НАН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 24.04.2012
Після доопрацювання – 08.08.2012

**В. Г. Кудин, М. А. Шевченко, М. И. Иванов, В. В. Березуцкий,
В. С. Судавцова**

Термодинамические свойства сплавов двойных систем Fe–3*d*-металл

Методом изопериболической калориметрии исследованы парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Fe–Sc в концентрационном интервале $0 < x_{Sc} < 0,9$ при температуре 1873 К. Установлено, что минимум интегральных энтальпий смешения составляет $-12,4 \pm 0,6$ кДж/моль при $x_{Sc} = 0,46$. Получена самосогласованная термоди-

намическая модель на основе идеальных ассоциированных растворов, которая описывает активности компонентов, энергии Гиббса, энтропии смешения сплавов и диаграмму состояния в пределах погрешности эксперимента. Проведен анализ зависимостей термохимических свойств расплавов систем Fe–3d-металл с учетом новых данных.

V. G. Kudin, M. O. Shevchenko, M. I. Ivanov, V. V. Berezutsky,
V. S. Sudavtsova

Thermodynamic properties of alloys of the binary Fe–3d-metal systems

Partial and integral mixing enthalpies of melts of the Fe–Sc system are investigated by the isoperibolic calorimetry method in the concentration range $0 < x_{Sc} < 0.9$ at 1873 K. It is found that the minimum value of integral mixing enthalpy is -12.4 ± 0.6 kJ/mole at $x_{Sc} = 0.46$. A self-consistent thermodynamic model which is based on the ideal associated solution and describes the activities of components, mixing Gibbs energies and entropies, and the phase diagram of the system within the experimental error is developed. The dependences of thermochemical properties of melts of the Fe–3d-metal systems are analyzed with the account of new data.



УДК 622.411.332.023.623:551.24

Академік НАН України А. Ф. Булат, Л. І. Пимоненко, О. Б. Блюсс,
Д. М. Пимоненко

Вплив тектоніки на регіональні закономірності розподілу газів у вугленосних відкладах Донбасу

Для характеристики регіональної структури Донецького басейну запропоновано показники (кутів падіння порід, складчастих і розривних дислокацій) та побудовано карти тектонічної дислокованості як за кожним показником, так і загальної дислокованості (K_D), які відображають особливості розподілу деформацій різного типу на площі басейну. Наведено результати розрахунків за тектонічними показниками методом нечіткої кластеризації, що дозволило розділити площу басейну на три області. Показано, що основні геологічні фактори – ступінь метаморфізму вугілля, потужність вугленосної товщі, кількість вугільних пластів, пористість у виділених областях відрізняються і це обумовлює особливості формування скупчень метану. Обчислені значення координат центрів кластерів дозволяють визначити ступінь належності прогнозованої ділянки до відповідної області.

Донецький басейн як єдина структура сформувався під дією глобальних тектонічних процесів. Ступінь і характер тектонічної дислокованості обумовили вміст і склад газів у вугленосній товщі та формування локальних зон скупчення метану [1–3], тому оцінка параметрів порушень і виявлення областей з різними умовами деформації відіграють важливу роль у визначенні і виділенні ділянок з різними умовами нагромадження і збереження вуглеводневих газів.

Відомо [4], що сучасна структура басейну є результатом дії тектонічних сил на вугленосну товщу, внаслідок чого вона зазнала відповідні зміни. Про величину останніх (спочатку практично горизонтальних пластів) можна робити висновки за величинами кутів падіння порід, параметрами складчастих і розривних дислокацій. Раніше при дослідженні структури південно-західної частини басейну був розроблений метод комплексної оцінки регіональної тектонічної дислокованості [4]. Комплексність оцінки полягала у відносно простому розрахунку показника загальної тектонічної дислокованості (K_T) – найдостовірніші геометричні параметри кутів падіння порід (K_K), складчастих (K_C) і розривних (K_P) дислокацій:

$$K_T = \sqrt{K_K(K_P + K_C)}. \quad (1)$$

© А. Ф. Булат, Л. І. Пимоненко, О. Б. Блюсс, Д. М. Пимоненко, 2013

Для оцінки розривних порушень був обраний коефіцієнт [5]:

$$K_p = \frac{\sum_{i=1}^n H_i L_i}{S_i}, \quad (2)$$

де H_i — амплітуда розривного порушення, км; L_i — довжина розривного порушення, км; S_i — площа досліджуваної ділянки, км²; n — кількість розривних порушень у межах досліджуваної площі.

В основу розрахунку показника складчастої дислокованості покладено принцип оцінки деформації гірських порід [5]. Коефіцієнт складчастих порушень характеризує відносно зміну довжини ізогіпси в межах структури та визначається за такою формулою:

$$K_c = \sum_{i=1}^m \frac{l_{1i} - l_{0i}}{l_{0i}}, \quad (3)$$

де l_{1i} — довжина i -ї ізогіпси в межах структури, км; l_{0i} — відстань між кінцями i -ї ізогіпси в межах структури, км; m — кількість структур у межах досліджуваної площі.

Коефіцієнт мінливості кутів падіння порід на ділянці (K_k) було розраховано таким чином:

$$K_k = \frac{\alpha_{\max} + \alpha_{\min}}{180}, \quad (4)$$

де α_{\max} й α_{\min} — відповідно максимальний і мінімальний кути падіння порід на досліджуваній ділянці.

Розрахунки тектонічної дислокованості басейну проводили на основі геолого-структурної карти доверхньопермських відкладів Донецького вугільного басейну [6]. На базі типізації елементарних тектонічних структур вугільних пластів [7] обґрунтовано параметри складчастих і розривних структур (довжина складок 1 — 10 км, амплітуда 0,1–2 км; довжина розривів 1–10 км, амплітуда 0,1–1 км) та визначено площі квадратів (20 × 20 км), що необхідні для розрахунків. Однак при розрахунку тектонічної дислокованості Донецького басейну в регіональному плані з'ясувалася неможливість застосування показників K_p й K_c з таких причин:

амплітуду середньоамплітудних порушень у переважній більшості не винесено на карту, що значно ускладнює розрахунок K_p , проте амплітуда великоамплітудних порушень істотно змінюється по простяганню площини зміщувача;

величина K_c , яка залежить від кількості структур (n), що входять у квадрат, зростає та набуває вирішальної ваги при розрахунку K_T .

Перераховані недоліки привели до необхідності удосконалення методу оцінки регіональної тектонічної дислокованості басейну шляхом застосування відносних величин показників, які обчислюються як відношення значень показника в кожному квадраті до максимального значення його на площі басейну, і введення показника K_d , що враховує проведені зміни.

Усі показники безрозмірні і змінюються в межах від 0 до 1. Для дослідження взаємного впливу запропонованих показників було проведено парну кореляцію. Оскільки між цими показниками коефіцієнти кореляції менше 0,5, можна зробити висновок про те, що вони статистично незалежні і, отже, характеризують порушеність об'єкта з різних боків.

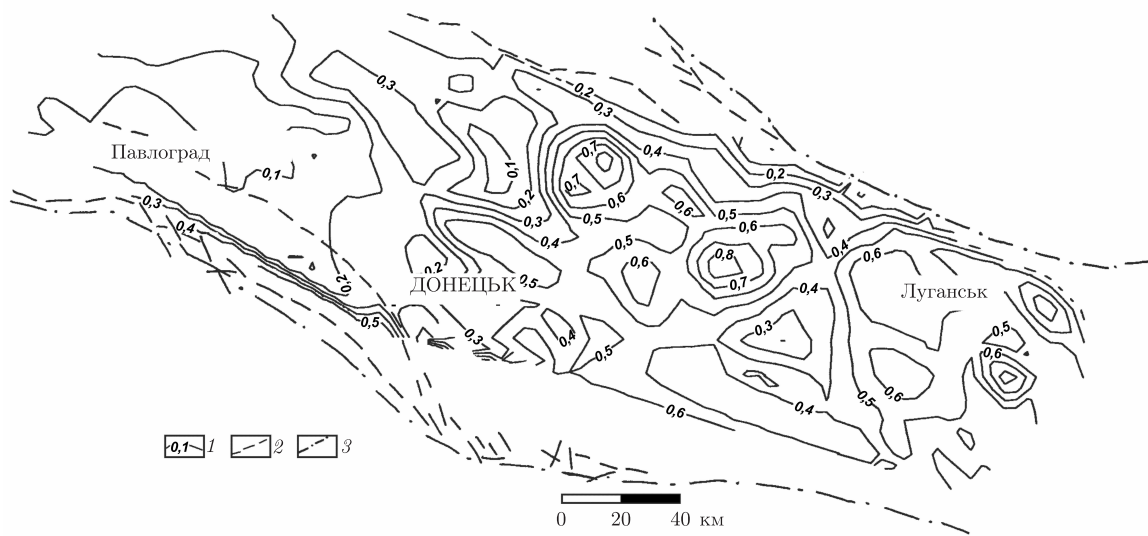


Рис. 1. Карта інтенсивності загальної дислокованості Донбасу: 1 — ізолінії показника K_d ; 2 — розривні дислокації; 3 — межі басейну

За обчисленими показниками розраховувалися статистичні параметри коефіцієнтів дислокованості (табл. 1).

Невеликі значення дисперсій вибірок і неістотні розбіжності між ними свідчать про те, що розкид показників за площею басейну приблизно однаковий, а отже, випадкові помилки, що спричинені похибками методики розрахунку, незначні і тому оцінки ознак на площі запропонованими показниками максимально правдоподібні. Високі коефіцієнти варіації (71–88%) свідчать про мінливість показників у межах Донецького басейну.

Розроблені нами показники дозволили побудувати карти тектонічної дислокованості як за кожним показником, так і загальної дислокованості K_d (рис. 1), які відображають регіональні закономірності розподілу деформацій різного типу на площі басейну. Очевидно, що за побудованими картами можливе лише суб'єктивне виділення областей (районів) з різними тектонічними умовами.

Одним з найбільш виправданих математичних підходів для виявлення ділянок з різною інтенсивністю та типами дислокацій в умовах Донецького басейну, який характеризується значною мінливістю структури, а отже, і особливостями поширення локальних скупчень метану, є метод нечіткої кластеризації. Метод призначений для виділення спостережень у більш-менш однорідні групи. Необхідно відзначити, що кількість груп (кластерів) може

Таблиця 1

Статистичні параметри	Тектонічні показники			
	K_p	K_c	K_k	K_d
Середнє значення	0,36	0,18	0,16	0,28
Стандартна помилка	0,02	0,02	0,01	0,02
Стандартне відхилення	0,27	0,19	0,14	0,20
Дисперсія вибірки	0,07	0,04	0,02	0,04
Ексцес	0,49	1,53	0,03	0,03
Асиметричність	0,63	1,42	0,98	0,78

бути задана довільно, залежно від масштабу досліджень і поставлених завдань. Серед методів нечіткої кластеризації найбільш ефективним є метод c -середніх Беждека [8, 9], де як цільовий функціонал розглядається сума зважених квадратів відхилень координат об'єктів, що класифікуються, від центрів кластерів:

$$J_m(U, v) = \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^c (u_{ik})^m \|x_k - v_i\|^2, \quad (5)$$

де m — експоненціальна вага нечіткої кластеризації ($m > 1$); $x_k = \{x_k^1, \dots, x_k^q\}$ — k -й з об'єктів, що належать кластеризації (номер квадрата), представлений векторами ознак, які характеризують параметри масиву, q — кількість ознак; v_i — центр i -го кластера, що представлений вектором розмірності q ; n — кількість об'єктів; c — кількість кластерів.

Величина u_{ik} відображає ступінь належності k -го об'єкта i -му кластеру, причому

$$\sum_{i=1}^c u_{ik} = 1, \quad 1 \leq k \leq n. \quad (6)$$

У результаті розв'язання задачі мінімізації функціонала (5) відносно змінних U, v при обмеженнях (6) у [8] було отримано формули перерахунку ступенів належності

$$u_{ik} = \frac{1}{\sum_{j=1}^c \left(\frac{\|x_k - v_i\|}{\|x_k - v_j\|} \right)^{2/(m-1)}}, \quad 1 \leq i \leq c, \quad 1 \leq k \leq n, \quad (7)$$

та центрів кластерів

$$v_i = \frac{\sum_{k=1}^n (u_{ik})^m x_k}{\sum_{k=1}^n (u_{ik})^m}, \quad 1 \leq i \leq c, \quad (8)$$

на основі яких був запропонований алгоритм нечіткої кластеризації методом c -середніх. У наведених залежностях: u_{ik} — ступінь належності аналізованої області на карті до конкретного кластера по дислокованості; x_k — характеристики окремої області; v_i — координати центра кластера.

Результати кластеризації методом c -середніх [8], який заснований на формулах (7), (8), дозволили застосувати значення координат центрів кластерів між трьома усередненими групами (K_1, K_2, K_3) в ознаковому просторі (табл. 2).

Таблиця 2

Область	Тектонічні показники			
	K_p	K_c	K_k	K_d
Західна (K_1)	0,219	0,366	0,438	0,482
Центральна (K_2)	0,239	0,085	0,096	0,159
Східна (K_3)	0,590	0,389	0,305	0,528

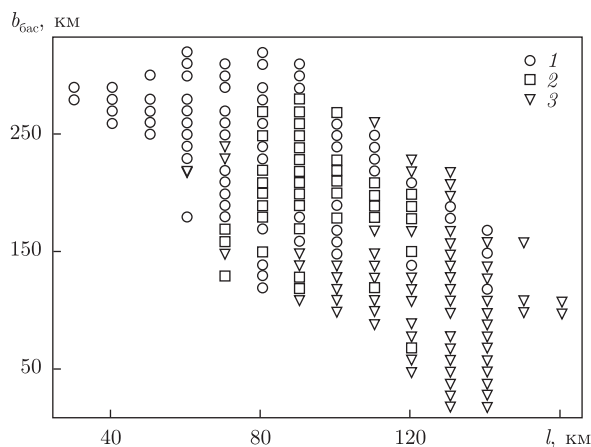


Рис. 2. Схема розташування тектонічних областей за даними кластерного аналізу: 1 — Західна область; 2 — Центральна область; 3 — Східна область

Застосування методу дало змогу обгрунтовано розділити площу Донецького басейну на три області як по кожному з показників, так і сумі показників. На рис. 2 наведено схему розташування тектонічних областей за даними кластерного аналізу показника K_d .

Розділення за окремими показниками дозволяє чисельно виділити ділянки: з найбільшою складчастістю (які можуть бути структурними пастками метану), розривною дислокованістю (які, з одного боку, збільшують газопроникність підробленого масиву, з іншою — сприяють його дегазації), кутами падіння (можуть сприяти дегазації або підтіканню газу з глибших горизонтів), що в поєднанні з аналізом літолого-фаціальних умов дозволить обгрунтовано зробити висновки про формування і збереження в них метану.

Отримані результати узгоджуються з геологічними даними. Так, наприклад, найбільші значення за показником складчастих дислокацій приурочені до північно-східного борту, де зосереджені родовища метану в куполовидних структурах; менші — до західної частини басейну (Західний Донбас).

Аналіз геологічних факторів — ступінь метаморфізму вугілля, потужність вугленосної товщі, кількість вугільних пластів, пористість, тип колекторів — дозволили визначити особливості формування скупчень метану в трьох виділених областях.

Західна область просторово приурочена до площ розвитку вугленосних відкладів, що містять вугільні пласти, складені марками Д, Г і частково М. Для неї характерні: невисокі (0,01–0,02) показники регіональної дислокованості; потужність вугленосної товщі менше 3 км, незначна (<10) кількість вугільних пластів, підвищена пористість (до 15–20%) і проникність. У цілому за наявності потужних колекторів, аргілітових покришок і структурно-літологічних умов обстановка сприятлива для газонакопичення. Для цієї області характерні скупчення метану, що пов'язані з колекторами порового і тріщинно-порового типу.

Центральна область прурочена до площі розвитку відкладів, що містять вугілля марок М–СС; показники тектонічної дислокованості змінюються від 0,06 до 0,42; потужність вугленосної товщі 3–5 км, кількість вугільних пластів 2–25, порівняно значна пористість (до 8–12%), середня або низька (при карбонатному цементі дуже низька) проникність. Мікропорократи і локальні скупчення метану пов'язані з колекторами тріщинно-порового і порового типів.

Східна область приурочена до площі поширення вугілля марок П–А; для неї характерні: найбільш високі показники регіональної тектонічної дислокованості від 0,16 до 0,89; потужність вугленосної товщі >5 км, відносно низька пористість (до 3–4%), низька проникність і малосприятлива обстановка нагромадження вільного газу (без урахування сорбованих газів). Локальні скупчення метану пов'язані з колекторами тріщинного типу. Необхідно відзначити, що частина цієї області представлена високометаморфізованими антрацитами і в ній повністю відсутні скупчення метану, але виділити її за тектонічними показниками не представилося можливим.

Таким чином, при ухваленні рішення щодо прогнозування оцінки газоносності нових ділянок або шахт за тектонічними умовами необхідно визначитися в ступенях належності їх до відповідних кластерів, для чого слід розрахувати в ознаковому просторі відстань від вектора ознак області до відповідних центрів кластерів. Отримані результати можуть бути застосовані для визначення тектонічних умов знаходження метану в вугленосному масиві Донбасу досліджуваних ділянок.

1. *Кравцов А. И., Ефремов К. А.* Влияние геологических факторов на распределение природных газов в угольных пластах и вмещающих породах // Газоносность угольных бассейнов и месторождений СССР. Т. 3. – Москва: Недра, 1980. – С. 74–101.
2. *Брижанев А. М.* Влияние разрывной малоамплитудной тектоники и трещин на метановыделение в подземные горные выработки угольных шахт Донбасса // Геология и разведка недр. – 1985. – № 2. – С. 51–55.
3. *Лидин Г. Д., Кравцов А. И.* Миграция газов и газовая зональность // Газоносность угольных бассейнов и месторождений СССР. В 3 т. Т. 3. – Москва: Недра, 1980. – С. 56–73.
4. *Забигайло В. Е., Лукинов В. В., Пимоненко Л. И. и др.* Тектоника и горно-геологические условия разработки угольных месторождений Донбасса. – Киев: Наук. думка, 1994. – 150 с.
5. *Ярошевский В.* Тектоника разрывов и складок. – Москва: Недра, 1981. – 245 с.
6. *Геолого-структурная карта доверхнепермских отложений Донецького угольного бассейна / Сост. И. А. Очеретенко (отв. исп.), Т. С. Корсакова, В. П. Портнова, В. Вл. Троценко и др. – 1 : 200 000. – Москва: Мингео СССР, 1980. – 12 л.*
7. *Терентьев С. В.* Элементарные тектонические структуры угольных пластов и их типизация // Тектоника угольных бассейнов и месторождений СССР. – Москва: Недра, 1976. – С. 71–93.
8. *Bezdek J. C.* Pattern recognition with fuzzy objective function algorithms. – New York: Plenum Press, 1981. – 260 p.
9. *Булат А. Ф., Лукинов В. В., Киселева Е. М., Блюсс О. Б.* Прогнозная оценка выбросоопасности слоев песчаников на основе кластеризации в пространстве геологических данных // Доп. НАН України. – 2010. – № 11. – С. 85–89.

*Інститут геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова
НАН України, Дніпропетровськ*

Надійшло до редакції 29.11.2012

**Академик НАН Украины А. Ф. Булат, Л. И. Пимоненко, О. Б. Блюсс,
Д. Н. Пимоненко**

Влияние тектоники на региональные закономерности распределения газов в угленосных отложениях Донбасса

Для характеристики региональной структуры Донецького бассейна предложены показатели (углов падения пород, складчатых и разрывных дислокаций) и построены карты тектонической дислоцированности как по каждому показателю, так и общей дислоцированности (K_d), которые отражают особенности распределения деформаций разного типа на площа-

ди бассейна. Приведены результаты расчетов по тектоническим показателям методом нечеткой кластеризации, что позволило разделить площадь бассейна на три области. Показано, что основные геологические факторы — степень метаморфизма угля, мощность угленосной толщи, количество угольных пластов и пористость в выделенных областях отличаются и это обуславливает особенности формирования скоплений метана. Вычисленные значения координат центров кластеров позволяют определить степень принадлежности прогнозируемого участка к соответствующей области.

Academician of the NAS of Ukraine **A. F. Bulat, L. I. Pimonenko, O. B. Blyuss, D. M. Pimonenko**

Impact of the tectonics on regional regularities of the distribution of gases in coal-bearing deposits of Donbas

For the characteristic regional structure of the Donets basin, the coefficients (angles of falling rocks, folded and discontinuous dislocations) are offered, and the maps of tectonic dislocation by all parameters and of general dislocation (K_d), which reflect features of the distribution of deformations of different types in the basin area, are constructed. The results of estimations by tectonic coefficients by the fuzzy clustering method, which allowed us to divide the basin area into three zones, are presented. The basic geological factors — the degree of metamorphism of coal, capacity of the coal-bearing rock mass, number of coal seams, and porosity in the selected zones — differ, which determines features of the formation of aggregations of methane. The calculated values of coordinates of the centers of clusters enable us to determine the degree of belonging of the predicted site to the corresponding zone.

И. М. Логвинов, В. Н. Тарасов, И. В. Гордиенко

Результаты магнитотеллурических исследований на востоке Донбасса

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)

Вдоль профиля, пересекающего Приазовский массив и восточный Донбасс, выявлены аномальные объекты пониженного сопротивления (ОПС) как на территории Донбасса, так и Приазовского массива. На Приазовском массиве ОПС располагается в верхних частях земной коры. Наиболее мощный по своим параметрам ОПС находится в южной части Донбасса. По глубине этот ОПС может располагаться как в земной коре, так и верхней мантии.

В 2012 г. были выполнены наблюдения вариаций магнитотеллурического поля (МТ поля) Земли современными цифровыми станциями в 9 пунктах на профиле от Приазовского массива Украинского щита, пересекающем Донбасс (рис. 1). Профиль (пр. ДБ-I) проходит близко от сейсмического геотраверса XI на участке последнего от ПК80 до ПК200.

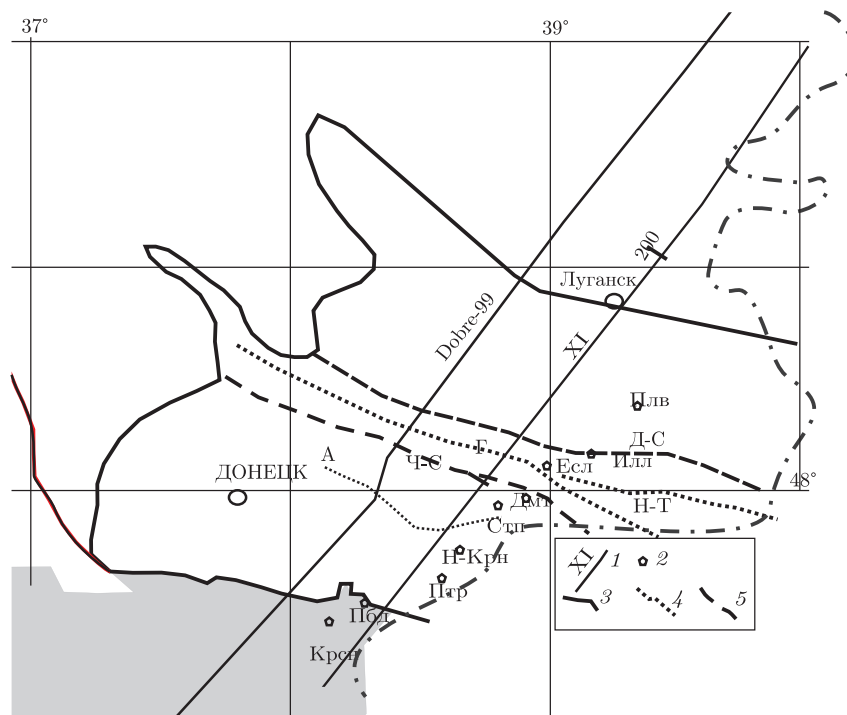


Рис. 1. Сейсмические профили (1) и расположение пунктов геоэлектрических наблюдений (2): Крсн — Краснополка, Пбд — Победа, Птрп — Петропавловка, Н-Крн — Нижне-Крынское, Стп — Степановка, Дмт — Дмитровка, Есл — Есауловка, Илл — Иллинка, Пльв — Палиевка); 3 — граница Складчатого Донбасса, 4 — антиклинали (Г — Главная, Н-Т — Нагольно-Тарасовская, А — Амвросиевская). 5 — синклинали (Ч-С — Чистяково-Снежнянская, Д-С — Должанско-Садкинская)

© И. М. Логвинов, В. Н. Тарасов, И. В. Гордиенко, 2013

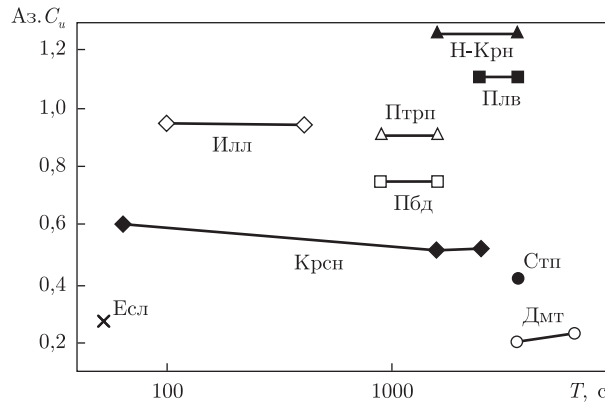


Рис. 2. Распределение максимальных значений C_u по частоте вдоль пр. ДБ-I

Выбор региона обусловлен двумя важными элементами. В результате магнитовариационных исследований аналоговыми станциями в 1986 г. было обнаружено аномальное поведение магнитовариационных параметров на профиле Таганрог–Новопсков, пересекающем Донбасс [1]. В 80-х годах прошлого столетия цифровыми станциями первого поколения были выполнены магнитотеллурические зондирования (МТЗ) в нескольких десятках пунктов на территории всего Донбасса [2, 3]. По полученным интерпретационным магнитотеллурическим параметрам было выполнено моделирование (прямая задача) [4–6].

Другим фактором является возможность установить местоположение рудных формаций в пространстве и по глубине, так как профиль исследований пересекает район известных месторождений многих полиметаллических руд Донбасса [7].

В настоящем сообщении обсуждаются все интерпретационные параметры МТ поля, полученные в результате обработки данных 2012 г., и дана их предварительная интерпретация.

Экспериментальная часть. Регистрация вариаций МТ поля осуществлялась современными цифровыми станциями с шагом 1–5 с. Интервал регистрации на каждом пункте составлял 3–5 сут. Район исследований изобилует электрифицированными железными дорогами, рудниками и шахтами, что привело к большому фону помех в электрических компонентах на ряде пунктов.

Обработка вариаций МТ поля к настоящему времени на всех пунктах выполнена по одноточечной схеме с применением референтного пункта, используя различные программы [8–12]. На этапе предпроцессинга на всех пунктах были применены специальные программы, разработанные авторами, позволяющие устранять бытовые и промышленные помехи без искажения вариаций естественного МТ поля.

В результате обработки нами получены магнитотеллурические и магнитовариационные (тишперы) параметры в диапазоне периодов от 9–16 до 6400–10800 с. Амплитуды реальных и мнимых частей тишперов определены с точностью 0,01–0,03, а их фазы — до 5° . Фон помех не позволил получить магнитотеллурические параметры с точностью меньше чем 20–30% по модулям и $5\text{--}10^\circ$ по фазам.

Азимуты реальных частей индукционных векторов ($Az.C_u$) в диапазоне периодов, больших 100 с, на пунктах юго-западнее Амвросиевской антиклинали располагаются в квадранте $180\text{--}270^\circ$. На остальных пунктах азимуты достигают значений, больших 300° .

На рис. 2 дано распределение величин C_u в интервале максимума частотной характеристики (T_M). Видно, что максимальные значения C_u , достигающие значений более 1, на-

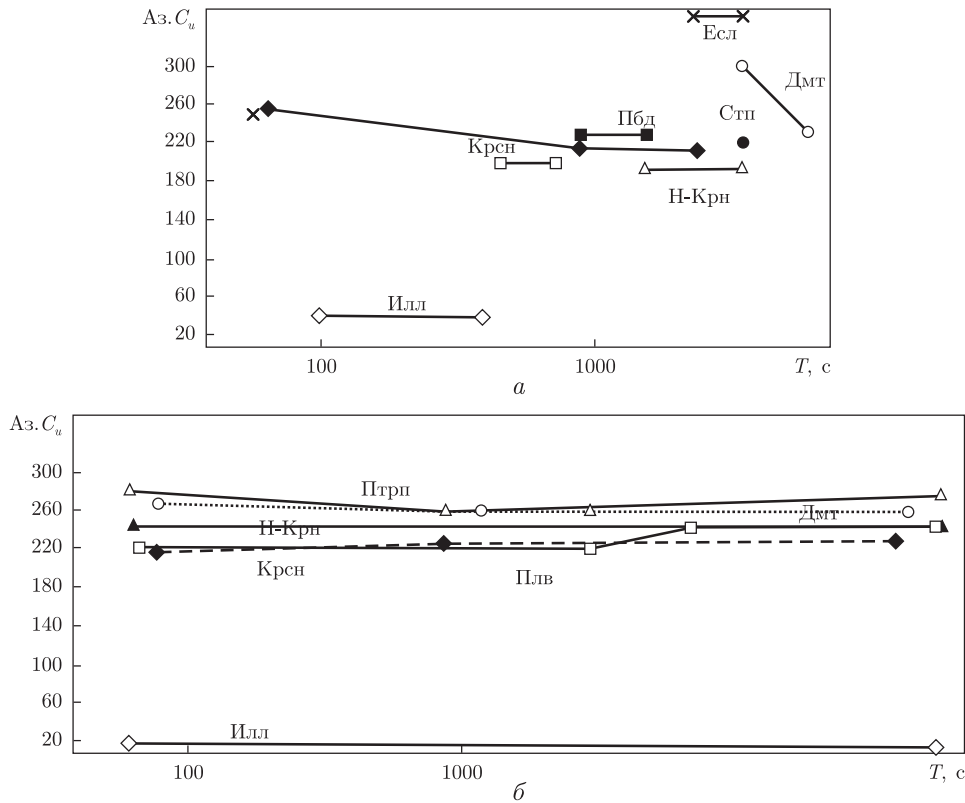


Рис. 3. Распределение азимутов C_u (а) и главных направлений основных импедансов (б) вдоль пр. Дн-I

блюдаются в пунктах Н-Крн и Пль, расстояние между которыми составляет около 70 км. Значения T_M наиболее представительны в пунктах, где наблюдаются максимальные C_u . Согласно рис. 2, интервал T_M приходится на периоды 1600–3600 с. В этом интервале периодов наблюдаются минимальные значения C_u на пунктах, располагающихся над Главной антиклиналью и окружающими ее синклиналями. Здесь же происходит и резкое изменение азимутов C_u (рис. 3, а). Указанные признаки свидетельствуют о наличии аномалии проводимости, центральная часть которой расположена между Чистяково-Снежннской и Должанско-Садкинской синклиналями.

Частотный диапазон максимума C_u указывает на большую величину интегральной проводимости аномалиеобразующего объекта (G).

Интересно сравнить распределение азимутов C_u (см. а на рис. 3) и главных направлений ($Аз. Z_{max}$) основных импедансов (см. б на рис. 3), которые определены по полярным диаграммам. В пунктах, расположенных вблизи максимумов пространственных графиков C_u , азимуты указанных величин отличаются почти на 90° . Этот факт свидетельствует о близости проводящего объекта к двухмерной модели.

Одномерная инверсия. В то время как магнитовариационные данные позволили получить сведения о пространственном распределении аномальной проводимости земных недр, данные МТЗ могут помочь исследовать распределение проводимости с глубиной. На первом этапе ограничимся одномерной интерпретацией данных МТЗ и обсудим полученные 1D модели в пунктах наблюдений с точки зрения оценки основных характеристик распределения проводимости в регионе.

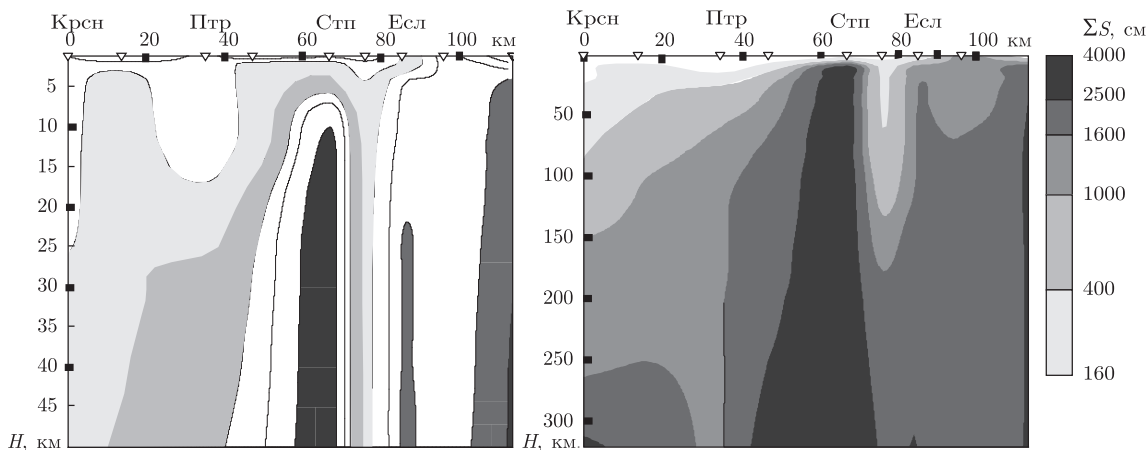


Рис. 4. Геоэлектрические разрезы земной коры и верхней мантии вдоль пр. ДБ-I

Так как МТ методы имеют плохую разрешающую способность по отношению к высокоомным породам, точно определить их сопротивление невозможно. Поэтому предпочтительнее оценивать геоэлектрические параметры величиной суммарной продольной проводимости (S). Обозначим термином интегральное S ($\sum S$), значение, равное сумме S определенного интервала глубин. На рис. 4 приведены геоэлектрические разрезы в виде зависимости $\sum S$ от глубины, полученные по результатам одномерной инверсии методом ОССАМ [13]. Более обоснованный результат (ввиду большей точности построенных кривых МТЗ) получен для глубин земной коры (мощность земной коры взята, согласно [14]). Исходя из этого факта построены геоэлектрические модели с различным масштабом глубин для земной коры и верхней мантии.

Мерой применимости одномерной инверсии может служить величина горизонтального изменения $\sum S$. На протяжении профиля наиболее резкое изменение $\sum S$ наблюдается на участке профиля от ПК50 до ПК90 на всем рассмотренном интервале глубин. Этот участок соответствует территории Донбасса от его границы с Приазовским массивом до Должанско-Садкинской синклинали. Аномально высокое значение $\sum S$ для земной коры выявлено в П. Пбд. Если его не учитывать, то наблюдается логичное резкое уменьшение $\sum S$ земной коры при переходе от Донбасса к Приазовскому массиву.

В результате анализа распределения $\sum S$ по данным одномерной инверсии можно сделать вывод о наличии локальных неоднородностей проводимости, которые не позволяют проводить количественные оценки геоэлектрических параметров по одномерной инверсии.

Таким образом, подводя итоги анализа полученных интерпретационных параметров вдоль профиля, пересекающего части Приазовского массива и Донбасса, можно сделать следующие выводы.

На протяжении профиля выявлены аномальные объекты пониженного сопротивления (ОПС) как на территории Донбасса, так и Приазовского массива.

На Приазовском массиве ОПС располагается в верхних частях земной коры. Наиболее мощный по своим параметрам ОПС выявлен на территории Донбасса. По глубине ОПС может наблюдаться как в земной коре, так и верхней мантии.

Задача дальнейших исследований заключается в продолжении профиля на северо-восток с целью пересечения всей территории Донбасса и проведение двухмерной инверсии по комплексу интерпретационных параметров МТ поля.

1. Рокитянский И. И., Лысенко Е. С., Рокитянская Д. А. Аномалия геомагнитных вариаций в Донбасе // Докл. АН Украины. – 1988. – № 7. – С. 12–15.
2. Ингеров А. И., Бугримов Л. П., Рокитянский И. И., Колдунов А. А. Результаты региональных исследований МТЗ вдоль геотраверсов Ужгород-Ворошиловград и Армашат-Ахалцихе с целью изучения глубинного строения земной коры. – Киев: Геоинформ., 1990. – 275 с.
3. Ингеров А. И. Результаты изучения кристаллического фундамента Украинского щита электромагнитными зондированиями: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Днепропетровск, 1989. – 16 с.
4. Рокитянский И. И., Ингеров А. И., Байсарович М. Н. и др. Донбасская аномалия электропроводности // Геофиз. журн. – 1989. – 11, № 3. – С. 30–40.
5. Рокитянский И. И., Ингеров А. И., Лысенко Е. С. Новые данные о Донбасской аномалии электропроводности // Там же. – 1994. – 16, № 1. – С. 67–71.
6. Логвинов И. М., Лысенко Е. С. Геоэлектрическая модель тектоносферы вдоль геотраверса Приморск-Сватово // Докл. НАН Украины. – 1995. – № 10. – С. 95–97.
7. Александров А. Л., Гордиенко В. В., Деревская Е. И. и др. Глубинное строение, эволюция флюидно-магматических систем и перспективы эндогенной золотоносности юго-восточной части Украинского Донбасса. – Киев: Изд-во ИФИ Укр. науч. ассоциации, 1996. – 74 с.
8. Wieladek R., Ernst T. Application of the method of least squares to determining impulse responses and transfer functions // Publs. Inst. Geophys. Pol. Acad. Sc. – 1977. – G-1(110). – P. 3–12.
9. Egbert G. D., Booker J. R. Robust estimation of geomagnetic transfer function // Geophys. J. Royal Astron. Soc. – 1986. – 87. – P. 173–194.
10. Ладановский Б. Т. Алгоритм обработки данных МТЗ // Пятые геофизические чтения имени В. В. Федьнского. – 27 февр. – 01 марта, 2003 г. // Тез. докладов. – Москва: Центр ГЕОН. 2003. – С. 134–135.
11. Varentsov Iv. M. Joint robust inversion of MT and MV data // Electromagnetic sounding of the Earth's interior: Methods in geochemistry and geophysics, 40 / Ed. V. Spichak. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – P. 189–222.
12. Жамалетдинов А. А., Петрищев М. С., Шевцов А. Н. и др. Электромагнитное зондирование земной коры в районе сверхглубоких скважин СГ_6 и СГ_7 в полях естественных и мощных контролируемых источников // Докл. АН. – 2012. – 445, № 2. – С. 205–209.
13. Constable S. C., Parker R. L., Constable C. G. Occam's inversion: a practical algorithm for the inversion of electromagnetic data // Geophysics. – 1987. – 52. – P. 289–300.
14. Ильченко Т. В., Степаненко В. М. Скоростная модель земной коры и верхов мантии Донбасса и ее геологическая интерпретация // Геофиз. журн. – 1998. – 20, № 2. – С. 95–105.

Институт геофизики им. С. И. Субботина
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 31.01.2013

І. М. Логвінов, В. М. Тарасов, І. В. Гордієнко

Результати магнітотелуричних досліджень на сході Донбасу

Уздовж профілю, який перетинає Приазовський масив і східний Донбас, виявлені аномальні об'єкти зниженого опору (ОЗО) як на території Донбасу, так і на Приазовському масиві. На Приазовському масиві ОЗО розташовується у верхніх частинах земної кори. Найбільш потужний, за своїми параметрами ОЗО виділяється в південній частині Донбасу. По глибині цей ОЗО може розташовуватися як в земній корі, так і в верхній мантиї.

I. M. Logvinov, V. N. Tarasov, I. V. Gordienko

The results of magnetotelluric investigations on the east of Donbas

Along the line crossing the Priazov massif and the Eastern Donbas, the anomalous objects of low resistance (OLR) on the territory of Donbass and the Priazov massive were detected. The OLR at Priazov massive is situated at the top of the crust. The OLR most powerful in its parameters is located in the southern part of the Donbas. It can be located in the crust or upper mantle.

Член-корреспондент НАН Украины А. Б. Полонский,
Е. Н. Воскресенская, Е. В. Вышкваркова

Пространственно-временная изменчивость интенсивных осадков на территории Украины и их связь с изменениями климата

С использованием долговременных данных ежедневных наблюдений на территории Украины рассчитаны индексы Джини (GI), характеризующие относительную роль интенсивных осадков в формировании поля суммарных осадков. Показано, что на большей части Украины тренды GI отрицательны. Исключение составляет Азово-Черноморский регион, где наблюдаются преимущественно положительные тренды. Таким образом, повышение приземной температуры на большей территории страны не сопровождается увеличением вклада интенсивных осадков в их общее количество. В то же время во временном ходе GI обнаружена низкочастотная изменчивость естественного происхождения с периодами от 20–30 до 60–70 лет значительной амплитуды.

Глобальное потепление, сопровождающееся увеличением как общего количества осадков, так и частоты, и интенсивности ливней во многих регионах Земного шара, обсуждается в многочисленных научных публикациях. В отчетах Международной группы экспертов (IPCC), обобщающих опубликованные данные, отмечается, что увеличение годового количества осадков в целом наблюдается над сушей в период с 1901 г. и по настоящее время. При этом количество летних осадков в средних широтах уменьшается [1, 2]. Эти изменения, в свою очередь, сопровождаются увеличением частоты интенсивных осадков, что приводит к негативным социально-экономическим последствиям. Однако пространственные изменения количества и интенсивности выпадающих осадков распределены крайне неравномерно по Земному шару, в том числе и по территории Украины [3–5]. В ряде работ (например, в [4, 5]) показано, что глобальное потепление сопровождается уменьшением годового количества осадков в северо-западных (увлажненных) регионах Украины и его увеличением — в юго-восточных (более засушливых) районах, что приводит к формированию более однородного (по пространству) поля годового количества осадков на территории страны. Этот результат противоречит достаточно широко распространенному представлению о том, что в процессе глобального потепления засушливые регионы, как правило, характеризуются отрицательными трендами осадков, а увлажненные — положительными [6]. Представления относительно характера пространственно-временного распределения экстремальных осадков по территории Украине также очень противоречивы [4, 5, 7, 8]. Между тем пространственно-временные тенденции в выпадении осадков (в особенности, интенсивных) крайне важны с практической точки зрения. Поэтому их объективная количественная оценка по данным длительных наблюдений чрезвычайно актуальна.

В настоящем сообщении проведен анализ пространственно-временной неоднородности распределения интенсивных осадков по территории Украины в течение 19–21 вв. с использованием данных о суточных суммах осадков, полученных на 19-ти станциях Гидрометслужбы Украины, по которым имеются продолжительные ряды наблюдений (табл. 1).

Для сравнимости результатов средние величины индекса Джини (GI) и тренды анализируемой характеристики рассчитаны за период, начиная со второй половины 20 в. Отметим, что наиболее продолжительные ряды по ежедневным осадкам накоплены на гидрометеорологических станциях Киев, Симферополь, Одесса и Феодосия. Они охватывают период с конца 19 до начала 21 вв. и анализируются отдельно.

Методика исследования. Оценка неравномерности распределения количества сумм ежедневных осадков выполнялась по методике расчета индекса концентрации, или GI, которая была предложена для решения задач в области климатологии [9] и подробно описана в работах [9, 10]. Напомним, что GI принято использовать в социологии и экономике как статистический показатель, характеризующий, например, уровень неравномерности доходов различных слоев населения [11]. Для его расчета оцениваются так называемые накопленные (кумулятивные) доли осадков разной интенсивности. Далее производится сравнение получаемых кумулятивных кривых, или кривых Лоренца, и прямых равенства, описывающих равномерное распределение осадков по градациям. Чем дальше получаемая кривая распределения отстоит от прямой равенства, тем больше роль редко выпадающих, но интенсивных осадков и тем больше индекс Джини. Рис. 1 наглядно демонстрирует смысл GI и типичный вид кривых Лоренца, построенных по ежедневным данным об осадках на двух станциях Украины. Средние величины GI, рассчитанные по длительным стандартным наблюдениям за осадками, приведены в табл. 1. Расчет GI проведен по всем ежедневным данным для каждого года, а также летнего и зимнего сезонов в отдельности. На основе полученных временных рядов для каждой станции рассчитаны линейные тренды и подобраны аппроксимирующие полиномы шестого порядка с использованием стандартных статистических программ.

Таблица 1. Средние значения индекса Джини, рассчитанные по данным гидрометеостанций Украины, и коэффициенты линейного тренда (в единицах GI за год), оцененные для года в целом, зимнего и летнего сезонов 1951–2005 г.

Номер п/п	Станция	Значение линейного тренда			Среднее значение GI
		год	лето	зима	
1	Аскания Нова	-0,001****	-0,0015***	-0,0019****	0,616
2	Винница	-0,00024	-0,00047	-0,00051	0,630
3	Геничеськ	-0,00029	-0,0007	0,00026	0,624
4	Дебальцево	-0,0006**	-0,0022****	-0,00082*	0,583
5	Измаил	-0,00061**	-0,00036	-0,00054	0,621
6	Керчь	-0,001***	-0,001	-0,00096**	0,588
7	Киев	-0,00074****	-0,002****	0,00028	0,592
8	Лубны	-0,00003	0,00027	-0,00098***	0,599
9	Луганск	-0,00006	-0,00086	-0,00007	0,57
10	Львов	-0,00057***	-0,0013***	-0,0008***	0,582
11	Одесса	-0,00039	-0,00032	-0,00069*	0,604
12	Полтава	-0,00054*	0,00032	0,0006	0,599
13	Севастополь	-0,00019	0,0009*	-0,001***	0,583
14	Симферополь	-0,00002	-0,0002	-0,00013	0,592
15	Ужгород	0,00018	-0,00041	-0,00031	0,591
16	Феодосия	0,00006	0,0015***	-0,00048	0,621
17	Харьков	-0,00047*	-0,0008	-0,00055	0,562
18	Черновцы	-0,00002	0,00047	-0,00029	0,592
19	Шепетовка	-0,00047*	-0,00006	-0,0011***	0,576

Примечание. Значимые тренды помечены звездочками, количество которых зависит от уровня значимости (* — 80%, ** — 90%, *** — 95%, **** — 99%).

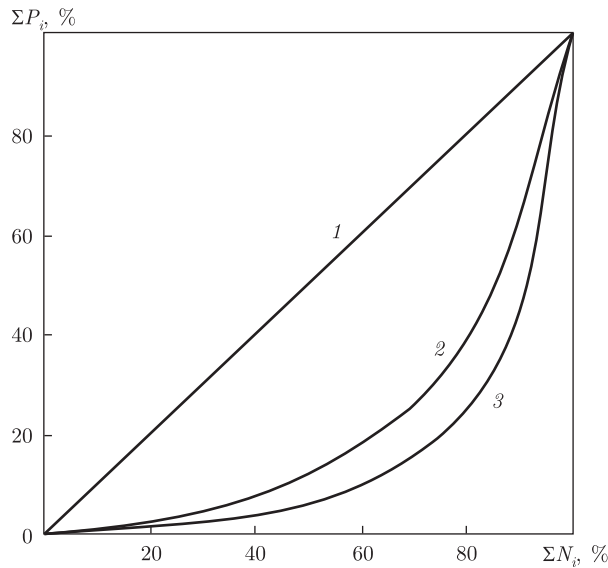


Рис. 1. Кривые распределения атмосферных осадков: линия равномерного распределения (1) и кривые Лоренца для станций Львов (2) ($GI = 0,52$, зимний сезон) и Феодосия (3) ($GI = 0,69$, летний сезон)

Результаты и их обсуждение. Опубликованные данные (например, [7]) показывают, что климатические нормы годовых сумм осадков по территории Украины распределены крайне неравномерно: от районов переувлажнения ($\geq 650\text{--}700$ мм) в северо-западной части (включая предгорье Украинских Карпат), в лесостепи $550\text{--}650$ мм, на северо-востоке (в бассейне Десны) ~ 600 мм, зоны умеренных осадков (~ 500 мм) на границе между лесостепью и степью, до районов недостаточного увлажнения в южной части степной зоны. На побережье Черного и Азовского морей, в Присивашье, осадков выпадает меньше всего — $380\text{--}400$ мм. При этом в течение года осадки выпадают неравномерно по сезонам. Например, в степной части Крыма основная доля годовых осадков выпадает в зимний период, а в районе Южного берега Крыма — в летний.

Неравномерность распределения осадков характерна также для суточных их сумм. Наибольшая пространственно-временная неравномерность выпадения интенсивных осадков типична для юга Украины. За несколько дней аномального месяца здесь может выпасть до 50% годовой суммы осадков. В этот же месяц следующего года осадков может вообще не наблюдаться. Продолжительность аномальных периодов без осадков может достигать сезона. Поэтому средние величины GI по территории Украины ($0,57$ до $0,63$) в целом увеличиваются в южном направлении: максимальные их значения отмечаются на станциях Азово-Черноморского бассейна (кроме Винницы, см. табл. 1, рис. 2, а). Причем, как показано в работе [10], корреляция между индексами Джини и среднегодовыми осадками по территории Украины незначительна.

В условиях наблюдаемых климатических изменений характер неравномерности выпадения интенсивных осадков по территории страны также изменяется. Анализируя линейные тренды GI отметим, что в течение исследуемого периода изменения суточных сумм осадков по Украине не были одинаковыми и даже различались по знаку. На большей части территории страны, включая Карпаты, лесную и лесостепную зоны, линейные тренды GI , оцененные для всех месяцев года (без разделения на сезоны), отрицательны. Они достигают $-0,01/10$ лет на станциях Аскания Нова и Керчь. Причем величина трендов увеличивается

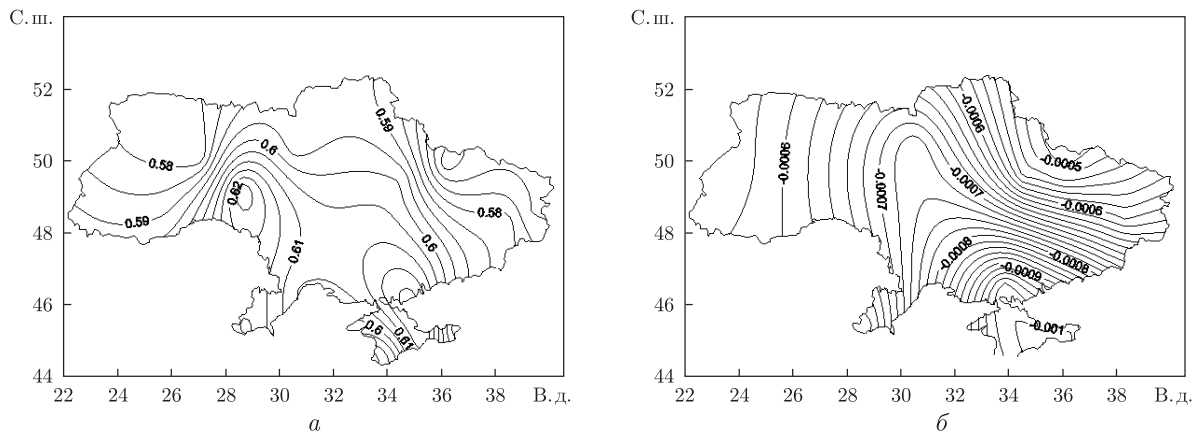


Рис. 2. Распределение среднегодового индекса Джини по территории Украины, рассчитанного по всем данным за 1951–2005 гг. (а) и коэффициентов значимого линейного тренда (б)

(по абсолютной величине) в южном направлении (см. рис. 2, б). Положительные тренды отмечаются только на двух станциях — Феодосия и Ужгород, но они незначимы.

Возникает вопрос — сохраняется ли характер пространственного распределения выявленных тенденций в различные сезоны. Нами рассмотрены тренды для двух сезонов: зимы (декабрь, январь, февраль) и лета (июнь, июль, август). Проведенные расчеты показали, что на большей части территории Украины для обоих сезонов в целом преобладают отрицательные тренды GI. Исключение составляют п-ов Крым, где значимые (на уровне 95%) величины линейных трендов GI в летние месяцы положительны (до 0,015 за 10 лет в Феодосии). Таким образом, вклад интенсивных осадков в их общее количество уменьшается на большей части территории страны не только в среднем за год, но также и зимой, и летом.

Кроме линейных трендов на графиках временного хода GI выделяются квазипериодические колебания этого параметра значительной амплитуды. Для анализа низкочастотной изменчивости GI расчеты индексов концентрации были проведены по 15-летним последовательным отрезкам времени с 7-летним сдвигом в целом для года, а также отдельно для зимы и лета по всем рассматриваемым станциям. Результаты выполненных расчетов показали, что временной ход среднегодовых величин GI, рассчитанный за максимально продолжительный период наблюдений для центральных и южных районов Украины, характеризовался явно выраженными квазипериодическими колебаниями с типичными периодами ~60–70 лет. Соответствующие графики для Киева и Феодосии иллюстрирует рис. 3, откуда видно, что годовой индекс концентрации возрастал с начала прошлого века до 1930–40-х гг., достигнув максимальной величины, превышающей 0,63–0,64. Затем он заметно уменьшался до минимума в середине 1950 (0,62 — в Феодосии) и в начале 1970-х гг. (0,60 — в Киеве) и после этого снова стал расти, достигнув максимума в начале 1970-х гг. в Феодосии. При этом в Киеве отмеченный рост не был монотонным.

Подобный характер изменчивости GI, но с более заметной периодичностью и меньшими пределами изменения индекса типичен для зимних месяцев. Для летних месяцев отмечается более выраженная и высокоамплитудная изменчивость GI с амплитудой до 0,04. Во временном ходе GI, построенном по сезонным величинам, хорошо проявляются также квазипериодические колебания с вдвое меньшим периодом (около 20–30 лет, соответствующие графики здесь не приведены). Анализ временного хода GI, рассчитанный для различных

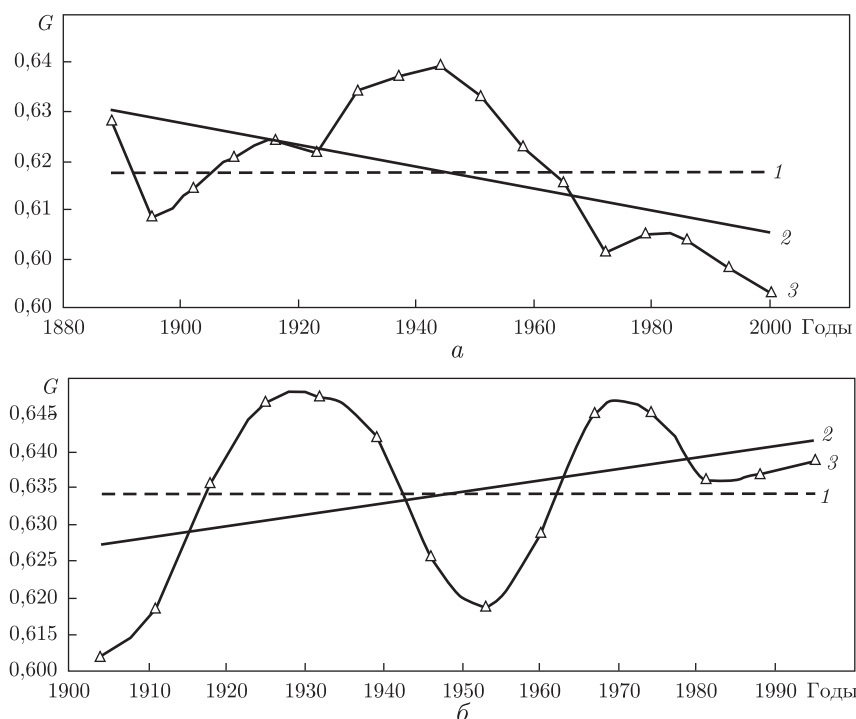


Рис. 3. Характеристики индекса Джини: среднее значение (1), линейный тренд (2) и временной ход сглаженного индекса концентрации (3), рассчитанного по всем данным для станций Киев (а) и Феодосия (б)

сезонов и в среднем за год, показал, что важную роль в изменчивости среднегодовых значений GI играют не только колебания индексов в зимние и летние сезоны, но в переходные сезоны (весенние и осенние).

Таким образом, пространственно-временная изменчивость неравномерности выпадения ежесуточных осадков на территории Украины показывает, что в процессе регионально-го потепления климата вклад интенсивных осадков в общее их количество не возрастает. Напротив, на большей части территории Украины, на которой регистрируется рост приземной температуры, отмечаются значимые отрицательные тенденции во временном ходе GI. Исключение составляет Крымский регион, где отмечаются положительные тренды GI, причем в летний период они значимы (на уровне 95%). Обнаружена низкочастотная квазипериодическая изменчивость неравномерности выпадения интенсивных осадков с масштабом от 20–30 до 60–70 лет естественного происхождения, независимая от знака линейного тренда во временном ходе GI.

1. IPCC Technical Paper VI. – June 2008 / Ed. by B. C. Bates, Z. W. Kundzewicz, S. Wu and J. P. Palutikof. – Geneva: IPCC Secretariat, 2008. – 210 p.
2. IPCC. Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation. A Special Report of Working Groups I and II of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Ed. by C. B. Field, V. Barros, T. F. Stocker et al. – Cambridge, UK; New York: Cambridge Univ. Press, 2012. – 582 p.
3. IPCC Technical Paper V. – April 2002 / Ed. by G. Habiba, A. Suarez, D. J. Dokken, R. T. Watsan. – IPCC Secretariat, Geneva: Switzerland. – 85 p.
4. Второе национальное сообщение Украины по вопросам изменения климата (Подготовлено в соответствии с обязательствами Украины по Рамочной Конвенции ООН об изменении климата). – Київ: Мінприроди, 2006. – С. 73–74.

5. *Третье, Четвертое и Пятое* Национальные сообщения Украины по вопросам изменения климата (подготовленные на выполнение статей 4 и 12 Рамочной конвенции ООН об изменении климата и статьи 7 Киотского протокола). – Киев: Минприроды, 2009. – С. 200–212.
6. Durac P. J., Wijffels S. E., Matear R. J. Ocean Salinities Reveal Strong Global Water Cycle Intensification During 1950 to 2000 // *Science*. – 2012. – **336**, No 6080. – P. 455–458.
7. *Клімат України* / За ред. В. М. Ліпінського, В. А. Дячука, В. М. Бабіченко. – Київ: Вид-во Раєвського, 2003. – С. 311–330.
8. Ефимов В. В., Шакалова Е. С., Губанова Е. В. Оценка изменения экстремальных осадков Черноморского региона в XX столетии // *Мор. гидрофиз. журн.* – 2006. – № **6**. – С. 73–77.
9. Martin-Vide J. Spatial distribution of a daily preGIritation concentration index in Peninsular Spain // *Int. J. Climatol.* – 2004. – **24**. – P. 959–971.
10. Воскресенская Е. Н., Вышкваркова Е. В. Пространственное распределение индекса концентрации суточных осадков по территории Украины // *Системы контроля окружающей среды: Сб. науч. тр.* – Севастополь: Мор. гидрофиз. ин-т НАН Укарины, 2011. – Вып. **15**. – С. 235–239.
11. Тарасевич Л. С., Гальперин В. М., Игнатьев С. М. 50 лекций по микроэкономике. – Санкт-Петербург: Эконом. шк., 2000. – С. 288–293.

Морской гидрофизический институт
НАН Украины, Севастополь

Поступило в редакцию 06.02.2012

Член-корреспондент НАН України **О. Б. Полонський, О. М. Воскресенська, О. В. Вишкваркова**

Просторово-часова мінливість інтенсивних опадів на території України та їх зв'язок зі змінами клімату

Використовуючи довготривалі дані щоденних спостережень на території України, розраховано індекси Джіні (GI), що характеризують відносну роль інтенсивних опадів у формуванні поля сумарних опадів. Показано, що на більшій частині України тренди GI негативні. Виняток становить Азово-Чорноморський регіон, де спостерігаються переважно позитивні тренди. Таким чином, підвищення приземної температури на більшій території країни не супроводжується збільшенням внеску інтенсивних опадів у їх загальну кількість. У той же час у часовому ході GI виявлено низькочастотну мінливість природного походження з періодами від 20–30 до 60–70 рр. значної амплітуди.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. B. Polonsky, E. N. Voskresenskaya, E. V. Vyshkvarкова**

Spatial and temporal variability of heavy precipitations in Ukraine and their relation to climate changes

Using the long-term data of daily observations in Ukraine, the Gini index (GI), which characterizes the relative contribution of heavy precipitation to the field of total precipitation, is calculated. It is shown that GI trends are negative in most of Ukraine. The exception is the Azov-Black Sea region, where there are predominantly positive trends. Thus, the surface temperature increasing over most of the country is not accompanied by an increase in the contribution of heavy precipitation to the total amount. At the same time, the high-magnitude low-frequency variability (from 20–30 to 60–70 yrs) of GI is detected.



УДК 54-126:678.664:678.01

В. И. Безродный, М. С. Стратилат, А. М. Негрийко,
Л. Ф. Косянчук, Г. В. Клишевич, Т. Т. Тодосийчук

Влияние алифатической полиуретановой матрицы на спектральные и фотофизические характеристики красителей в активных лазерных элементах

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчей)

Созданы активные лазерные среды на органических красителях, введенных в новую полиуретановую матрицу на основе алифатического диизоцианата и олигомерного сложного эфира. Исследованы спектрально-люминесцентные, фотофизические и генерационные характеристики. Показано, что переход от радикально полимеризующихся полиуретан-акрилатных композиций к алифатическим полиуретанам, которые отличаются методом синтеза (радикальной полимеризацией и поликонденсацией), расширяет спектральный диапазон и более чем на порядок повышает основные эксплуатационные параметры лазерных элементов.

Среди твердотельных активных лазерных элементов на органических красителях, обладающих большими экономическими и техническими преимуществами перед жидкими аналогами [1], особое внимание уделяется полимерным матрицам благодаря их доступности и многообразию, легкости введения красителей и равномерному распределению их в полимере [2]. К таким матрицам предъявляются высокие требования: наличие высокой оптической прозрачности в широком диапазоне спектра, обеспечение достаточной лучевой прочности, высокой растворимости красителей, стабильность последних при хранении и эксплуатации.

Для лазеров, работающих в импульсно-периодическом режиме, ключевым параметром для различных приложений есть срок службы, который зависит от стойкости красителя в полимерной среде. Одним из важнейших факторов фотодеструкции красителей является процесс самосенсибилизированного фотоокисления, приводящий к образованию необратимого продукта. Негативно сказываются на стабильности красителей свободные радикалы, ответственные за активизацию триплетного состояния, в котором молекулы более реак-

© В. И. Безродный, М. С. Стратилат, А. М. Негрийко, Л. Ф. Косянчук, Г. В. Клишевич,
Т. Т. Тодосийчук, 2013

ционноспособны, чем молекулы, находящиеся в синглетном состоянии. Деструкция молекул красителей и образование продуктов их распада происходят как в основном, так и в возбужденном состояниях. Эти продукты имеют поглощение в области генерации [3, 4]. Эффективность использования применяемых до сих пор в качестве рабочих сред модифицированных эластомерами полиметилметакрилатов (ПММА) [5], полиэпоксидов [6], полиуретанакрилатов (ПУА) [7, 8] и др. снижается вследствие разрушения молекул красителя, что происходит как из-за наличия свободных радикалов при радикальной полимеризации ПММА и ПУА [3], так и при отверждении эпоксидных смол отвердителями различного типа [6, 9]. В этом плане поиск новых полимерных матриц, обеспечивающих стабильную работу лазера на красителях, крайне актуален. В настоящем сообщении впервые исследуется влияние полиуретана (ПУ) на основе алифатического диизоцианата на фотофизические характеристики красителей с целью возможного его использования в качестве полимерной среды в активных элементах лазеров на красителях.

Объектами исследования были окрашенные полиуретановые композиции на основе алифатического диизоцианата (далее алифатический полиуретан (АПУ)), в который вводили лазерные красители, хорошо себя зарекомендовавшие в различных полимерных матрицах — родамин 6Ж (R6G); пиррометеновый краситель РМ567 с высокими рабочими характеристиками [1]. Выбор органических красителей обусловлен прежде всего тем, что они были хорошо изучены в различных как жидких, так и твердотельных матрицах: каждый из них дает эффективную генерацию в видимой области.

Матрицу АПУ синтезировали из макродиизоцианата на основе олигодиетилэтиленгликольадипината ММ 800, гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1 : 2, и триметилпропана как сшивателя цепи. Раствор красителя в метилхлориде добавляли в исходную реакционную смесь. Отверждение композиций проводили при 60 °С в течение 10–12 ч.

В качестве полимерной матрицы сравнения использовали хорошо изученный ранее [7, 8] ПУА, который получали методом радикальной полимеризации олигоуретанакрилата на основе олигооксипропиленгликоля ММ 2000 и толуилендиизоцианата.

Для исследования окрашенные пленки концентрацией красителей $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л формировали между кварцевыми и стеклянными пластинками (триплексы).

Спектры поглощения полимерных образцов, содержащих красители, снимали на спектрофотометре VSU-2P, спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре Hitachi MPF-4.

Определение фотостойкости красителей в полимерных матрицах проводили при облучении окрашенных пленок интегральным светом дуговой ртутной лампы ДРК-120 с интенсивностью в зоне образцов $I \approx 45$ мВт/см². Для исследования фотостабильности в переходах $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ было использовано преимущественно ультрафиолетовое и видимое излучение указанной лампы. Изменение оптической плотности D образцов в зависимости от дозы излучения E падающего света контролировалось в максимуме основной полосы поглощения красителя при помощи спектрофотометра VSU-2P.

Генерацию исследовали в недисперсионном резонаторе, согласно методике, описанной в статье [4]. Для импульсной накачки применяли вторую гармонику ($\lambda_p = 532$ нм) ИАГ : Nd³⁺-лазера, работающего в многомодовом режиме. Энергия импульса накачки 25 мДж при длительности 16 нс. Следовательно, падающая на полимерный образец плотность энергии излучения накачки составляла $\sim 1,4$ Дж/см².

Спектры пропускания исходных неокрашенных пленок АПУ и ПУА иллюстрирует рис. 1. Коротковолновый край спектра пропускания АПУ указывает на возможность его использования для реализации активных элементов с накачкой классическими когерентными ис-

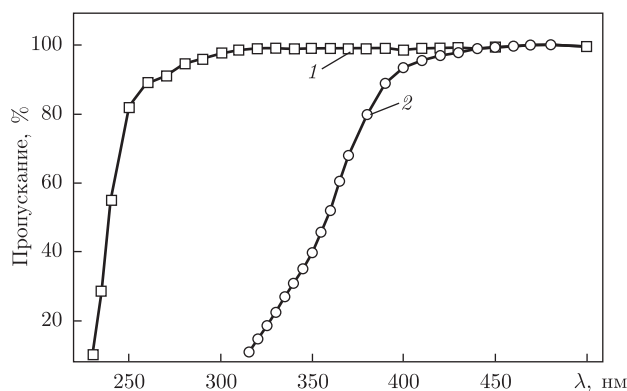


Рис. 1. Спектры пропускания АПУ (1) и ПУА (2) (толщина полимерной пленки 1 мм)

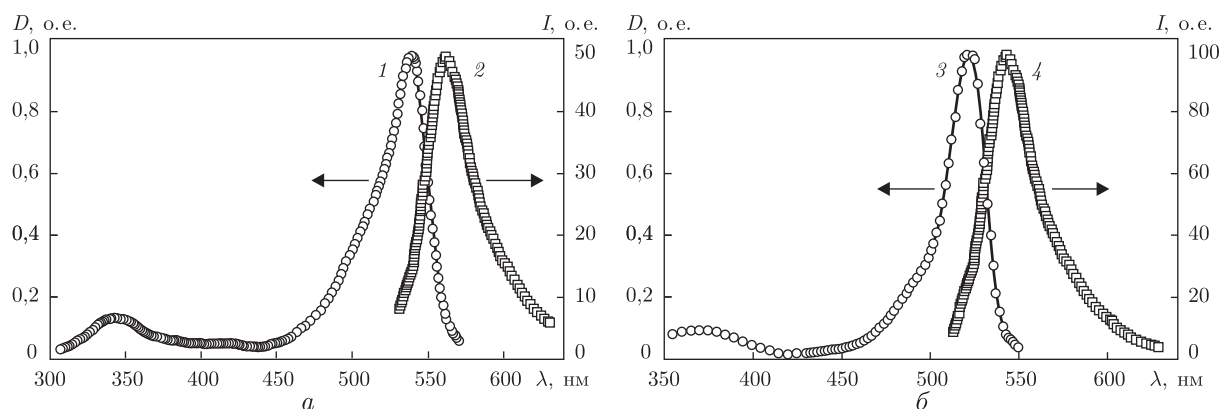


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 3) и люминесценции (2, 4) красителей родамин 6Ж (а) и пиррометен 567 (б) в АПУ

точниками от эксимерного лазера ($\lambda_p = 308$ нм) до более длинноволновых. Пленки ПУА для изготовления активных сред в ближнем ультрафиолете не могут быть применимы.

Спектры поглощения и люминесценции красителей R6G и PM567 в полимерной матрице АПУ представлены на рис. 2. Сравнительный анализ с аналогичными спектрами в метаноле, этаноле [10] указывает на отсутствие отличительных особенностей спектрально-люминесцентных свойств исследованных красителей в АПУ. Существенного расширения спектров люминесценции не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии агрегации молекул красителя [8, 10] при концентрации красителей от $1 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Зависимость фотодеструкции красителей R6G и PM567 в АПУ- и ПУА-матрицах приведена на рис. 3. Видно, что их фотостойкость в АПУ-матрице значительно выше, чем в ПУА-матрице, где фотораспад красителей происходит достаточно быстро. Это может быть обусловлено отсутствием радикалов в алифатическом ПУ в отличие от ПУА-матрицы, которая получается радикальной полимеризацией. Численные значения этого параметра представлены в табл. 1. Согласно данным, приведенным в таблице, падение вдвое оптической плотности красителя R6G в АПУ достигается при дозе облучения в 2,9 раза выше, чем этого же красителя в ПУА, а красителя PM567 — в 59,5 раз. Такое повышение фотостойкости красителей в исследуемой полимерной матрице убедительно свидетельствует о перспективности ее использования в активных элементах лазеров на красителях.

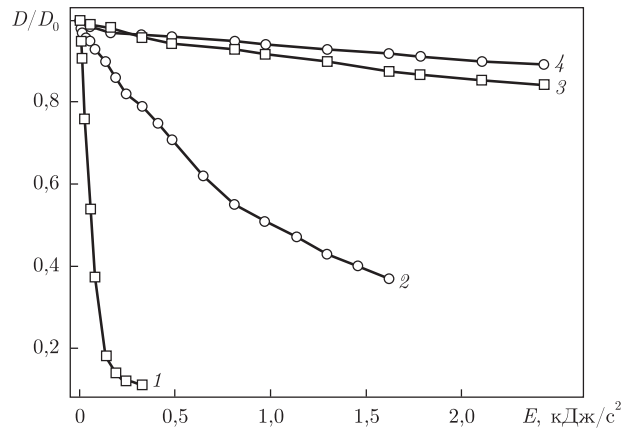


Рис. 3. Зависимость изменения оптической плотности красителей родамин 6Ж (1, 3) и пиррометен 567 (2, 4) в полимерных матрицах ПУА (1, 2) и АПУ (3, 4) от энергии облучающего света лампой ДРК-120

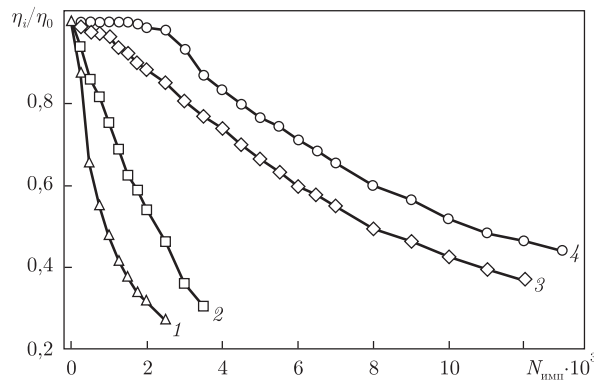


Рис. 4. Ресурсные зависимости эффективности генерации, нормированные на η_0 , для родамин 6Ж (1, 3) и пиррометен 567 (2, 4) в ПУА (1, 2) и АПУ (3, 4) от числа импульсов накачки

Результаты исследования эффективности работы активного элемента (КПД генерации η) с выбранными красителями в АПУ- и ПУА-матрицах демонстрирует табл. 1, откуда видно, что исходный КПД η_0 в первой матрице выше, чем во второй, что обусловлено отсутствием разложения красителей на стадии формирования АПУ в отличие от ПУА [7, 8] и ПММА [3], где поглощение продуктов разложения происходит в области генерации. Число импульсов N , при котором η_i/η_0 понижается вдвое, в АПУ примерно на порядок выше, чем в ПУА. Это иллюстрирует рис. 4, где приведены ресурсные зависимости функции преобразования излучения накачки в генерацию η_i от числа импульсов N .

Таблица 1. Фотофизические и эксплуатационные свойства красителей в матрицах ПУА и АПУ

Активированные красителем образцы	Доза облучения*, кДж/см ² *	Исходная эффективность генерации, %	Число импульсов**
R6G в ПУА	1,01	28	900
R6G в АПУ	8,60	34	7880
PM567 в ПУА	0,06	63	2240
PM567 в АПУ	12,43	78	10620

* Доза, при которой D_0 уменьшается в 2 раза. ** Число импульсов, при котором η_0 понижается в 2 раза.

Таким образом, впервые показана эффективность использования алифатического ПУ как матрицы в твердотельном активном лазерном элементе на органических красителях: спектральные свойства выбранных красителей в ней не отличаются от элементов в жидких средах (метанол, этанол) [10]. По фотостойкости, эффективности и ресурсу работы лазерные активные элементы на АПУ значительно превосходят таковые на основе других, наиболее употребляемых для этих целей, полимерных матриц, получаемых радикальной полимеризацией (ПУА и ПММА). Результаты работы показали перспективность использования активных лазерных сред на основе АПУ для создания перестраиваемых лазеров на красителях.

1. Pavlopoulos T. G. Scaling of dye lasers with improved laser dyes // Progr. Quantum Electron. – 2002. – **26**, No 4–5. – P. 193–224.
2. Альтшулер Г. Б., Дульнева Е. Г., Мешковский И. К. и др. Твердотельные активные среды на основе красителей // Журн. прикл. спектроскопии. – 1982. – **36**, № 4. – С. 592–599.
3. Rahn M. D., King T. A., Gorman A. A. et al. Photostability enhancement of Pyromethene 567 and Perylene Orange in oxygen-free liquid and solid dye lasers // Appl. Opt. – 1997. – **36**, No 24. – P. 5862–5871.
4. Безродный В. И., Ищенко А. А. Активные лазерные среды на основе окрашенного полиуретана // Квант. электроника. – 2000. – **30**, № 12. – С. 1043–1048.
5. Gromov D. A., Dyumaev K. M., Manenkov A. A. et al. Efficient plastic-host dye lasers // J. Opt. Soc. Am. B. – 1995. – **2**. – P. 1028–1031.
6. Коробкин Ю. В., Сидоров О. И., Студенов В. Б. Активированные красителем полимеры для генерации излучения в видимой области спектра // Письма в журн. техн. физики. – 1992. – **18**, № 16. – С. 38–42.
7. Безродный В. И., Бондар М. В., Пржонская О. В. и др. Полимерные лазеры: фотофизика активной среды, оптические схемы и генерационные параметры // Изв. АН СССР. Сер. физич. – 1990. – **54**, № 8. – С. 1476–1483.
8. Бондар М. В., Пржонская О. В. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства пиррометинового красителя РМ – 567 в этаноле и полимерной матрице // Квант. электроника. – 1998. – **25**, № 9. – С. 775–778.
9. Cazaca M. J., Jiang X. J., Kumar J. et al. Epoxy matrix for solid-state dye laser applications // Appl. Opt. – 1997. – **36**. – С. 4965–4968.
10. Yariv E., Schultheiss S., Saraidarov T. et al. Efficiency and photostability of dye-doped solid-state lasers in different hosts // Opt. Mater. – 2001. – **16**. – P. 29–38.
11. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. – Москва: Мир, 1985. – 608 с.

*Институт физики НАН Украины, Киев
Институт химии высокомолекулярных
соединений НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 22.01.2013

**В. І. Безродний, М. С. Стратілат, А. М. Негрійко, Л. Ф. Косянчук,
Г. В. Клішевич, Т. Т. Тодосійчук**

**Вплив алифатичної поліуретанової матриці на спектральні та
фотофізичні характеристики барвників в активних лазерних
елементах**

Створено активні лазерні середовища на органічних барвниках, введених у нову поліуретанову матрицю на основі алифатичного діізоціанату і олігомерного складного ефіру. Досліджено спектрально-люмінесцентні, фотофізичні та генераційні характеристики. Показано, що перехід від поліуретанакрилатних композицій, що радикально полімеризуються, до алифатичних поліуретанів, які відрізняються методом синтезу (радикальною полімеризацією і поліконденсацією), розширює спектральний діапазон та більш ніж на порядок підвищує основні експлуатаційні параметри лазерних елементів.

V. I. Bezrodnyi, M. S. Stratilat, A. M. Negriyko, L. F. Kosyanchuk,
G. V. Klishevich, T. T. Todosiichuk

Effects of an aliphatic polyurethane matrix on spectral and photophysical characteristics of laser dyes

Active laser media with organic dyes, included into a new polyurethane matrix on the base of aliphatic diisocyanate and oligomeric ester, are developed. Spectral luminescent, photophysical, and lasing characteristics are investigated. The transition from polyurethane acrylate compositions to aliphatic polyurethanes differed by a synthesis method (radical polymerization and polycondensation) is shown to extend a spectral region and to increase the main operation parameters of laser elements by more than an order.

О. В. Добриденів, Т. А. Воловненко, Ю. М. Воловенко

Синтез спіро-2-(5-аміно-2,3-дигідро-3-оксопірол-4-іл)-1,3-диметилбензоімідазоліум хлоридів

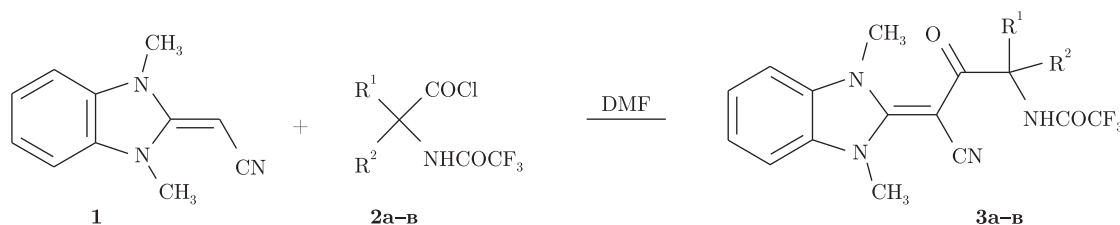
(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. П. Хилею)

Взаємодія 1,3-диметил-2,3-дигідро-1H-бензо[d]імідазол-2-іліденметил ціанідів з хлороангідридами N-трифлуороацетильованих амінокислот дозволяє отримати (3-ціано-2-оксо-3-гетарилпропіл)-2,2,2-трифлуороацетаміди, які при знятті трифтороацетильного захисту циклізуються у відповідні 2-(5-аміно-2,3-дигідро-3-оксопірол-4-іл)-1,3-диметилбензоімідазоліум хлориди.

Випробування на біологічну активність раніше синтезованих гетариламінопіролінонів показало, що вони мають значну протипухлинну активність [1]. Продовжуючи наші дослідження в цьому напрямі, було вирішено модифікувати гетероциклічний замісник з метою підвищення розчинності відповідних спірогетариламінопіролінонів у воді. На наш погляд, заданим критеріям найкраще відповідає наявність кватернізованного атома азота в гетероциклічному заміснику.

Розробляючи шляхи отримання кватернізованих похідних, нами був взятий до уваги відомий метод [2], а саме: ацилювання гетариліденацетонітрилів, алкілованих по 1- й 3-положеннях в імідазольному фрагменті. Добудовуючи піроліноновий цикл до бензімідазольного фрагмента, було застосовано розроблений нами метод ацилювання хлороангідридами N-трифтороацетил амінокислот [3].

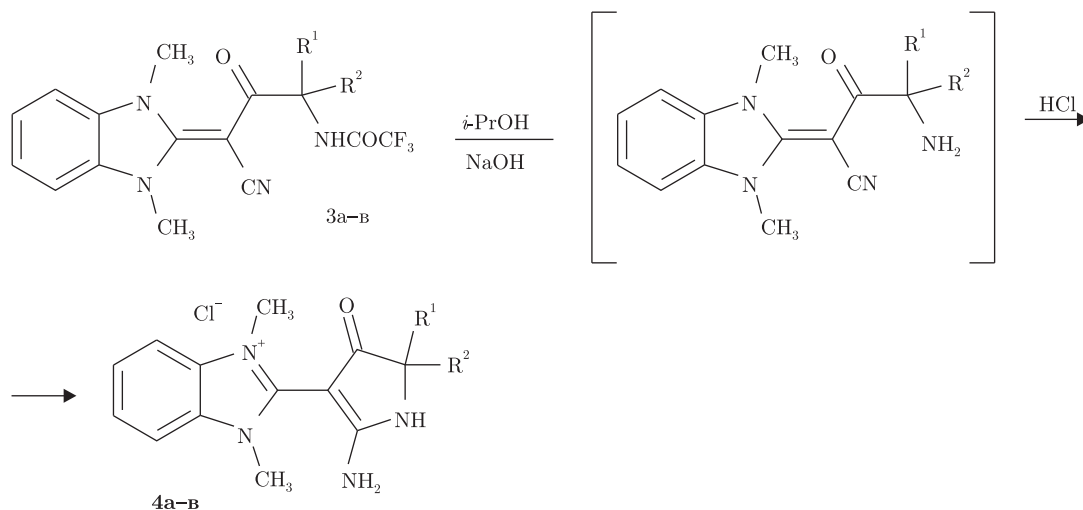
Так, 1,3-диметилбензімідазоліліденацетонітрил **1** [4] було проацильовано хлороангідридами N-трифтороацетил амінокислот **2** та отримано відповідні бутиронітрили **3**:



2a, 3a - $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; **2b, 3b** - $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_4$; **2в, 3в** - $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_5$.

Будову продуктів ацилювання **3** доведено за допомогою ЯМР й ІЧ спектроскопії та мас-спектрометрії. Так, у спектрах ^1H ЯМР бутиронітрилів **3a-v** присутні сигнали NH-протона трифтороацетамідного залишку при 9,09–9,62 м. ч. (обмінюється з D_2O). Протони гетероциклічного замісника, метильної групи та аліциклічного замісника поглинають на характерних для них ділянках.

Зняття трифтороацетильного захисту з бутиронітрилів **3a-v** приводить до утворення інтермедіатів, що мають структуру γ -амінонітрилів, які далі циклізуються у відповідний піроліноновий фрагмент:



3a, 4a - $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; **3б, 4б** - $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_4$; **3в, 4в** - $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_5$.

Будову піролонів **4a–в** встановлено за даними спектрів ГЧ й ЯМР. Так, в ГЧ-спектрах цих сполук відсутнє поглинання спряженої нітрильної групи, яке спостерігалось для вихідних сполук **3**. Натомість наявні дві смуги валентних коливань первинної аміногрупи при $3450\text{--}3277\text{ см}^{-1}$. У той самий час ГЧ-спектри також не фіксують наявності карбонільної групи трифтороацетамідного фрагмента. У спектрі ^1H ЯМР сигнали аміногрупи зазвичай спостерігаються у вигляді уширеного двопротонного синглету в межах від 7,73 до 7,89 м. ч., а ендочиклічний NH-протон — як синглет, що резонує в найслабшому полі, а саме: від 8,57 до 9,37 м. ч.

Експериментальна частина. Контроль за ходом реакцій та чистотою синтезованих продуктів здійснювали за допомогою ТШХ на пластинках Silufol UV-254 у системі хлороформ — метанол 9 : 1. Спектри ^1H ЯМР вимірювали в DMSO- D_6 на спектрометрі Mercury Varian 400 при 400,45 МГц. Хімічні зсуви ^1H наведено в мільйонних частках відносно ТМС (внутрішній стандарт). ГЧ-спектри знімали на приладі FT IR Perkin Elmer BX II в таблетках KBr. Мас-спектри знімали на приладі Agilent 1100 Series з детектором Agilent LC/MSD SL. Температури плавлення вимірювали на “Boetius microscope hot plate apparatus”.

Хлороангідриди N-трифтороацетил амінокислот (2). До суспензії 0,1 моль амінокислоти в 50 мл CH_2Cl_2 додавали 14,5 мл (0,2 моль) SOCl_2 та 0,25 мл ДМФА, отриману суміш при перемішуванні кип'ятили до повного розчинення твердої фази, після чого нагрівання продовжували ще 1 год. Розчинник та надлишок SOCl_2 випаровували при $60\text{ }^\circ\text{C}$ та незначному розрідженні (0,4 атм). Отриманий таким чином хлороангідрид **2** використовується в подальших синтезах без додаткового очищення.

2-Гетариліден-3-оксо-4-трифтороацетамідобутанонітрили (3). До розчину 2,8 г (0,015 моль) 1,3-диметилбензімідазоліденацетонітрилу **1** та 3,3 мл (0,04 моль) піридину в 15 мл ДМФА при перемішуванні додавали 0,018 моль хлороангідриду **2**. Реакційну суміш залишали на 12 год при $40\text{ }^\circ\text{C}$. ДМФА та надлишок піридину випаровували у вакуумі, залишок розтирали з 15 мл води, фільтрували, сушили та перекристалізовували з відповідного розчинника.

N-[3-Ціано-3-(1,3-диметил-2,3-дигідро-1H-бенз[d]імідазол-2-іл)-1,1-диметил-2-оксопропіл]-2,2,2-трифтороацетамід (3a).

^1H ЯМР: $\delta = 1,57$ (6H, с, CH_3), $3,76$ (6H, с, NCH_3), $7,55$ (2H, м, H-5,6), $7,73$ (2H, м, H-4,7), $9,45$ (1H, с, NHCOCF_3) м.ч. ІЧ (KBr): $\nu = 3232,49$ (NHCOCF_3), $2179,27$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), $1711,88$ (NHCOCF_3), $1605,59$ ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . МС (ХІ): $m/z = 367,2$ ($[\text{MH}]^+$).

Вихід 74%. Т. пл. = 257°C (НОАс).

***N*-[2-Ціано-2-(1,3-диметил-2,3-дигідро-1H-бензо[*d*]імідазол-2-іліден)ацетил]циклопентил-2,2,2-трифтороацетамід (3б).**

^1H ЯМР: $\delta = 1,64$ (2H, м, циклопентил), $1,75$ (2H, м, циклопентил), $2,06$ (2H, м, циклопентил), $2,33$ (2H, м, циклопентил), $7,41$ (2H, м, H-5,6), $7,65$ (2H, м, H-4,7), $9,62$ (1H, с, NHCOCF_3) м.ч. ІЧ (KBr): $\nu = 3223,21$ (NHCOCF_3), $2186,05$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), $1705,44$ (NHCOCF_3), $1601,79$ ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . МС (ХІ): $m/z = 393,2$ ($[\text{MH}]^+$).

Вихід 85%; Т. пл. = 272°C (*n*-BuOH).

***N*-[2-Ціано-2-(1,3-диметил-2,3-дигідро-1H-бензо[*d*]імідазол-2-іліден)ацетил]циклогексил-2,2,2-трифтороацетамід (3в).**

^1H ЯМР: $\delta = 1,33$ (1H, м, циклогексил), $1,61$ (5H, м, циклогексил), $1,98$ (2H, м, циклогексил), $2,08$ (2H, м, циклогексил), $3,74$ (6H, с, NCH_3), $7,44$ (2H, м, H-5,6), $7,71$ (2H, м, H-4,7), $9,09$ (1H, с, NHCOCF_3) м.ч. ІЧ (KBr): $\nu = 3238,09$ (NHCOCF_3), $2179,27$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), $1703,49$ (NHCOCF_3), $1619,58$ ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . МС (ХІ): $m/z = 407,2$ ($[\text{MH}]^+$).

Вихід 88%; Т. пл. = $273\text{--}275^\circ\text{C}$ (*n*-BuOH).

2-(5-Аміно-2,3-дигідро-3-оксопірол-4-іл)-1,3-діалкілбензимидазоліум хлориди (4). До 0,001 моль розчину відповідного ацильованого гетариліденацетонітрилу **3** у 5 мл *i*-пропанолу додавали 0,05 г (0,013 моль) NaOH і отриману суміш кип'ятили 3 год. Розчинник випаровували у вакуумі, а до залишку додавали 2 мл води та розтирали. Утворений осад відфільтровували та двічі промивали водою порціями по 0,5 мл. Осад розчиняли в 10 мл 10%-го HCl, фільтрували та випаровували фільтрат у вакуумі. Залишок висушували та отримували аналітично чисті зразки сполук **4**.

2-(5-Аміно-2,2-диметил-3-оксо-2,3-дигідро-1H-4-піроліл)-1,3-диметил-3H-бензо[*d*]імідазол-1-іум хлорид (4а).

^1H ЯМР: $\delta = 1,32$ (6H, с, CH_3), $3,85$ (6H, с, NCH_3), $7,58$ (2H, м, H-5,6), $7,89$ (4H, м, H-4,7, NH_2), $8,57$ (1H, с, NH-пірольний) м.ч. ІЧ (KBr): $\nu = 3450,98$ (NH_2 , ас.), $3400,56$ (NH_2 , с.), $3294,11$ (NH-пірольний), $1689,51$ ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . МС (ХІ): $m/z = 271,2$ ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$).

Вихід 64%; Т. пл. = $>300^\circ\text{C}$.

2-(3-Аміно-1-оксо-4-азаспіро[4,4]нон-2-ен-2-іл)-1,3-диметил-3H-бензо[*d*]імідазол-1-іум хлорид (4б).

^1H ЯМР: $\delta = 1,84$ (6H, м, циклопентил), $1,95$ (2H, м, циклопентил), $3,85$ (6H, с, NCH_3), $7,56$ (2H, м, H-5,6), $7,87$ (4H, м, H-4,7, NH_2), $9,03$ (1H, с, NH-пірольний) м.ч. ІЧ (KBr): $\nu = 3361,14$ (NH_2 , ас.), $3292,82$ (NH_2 , с.), $3266,10$ (NH-пірольний), $1635,69$ ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . МС (ХІ): $m/z = 297,4$ ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$).

Вихід 60%; Т. пл. = $>300^\circ\text{C}$.

2-(3-Аміно-1-оксо-4-азаспіро[4,5]дец-2-ен-2-іл)-1,3-диметил-3H-бензо[*d*]імідазол-1-іум хлорид (4в).

^1H ЯМР: $\delta = 1,31$ (1H, м, циклогексил), $1,55$ (3H, м, циклогексил), $1,63$ (3H, м, циклогексил), $1,78$ (3H, м, циклогексил), $3,84$ (6H, с, NCH_3), $7,57$ (2H, м, H-5,6), $7,73$ (2H, уш. с, NH_2), $7,88$ (2H, м, H-4,7), $9,37$ (1H, с, NH-пірольний) м.ч. ІЧ (KBr): $\nu = 3338,93$ (NH_2 , ас.), $3277,31$ (NH_2 , с.), $3204,39$ (NH-пірольний), $1630,76$ ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . МС (ХІ): $m/z = 311,2$ ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$).

Вихід 75%; Т. пл. = $>300^\circ\text{C}$.

1. Пат. Україна 22204 UA (U) – № u200601855 / Г. Г. Дубініна, Ю. М. Воловенко. Протиракова активність 5-аміно-1,2-дигідропірол-3-онів. – Заявл. 21.02.06; Опубл. 24.05.07.
2. Tverdokhlebov A. V., Denisenko A. V., Tolmachev A. A., Volovenko Y. M. Synthesis of masked 2-amino-4,5-dihydro-4-oxopyrrole-3-carboxaldehydes // Synthesis. – 2007. – No 12. – P. 1811–1818.
3. Dobrydnev A. V., Volovnenko T. A., Volovenko Yu. M. et al. Cyclic α -amino acids as precursors for synthesis of spiro 2-amino-3-hetarylpyrrolin-4-ones and their spiro derivatives // Monatsh. Chem. – 2012. – **143**. – P. 779–789.
4. Руднев М. И., Курбатов В. П., Чуб Н. К., Осипов О. А. Фенилгидразоны (бензимидазолил-2)-цианокетонів и их хелаты с Cu(II), Ni(II) и Co(II) // Журн. общ. химии. – 1988. – **58**. – С. 2334–2341.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 21.02.2013

А. В. Добрыднев, Т. А. Волоненко, Ю. М. Воловенко

Синтез спиро-2-(5-амино-2,3-дигидро-3-оксопиррол-4-ил)-1,3-диметилбензоимидазолиум хлоридов

Взаимодействие 1,3-диметил-2,3-дигидро-1H-бензо[d]имидазол-2-илденметил цианидов с хлороангидридами N-трифлуороацетилированных аминокислот позволяет получить (3-циано-2-оксо-3-гетарилпропил)-2,2,2-трифлуороацетамиды, которые при снятии трифтороацетильной защиты циклизуются в соответствующие 2-(5-амино-2,3-дигидро-3-оксопиррол-4-ил)-1,3-диметилбензоимидазолиум хлориды.

A. V. Dobrydnev, T. A. Volovnenko, Yu. M. Volovenko

Synthesis of spiro-2-(5-amino-2,3-dihydro-3-oxopyrrol-4-yl)-1,3-dimethylbenzimidazolium chlorides

The interaction of 1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazol-2-ylidenmethyl cyanides with N-trifluoroacetylated acid chlorides gave the desired (3-cyano-2-oxo-3-hetarylpropyl)-2,2,2-trifluoroacetamides that provided the target 2-(5-amino-2,3-dihydro-3-oxopyrrol-4-yl)-1,3-dimethylbenzimidazolium chlorides upon detrifluoroacetylation.

К. В. Тереміленко, М. Ю. Мірошніченко, В. Н. Баумер,
Р. П. Линник, член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

Синтез, будова та червона люмінесценція $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2 : \text{Pr}^{3+}$

Кристали нового подвійного вольфрамату $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ були вирошені методом кристалізації з розчинів-розплавів системи $\text{K}-\text{Bi}-\text{W}-\text{O}$. Сполука належить до моноклінної сингонії, просторова група $C2/c$ з параметрами елементарної комірки $a = 1,08512(7)$, $b = 1,05782(5)$, $c = 0,76147(2)$ нм, $\beta = 130,746(4)^\circ$, $Z = 4$ і має каркасну структуру типу шееліту. Аналіз спектрів фотолюмінесценції даної матриці, легованої празеодимом (III), показує найвищу відносну інтегральну інтенсивність червоної люмінесценції для зразків з мінімальним мольним вмістом активатора 0,2% мол.

Пошук нових оксидних матеріалів з характеристичною люмінесценцією у видимій області спектра при їх збудженні ультрафіолетом (УФ) або вакуумним ультрафіолетом (ВУФ) зумовлений необхідністю створення плазмових дисплеїв та безртутних флуоресцентних ламп. Особливу увагу в цьому контексті привертає пошук нових люмінофорів на основі фосфатів, ванадатів, молібдатів та вольфраматів, що містять тривалентні метали та празеодим (III) як центр люмінесценції [1–3].

Іон Pr^{3+} має ряд переваг як активаторного центра, що насамперед пов'язано з можливістю реалізації каскадної емісії, яка полягає в тому, що збуджений іон переходить з високоенергетичного до основного стану, випромінюючи два фотони видимого світла [3]. Необхідною умовою для такого процесу є розміщення¹ S_0 рівня іона Pr^{3+} нижче “дна” 5d-зони. У такому випадку спектр люмінесценції стає чутливим до найближчого оточення. Для реалізації каскадної люмінесценції до матриці висуваються такі вимоги: великий іонний радіус; високе координаційне число для тривалентного металу; порівняно велика відстань між сусідніми іонами Pr^{3+} ; висока жорсткість відповідного кристалічного каркаса [4, 5].

Зазначеним вимогам відповідають оксидні сполуки на основі молібдатів і вольфраматів, що містять у структурі восьмикоординовані катіони РЗЕ. Нещодавно було показано перспективність молібдатвмісних люмінофорів $\text{K}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{MoO}_4:\text{Pr}^{3+}$ [6] та $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ [7] з максимумом світіння фотолюмінесценції в червоному діапазоні. Однак відсутність систематичних досліджень у цій сфері ускладнюють вибір неорганічних матриць та розрахунок можливих спектральних характеристик.

Серед значної різноманітності структурних типів шеелітоподібних молібдатів і вольфраматів складу $M^I M^{III}(\text{WO}_4)_2$ [8] виділяється група оксидних сполук, де M^I — K, Cs, а M^{III} — восьмикоординований тривалентний метал, що задовольняє вимогам для легування празеодимом з реалізацією каскадної люмінесценції. В даному повідомленні розглянуто особливості синтезу, будови та фотолюмінесценції легованого Pr^{3+} подвійного вольфрамату $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$.

Експериментальна частина. Синтез полікристалічного неактивованого $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ здійснювали в розчинах-розплавах системи $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$. Як вихідні компоненти використовували WO_3 (“ч. д. а.”), $\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”) та Bi_2O_3 (“ч. д. а.”). Відповідні кіль-

кості реагентів нагрівали в платинових тиглях до 950 °С. Отримані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 50 °С/год при 700–720 °С залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. Кристалічні продукти отримували після промивання закристиалізованого продукту від залишків плаву в гарячій воді. Область утворення подвійного вольфрамату відповідає співвідношенням K/W від 0,8 до 1,2 при мольному вмісті в початковій шихті 10–25% Bi_2O_3 . Найбільший вихід (68%) спостерігався у випадку $K/W = 1$ та $w(Bi_2O_3) = 20\%$. В ІЧ-спектрі зразків виявлено широку смугу в області 780–860 cm^{-1} , що відповідає валентним симетричним та асиметричним коливанням у конденсованому WO_6 октаедрі.

Леговані Pt^{3+} зразки отримували за вказаною методикою при включенні до вмісту розплаву розрахованої кількості Pt_6O_{11} (“х. ч.”), що становило 0,2; 0,4 й 2%. Зразки аналізували методами ІЧ спектроскопії та порошкової рентгенографії. ІЧ-спектри синтезованих сполук записано на спектрометрі “Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR” у діапазоні частот від 400 до 4000 cm^{-1} для зразків, що були запресовані в диски з КВг.

Рентгеноструктурні дослідження монокристалічного нелегованого зразка (розміром: $0,10 \times 0,10 \times 0,10$ мм³) проводили на автоматичному дифрактометрі “XCalibur-3” (Oxford Diffraction Ltd., Ебінгтон, Оксфордшир, Англія) з використанням $MoK\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 0,7107344 \cdot 10^{-1}$ нм, графітовий монохроматор), обладнаного двокоординатним CCD-детектором (“Sapphire-3”), методом ω -сканування. Дані кристалографічних досліджень та уточнення структури демонструє табл. 1. Структуру визначали прямими методами за допомогою програми SHELX-97 [9]. Положення атомів оксигену і калію визначали з різницевого аналізу Фур'є. Уточнення структури здійснювали з допомогою програми SHELXL-97 [10]. Координати та ізотропні параметри атомів, які отримано для структури $KBi(WO_4)_2$, наведено у табл. 2.

Спектри люмінесценції записано на спектрофотометрі “Perkin Elmer LS-55” при кімнатній температурі при довжині хвилі збудження 450 нм, вхідній та вихідній щілинах 2,5 мм.

Таблиця 1. Результати структурного експерименту для $KBi(WO_4)_2$

Формула	$KBi(WO_4)_2$
Сингонія	Моноклінна
Пр. гр.	$C2/c$
Параметри комірки, нм	$a = 1,08512(7), b = 10,5782(5), c = 7,6147(2), \beta = 13,0746(4)^\circ$
V , нм	0,66220(6)
Z	4
T_{min}, T_{max}	0,0683; 0,1864
Незалежні рефлекси	1206
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	1170
R_{int}	0,0326
$\theta_{min}, \theta_{max}$, град	3,14; 32,5
$h; k; l$	$-16 \rightarrow 16; -15 \rightarrow 15; -11 \rightarrow 11$
$F(000)$	1256
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0186P)^2 + 26,2208P]$, де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R_1(all)$	0,0209
wR_2	0,0499
S	1,175
Кількість параметрів	57
Поправка на поглинання	0,00208(8)
$(\Delta\rho)_{max,min}$ ($e \cdot nm^{-3}$)	$3,826 \cdot 10^{-3}, -2,646 \cdot 10^{-3}$

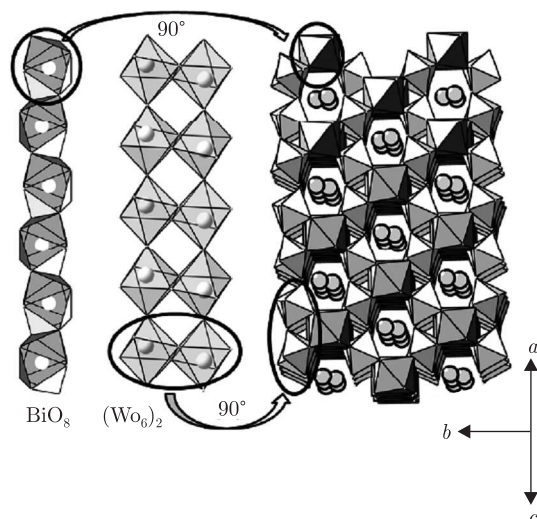


Рис. 1. Кристалічний каркас $\text{KBi(WO}_4)_2$ (темні поліедри — BiO_8 , світлі — WO_6 , кульки — атоми К)

Результати та їх обговорення. Тривимірний каркас подвійного вольфрамату $\text{KBi(WO}_4)_2$ побудовано шляхом зв'язування двох типів поліедрів: BiO_8 й WO_6 . Координаційне число бісмуту утворене шістьма атомами О у межах 0,2346(3)–0,2407(9) нм та двома віддаленими атомами оксигену до 0,2765(4) нм. У такому наближенні координаційний поліедр BiO_8 може бути представлений як двошаркова тригональна призма. Координаційний поліедр вольфраму є дещо деформованою тригональною призмою з відстанями W-O у межах від 0,1774(4) до 0,2313(4) нм. Кожен поліедр WO_6 утворює димер з сусіднім поліедром шляхом поділу спільного ребра, а з іншими двома — нескінченну стрічку за рахунок зв'язування оксигеновими вершинами (рис. 1). Найменша відстань W-W в утворених стрічках дорівнює 0,329(3) нм. Калій у структурі $\text{KBi(WO}_4)_2$ перебуває в десятикоординаційному кисневому оточенні (п'ять пар рівних зв'язків K-O у межах відстаней 0,2863(5)–0,3148(5) нм). Сусідні атоми калію в середині каналу знаходяться на відстані 0,424(7) нм. Така геометрія формує систему гексагональних каналів, в яких знаходяться атоми калію (див. рис. 1).

Зважаючи на структурні характеристики даного вольфрамату, входження Pr^{3+} як активатора слід очікувати саме в позиції восьмикоординованого бісмуту. Відомо, що домішка Pr^{3+} може спричиняти видиму люмінесценцію в чотирьох спектральних діапазонах, які в основному лежать у межах 450–500 нм, 520–550, 610–670 та 700–750 нм, за рахунок переходів електронів із збуджених рівнів 1D_2 , 3P_0 , й 3P_1 на штарківські підрівні, нижчих за енергією мультиплетів 3F_J й 3H_J . Останніми роками значну увагу надають дослідженню чер-

Таблиця 2. Координати атомів та $U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$ у структурі $\text{KBi(WO}_4)_2$

Атом	Позиція	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
W1	8f	0,30570(1)	0,49973(1)	0,26631(2)	0,00265(3)
Bi1	4e	1/2	0,22666(2)	1/4	0,00822(4)
K1	4e	1/2	0,20305(16)	-1/4	0,0154(3)
O1	8f	0,3122(3)	0,5693(3)	0,0605(4)	0,0072(5)
O2	8f	0,5232(3)	0,3926(3)	0,4744(4)	0,0048(5)
O3	8f	0,2276(3)	0,3429(3)	0,1355(5)	0,0101(6)
O4	8f	0,1309(3)	0,5793(3)	0,1861(5)	0,0103(6)

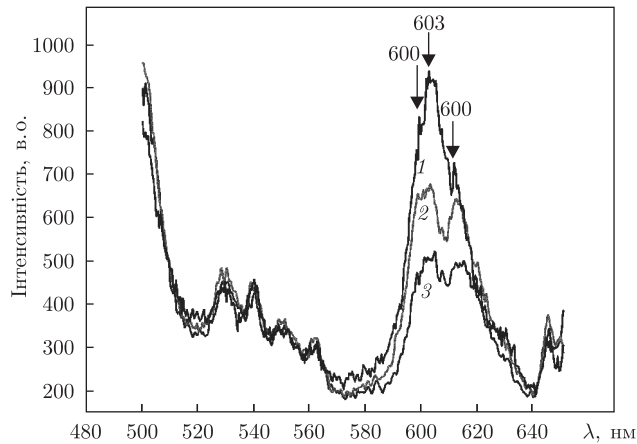


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ $\lambda_{\text{зб}} = 450$ нм у діапазоні 550–750 нм та вмісті домішки, %: 1 – 0,2; 2 – 2; 3 – 4%

воної люмінесценції (область свічення $\sim 600\text{--}650$ нм, випромінювальний перехід ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$) іонів Pr^{3+} у матрицях класичних шеелітоподібних молібдатах та вольфраматах $\text{KLa}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{MO}_4)_2$ [11, 12].

Одне із завдань нашої роботи полягало в розробці ефективних червоних люмінофорів на основі подвійних вольфраматів бісмуту та з'ясування концентраційних критеріїв, що дає змогу керувати їх люмінесцентними характеристиками.

Для зразка з найменшим вмістом активатора (0,2%) у спектрі збудження люмінесценції найінтенсивніша смуга відповідає 449 нм. Тому спектри люмінесценції для всіх зразків були записані при $\lambda_{\text{зб}} = 450$ нм у діапазоні від 550 до 750 нм. У вибраній області найінтенсивнішою є смуга в області 590–640 нм, яку можна пов'язати з переходом ${}^3P_0\text{--}{}^3H_5$. Максимальна інтегральна інтенсивність спостерігається у випадку мінімального вмісту активатора, причому чітко виділяються три компоненти спектра при 600, 603 й 618 нм (рис. 2). При зростанні вмісту Pr^{3+} інтегральна інтенсивність спадає, а сама смуга ускладнюється та уширюється. Складність червоної смуги та виразне зміщення її центру від 610 до 618 нм у результаті збільшення кількості домішкового празеодиму (0,2–4% за молям) у матриці $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ можна пояснити конкуренцією імовірностей переходів ${}^1D_2\text{--}{}^3H_4$ (піку з максимумом на 610 нм) та близького до нього за енергіями переходу ${}^3P_0\text{--}{}^3H_5$, які по-різному збуджуються в матрицях за рахунок переносу заряду.

Для концентраційної серії встановлено, що при зростанні кількості домішкового празеодиму в матриці відбувається зниження інтегральної інтенсивності смуги при 590–640 нм при вмісті празеодиму 0,2, 2 та 4% щодо співвідношення 1,4 : 1,2 : 1.

Таким чином, нами встановлено області кристалізації подвійного вольфрамату калію — бісмуту в умовах кристалізації з високотемпературних розчинів — розплавів та схарактеризовано його кристалічний каркас. Проведено легування даної матриці Pr^{3+} та досліджено фотолюмінесценцію для різних ступенів заміщення при кімнатній температурі. Показано перспективність $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ з 0,2% за молям Pr^{3+} як червоного люмінофору.

1. Guzik M., Aitasalo T., Szuszkiewicz W. et al. Optical spectroscopy of yttrium double phosphates doped by cerium and praseodymium ions // J. Alloys Compd. – 2004. – **380**. – P. 368–375.
2. Dorenbos P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds // J. Luminescence. – 2004. – **91**. – P. 155–176.

3. Kaminski A., Jezowska-Trzebiatowska B., Legendziewicz J., Srek W. Excited states of transition elements. – Singapore: World Sci., 1989. – 669 p.
4. Brenier A. The self-doubling and summing lasers: overview and modeling // J. Lumin. – 2000. – **91**. – P. 121–132.
5. Поталов А. С., Родный П. А., Мухрин С. Б., Магунов И. П. Люминесцентные свойства празеодима в некоторых фторидах // Физика тверд. тела. – 2005. – **47**, вып. 8 – С. 1386–1388.
6. Li Q., Huang J., Chen D. A new Pr³⁺-activated molybdate-based phosphor for application to white LEDs with blue excitation // J. Lumin. – 2011. – **26**. – P. 349–355.
7. Большииков Ф. А., Жариков Е. В., Лис Д. А. и др. Рост, оптические и спектроскопические свойства кристаллов NaLa_xGd_{1-x}(MoO₄)₂ (x = 0–1), активированных ионами Tm³⁺ // Оптика и спектроскопия. – 2010. – **108**, № 5. – С. 786–795.
8. Lee K. H., Chae K.-W., Cheon C. I., Kim J. S. Photoluminescence and Structural Characteristics of A(M_{1-x}Pr_x)W₂O₈ (A = Li, Cs, M = Al, Sc, La) // J. Eur. Ceram. Soc. – 2010. – **30**. – P. 243–247.
9. Sheldrick G. M. SHELXS-97. – Göttingen: Univ. of Göttingen, 1997.
10. Sheldrick G. M. SHELXL-97: Program for crystal structure refinement. – Univ. of Göttingen, 1997.
11. Macalik L., Hanuza J., Sokolnicki J., Legendziewicz J. Optical properties of Pr³⁺ in Lanthanum Double Molybdates and Tungstates: KLa_{1-x}Pr_x(MO₄)₂ (M = Mo, W; x ≤ 1) // Spectrochim. Acta. – 1999. – **55**. – P. 251–262.
12. Boutinaud P., Pinel E., Oubaha M. et al. Making Red Emitting Phosphors with Pr³⁺ // Opt. Mater. – 2006. – **28**. – P. 9–13.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 31.01.2013

К. В. Теребиленко, М. Ю. Мирошніченко, В. Н. Баумер, Р. П. Линник,
член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник**

Синтез, структура и красная люминесценция KBi(WO₄)₂ : Pr³⁺

Кристаллы нового двойного вольфрамата KBi(WO₄)₂ получены методом кристаллизации из растворов в расплаве системы K–Bi–W–O. Соединение принадлежит к моноклинной сингонии, пр. гр. C2/c с параметрами элементарной ячейки a = 1,08512(7), b = 1,05782(5), c = 0,76147(2) нм, β = 130,746(4)°, Z = 4 и обладает каркасным строением по типу шеелита. Анализ спектров фотолюминесценции данной матрицы, легированной празеодимом (III), показывает самую большую интегральную интенсивность красной люминесценции для образцов с минимальным мольным содержанием активатора 0,2% мол.

K. V. Terebilenko, M. Yu. Miroshnichenko, V. N. Baumer, R. P. Lynnyk,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **N. S. Slobodyanik**

Synthesis, Structure, and Red Luminescence of KBi(WO₄)₂ : Pr³⁺

Crystals of a new complex tungstate KBi(WO₄)₂ have been grown by the high temperature crystallization method from K–Bi–W–O system. Titled compound crystallizes in the monoclinic space group C2/c with the cell parameters a = 1.08512(7), b = 1.05782(5), c = 0.76147(2) nm, β = 130.746(4)°, Z = 4 and has a three-dimensional framework structure of the scheelite-type. Analysis of photoluminescence spectra for the red region for a matrix doped with Pr (III) has shown the highest relative integral luminescence intensity for a sample with the smallest amount of the activator (0.2 mol.%).

О. І. Хоменко, О. Г. Будішевська, А. С. Воронов,
С. М. Варваренко, О. О. Кудіна, І. Т. Тарнавчик, С. А. Воронов

Амфіфільні діестери піромелітової кислоти з фрагментами холестеролу для солубілізації ліпофільних речовин

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

Послідовною взаємодією піромелітового діангідриду з моноалкіловими естерами поліетиленгліколів з різною довжиною ланцюгів та холестеролу синтезовано нові амфіфільні поверхнево-активні речовини — діестери піромелітової кислоти (ДЕПК). Молекули ДЕПК містять ліпофільні фрагменти холестеролу і гідрофільні поліоксіетиленові ланцюги різної довжини та утворюють міцели і міцелярні агрегати у водних середовищах. Показано, що міцели і міцелярні агрегати ДЕПК у водних розчинах солубілізують ліпофільні речовини (куркумін) та можуть підвищувати їх розчинність у водних середовищах, що робить їх перспективними для створення нових систем для доставки ліків.

Актуальною проблемою сьогодення є створення наноносіїв (наноконтейнерів) на основі міцел та міцелярних агрегатів для доставки гідрофобних протипухлинних препаратів та інших терапевтичних засобів у патологічні клітини [1]. Це зумовлює розвиток досліджень нанотерапевтичного транспорту ліків з використанням агрегатів поверхнево-активної речовини (ПАР) — міцел, везикул, ліпосом, які здатні капсулювати гідрофобні протипухлинні препарати (куркумін, паклітаксель тощо), що дає змогу збільшити їх розчинність у воді [2, 3]. Серед них особливо цікавими є ПАР, які містять у структурі молекул ліпофільні фрагменти холестеролу та гідрофільні ланцюги поліетиленгліколю (ПЕГ) різної молекулярної маси. Як відомо, вони здатні капсулювати куркумін, що також дає змогу збільшити його розчинність, біодоступність та цитотоксичність відносно патологічних клітин [4, 5].

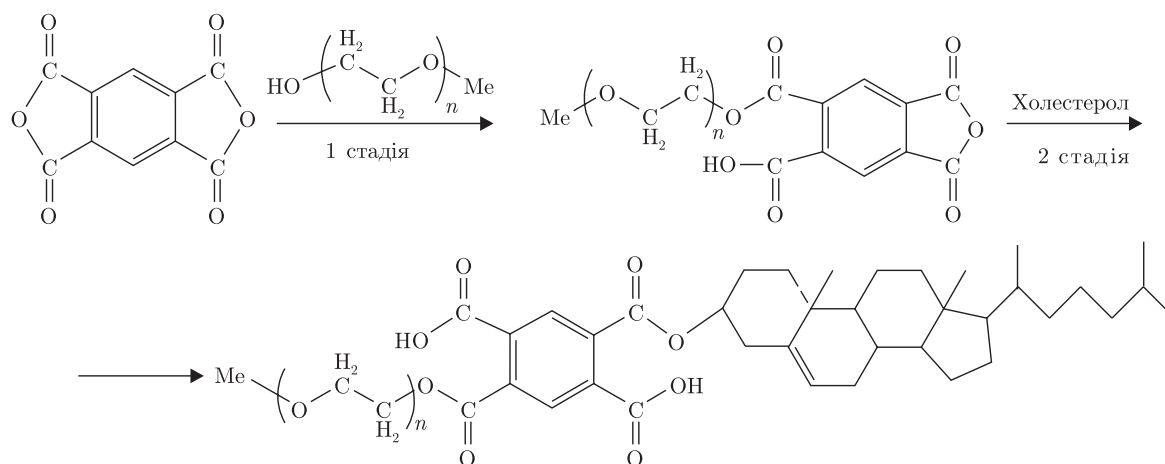
Відначимо, що холестерол є важливою складовою клітинних мембран та міститься практично в усіх тканинах організму людини. Основна його кількість утворюється в організмі в результаті біосинтезу. Очевидно, для створення біосумісних нетоксичних ПАР доцільно використовувати холестерол як ліпофільну складову. Такі ПАР є цікавими для доставки лікарських препаратів у клітини. Застосування діангідриду піромелітової кислоти для поєднання в молекулі ПАР ліпофільного фрагмента — холестеролу та гідрофільних ланцюгів ПЕГ у науковій літературі не описано.

Метою даної роботи був синтез нових олігомерних амфіфільних ПАР: діестерів піромелітової кислоти (ДЕПК) — холестерил(метилполіоксіетил)піромелітатів, молекули яких містять ліпофільний фрагмент холестеролу і гідрофільний метилполіоксіетильний фрагмент із заданою довжиною ланцюга, а також використання їх міцел і міцелярних агрегатів у водних середовищах для підвищення колоїдної розчинності олеофільних сполук.

© О. І. Хоменко, О. Г. Будішевська, А. С. Воронов, С. М. Варваренко, О. О. Кудіна, І. Т. Тарнавчик,
С. А. Воронов, 2013

Для регулювання гідрофільно-ліпофільних властивостей даного типу ПАР доцільно використовувати ПЕГ різної молекулярної маси. Відомо, що ланцюги ПЕГ, які утворюють гідрофільну оболонку міцелярних структур, забезпечують стеричний і гідродинамічний бар'єр, що запобігає адсорбції протеїнів плазми крові. В результаті цього забезпечується стабільна і пролонгована циркуляція міцелярної структури ПАР у крові. Гідрофобними речовинами слугують фрагменти холестеролу, які забезпечують нетоксичність та біосумісність ПАР й носіїв на їх основі.

Синтез нових олігомерних ПАР: діестерів піромелітової кислоти — холестерил(метилполіоксіетил)піромелітатів здійснювали послідовною взаємодією піромелітового діангідриду з моноалкіловими етерами поліетиленгліколів з різною довжиною ланцюгів та холестеролу за такою реакцією:

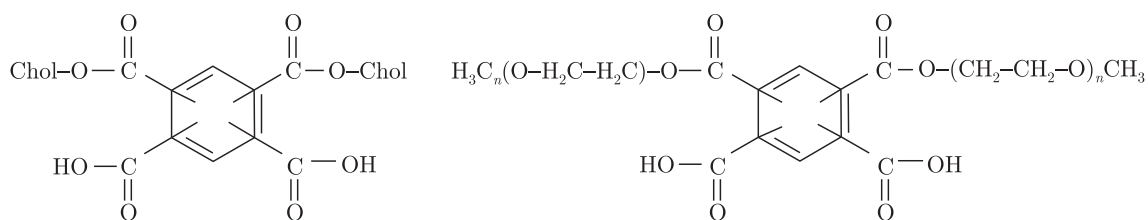


Перевагою запропонованого методу є можливість: 1) регулювання гідрофільно-ліпофільного балансу ПАР і відповідно поверхнево-активних властивостей через контрольоване співвідношення молекулярної маси гідрофільних і ліпофільних фрагментів ПАР; 2) утворення ПАР, які мають біосумісні та деградабельні властивості через наявність фрагментів холестеролу та естерних зв'язків у макромолекулі.

Експериментальна частина. *Матеріали.* Піромелітовий діангідрид (ПМДА) ("Aldrich"). Монометилкові етери поліетиленгліколів з ММ 350 (МПЕГ₃₅₀), ММ 550 (МПЕГ₅₅₀), ММ 750 (МПЕГ₇₅₀), вміст основної речовини >98% ("Aldrich"), осушували відгонкою азеотропної суміші води з бензолом при 393 К. Триетиламін (ТЕА) ("Aldrich") очищали вакуумною перегонкою. Холестерол (Хол) ("Aldrich") осушували методом азеотропної відгонки води з бензолом. Диметилформамід (ДМФА) ("Aldrich") очищали висушуванням над КОН впродовж 24 год, потім над СаО 48 год з подальшою вакуумною перегонкою. Куркумін ("Overseal Natural Ingredients Ltd") використовували без очищення.

Синтез ДЕПК — холестерил(метилполіоксіетил)піромелітату (МПЕГ-ПМДА-Хол) здійснювали послідовною взаємодією ПМДА з МПЕГ та Хол у ДМФА в присутності каталізатора ТЕА (0,02 моль/л) при 353 К. На першій стадії проводили взаємодію ПМДА та МПЕГ при концентрації реагентів 2,0 моль/л та їх мольному співвідношенні 1 : 1 до конверсії 80–99%. Потім у реакційну суміш вносили Хол в еквімолярному відношенні до ПМДА та проводили взаємодію до конверсії 97–99%. Конверсію реагентів контролювали за вмістом карбоксильних груп у продукті реакції, який визначали рН-метричним титруванням проб реакційної суміші. Після утворення продуктів реакції з реакційної суміші відганяли розчин-

ник ДМФА при пониженому тиску і проводили очищення МПЕГ-ПМДА-Хол для видалення побічних продуктів (дихолестерилпіромелітату і ди(метилполіоксіетил)піромелітату):



Очищення МПЕГ-ПМДА-Хол. З реакційної суміші відганяли розчинник ДМФА, розчиняли в ацетоні та відфільтровували нерозчинний в ацетоні дихолестерилпіромелітат, після чого двічі переосаджували МПЕГ-ПМДА-Хол з ацетону в гексан для видалення залишків холестеролу. Осад висушували, розчиняли у водному розчині соди з рН 8 і висаджували додаванням 5% розчину НСl і додаванням NaCl у кількості 10–15% загальної маси. Отриманий МПЕГ-ПМДА-Хол висушували при 328 К. Вихід 50–60%.

Солубілізацію гексану і бензолу визначали за кількістю колоїдно розчиненого (солубілізованого) вуглеводню з використанням залежності експериментально визначеного показника заломлення від концентрації вуглеводню [6]. Солубілізацію здійснювали у фосфатному буфері (рН 6,58), в якому попередньо розчиняли ДЕПК та вносили чотириразовий (у мольному відношенні до ДЕПК) надлишок вуглеводнів. Суміш перемішували при 293 К впродовж 6 год. Через 2 доби шприцом з голкою обережно відбирали водний шар з солубілізованим вуглеводнем, наносили 1–2 краплі на призму рефрактометра RL3 та вимірювали показник заломлення при 293 К.

Солубілізацію куркуміну визначали за залежністю інтенсивності поглинання водних розчинів ПАР МПЕГ-ПМДА-Хол з солубілізованим куркуміном у фосфатному буфері (рН 6,8) при λ 470 нм від концентрації ПАР на спектрофотометрі “ЮНИКО 1201”.

ІЧ-спектри з перетворенням Фур’є (далі ІЧ) амфіфільних ДЕПК знімали в тонкому шарі, нанесеному з бензольного розчину на таблетку калій броміду за допомогою приладу “Thermo Scientific Nicolet Fourier Transform Infrared Spectrometer” у діапазоні 400–4000 см⁻¹ з компенсацією атмосферного CO₂ й Н₂O.

ПМР спектри отримували у дейтерохлороформі на ЯМР спектрометрі “JEOL’s ECA Series Nuclear Magnetic Resonance (NMR)” при частоті 400 МГц при 298 К. ПМР-спектри — з градієнтом по осі Z при 298 К. Розчинник містив внутрішній стандарт. Концентрація ДЕПК — 1,0 %.

Мас-спектри знімали на високороздільному мас-спектрометрі “Bruker Daltonics BioTOF” у режимі реєстрації позитивно заряджених іонів, отриманих методом електроспрей-іонізації в присутності іонів натрію. 5–10 мг зразка естерів розчиняли в 2 мл метанолу та додавали 1–2 краплі 5% розчину трифторацетату натрію в метанолі. Отриманий розчин вводили в камеру для електроспрей-іонізації зі швидкістю 240 мкл/год. Сигнал нагромаджували (5000 сканувань) в діапазоні m/z від 70 до 3000.

ККМ МПЕГ-ПМДА-Хол у водному середовищі визначали за ізотермою поверхневого натягу, отриманою за допомогою тензіометра Дю-Нуї [7].

Результати та їх обговорення. Нові амфіфільні ПАР: ДЕПК — холестерил(метилполіоксіетил)піромелітати отримували послідовною взаємодією ПМДА з монометилловими естерами поліетиленгліколів і Хол.

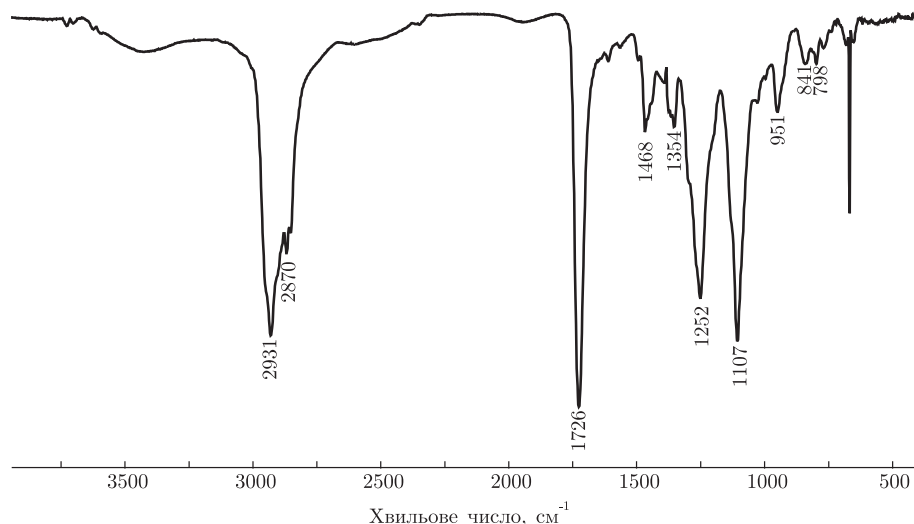


Рис. 1. ІЧ-спектр ДЕПК МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол

Будову МПЕГ-ПМДА-Хол підтверджували методами ІЧ й ПМР спектроскопії та мас-спектрометрії. На рис. 1 наведено типовий ІЧ-спектр ДЕПК, що синтезовано з використанням МПЕГ₅₅₀.

На ІЧ-спектрі зразка МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол (див. рис. 1) спостерігаються смуги поглинання при 1726 см⁻¹, які відповідають валентним коливанням С=О в естері, а також інтенсивна смуга при 1252 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням ОСО–С зв'язків, підтверджує присутність естерних груп у МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол. Поглинання при 2931–2870 см⁻¹, що характерні для валентних коливань СН₃, свідчать про присутність у молекулах ДЕПК замісника холестерилу. Наявність широкої смуги поглинання при 3300–3500 см⁻¹ вказує на присутність карбоксильних груп біля ароматичного циклу в усіх зразках дієстерів. Присутність ланцюгів поліоксіетилену підтверджується наявністю інтенсивної смуги при 1107 см⁻¹, яка характерна для етерних груп (С–О–С) [8]. Смуги при 1468 см⁻¹ (валентні площинні С=C коливання) та при 841 см⁻¹ (позаплощинна С–Н, яка характерна для 2,4,5,6-заміщених ароматичних ядер) свідчать про присутність ароматичних циклів. Слабоінтенсивна смуга при 1354 см⁻¹ може бути віднесена до деформаційного коливання СН₂ і вказує на присутність холестерилу.

Будову і склад МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол підтверджує й ПМР спектроскопія.

У ПМР-спектрі МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол (рис. 2) спостерігаються сигнали протонів метильних груп алкільного замісника холестерилу в ДЕПК (протони К, L, M) зі зміщенням 0,85–1,0 м. ч. та протонів метиленових груп цього самого замісника та у циклічних фрагментах холестерилу (N, Y, J) із зміщенням у діапазоні від 1,0 до 2,0 м. ч., а також сигнали протонів С й В із зміщенням 4,86 і 5,4 м. ч. відповідно. Група сигналів із зміщенням від 3,5 до 4,5 м. ч. відповідає сигналам протонів метильної та метиленових груп у ланцюгу МПЕГ (протони G, F, E й F). Сигнали із зсувом 8 м.ч. відповідають протонам ароматичного фрагмента залишку піромелітової кислоти. Відношення суми інтегралів сигналів протонів у поліоксіетиленовому заміснику (I_{НМПЕГ}) до сигналів протонів у заміснику холестерилі (I_{НХол}) дорівнює: (I_{НМПЕГ} : 47)/(I_{НХол} : 43) ≈ (51 : 47)/(51,3 : 43) ≈ 0,91, де 47 — кількість протонів у метиленових групах замісника МПЕГ₅₅₀, а 43 — у холестерилі. Структура МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол схарактеризована також і мас-спектрами (рис. 3).

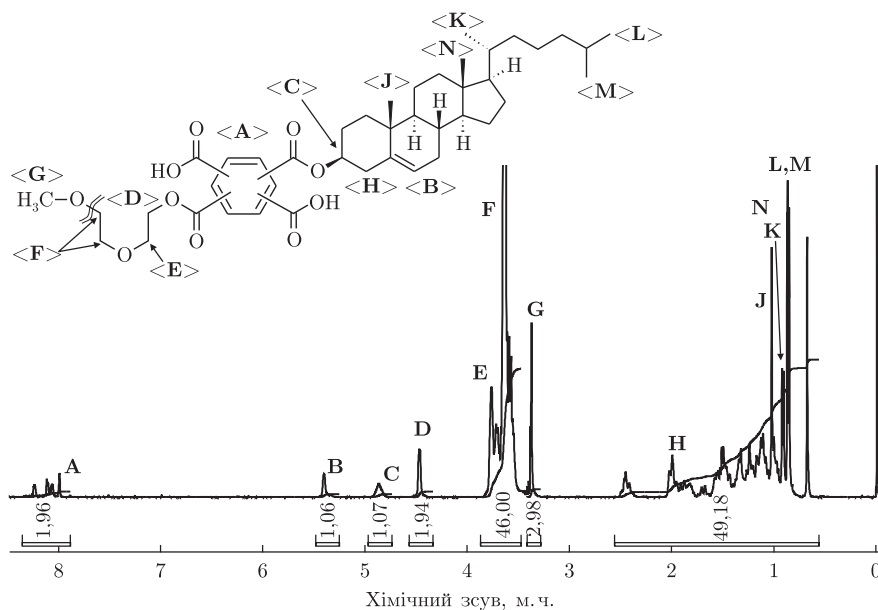


Рис. 2. ПМР спектр зразка МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол

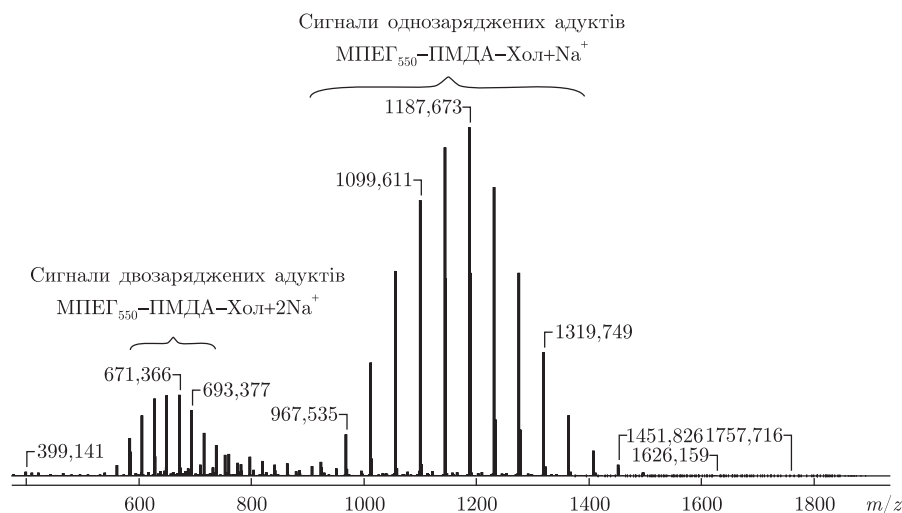


Рис. 3. Мас-спектр МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол, отриманий в режимі визначення позитивно заряджених іонів у присутності трифторацетату натрію

У мас-спектрі зразка присутні сигнали, які відповідають одно- й двозарядженим адуктам цільового продукту з катіоном (катіонами) натрію і, в сукупності з ІЧ й ПМР спектроскопією, підтверджують структуру отриманого продукту.

Синтезовані олігомери МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол є амфіфільними речовинами і розчиняються як у полярних розчинниках (водному середовищі), так і в малополярних органічних розчинниках — бензолі, діоксані, тетрагідрофурані, хлороформі, тетрахлорометані. Така амфіфільність зумовлена наявністю в структурі ліпофільного фрагмента холестерилу і ланцюгів гідрофільних залишків МПЕГ та їх сольватацією відповідними спорідненими за природою розчинниками.

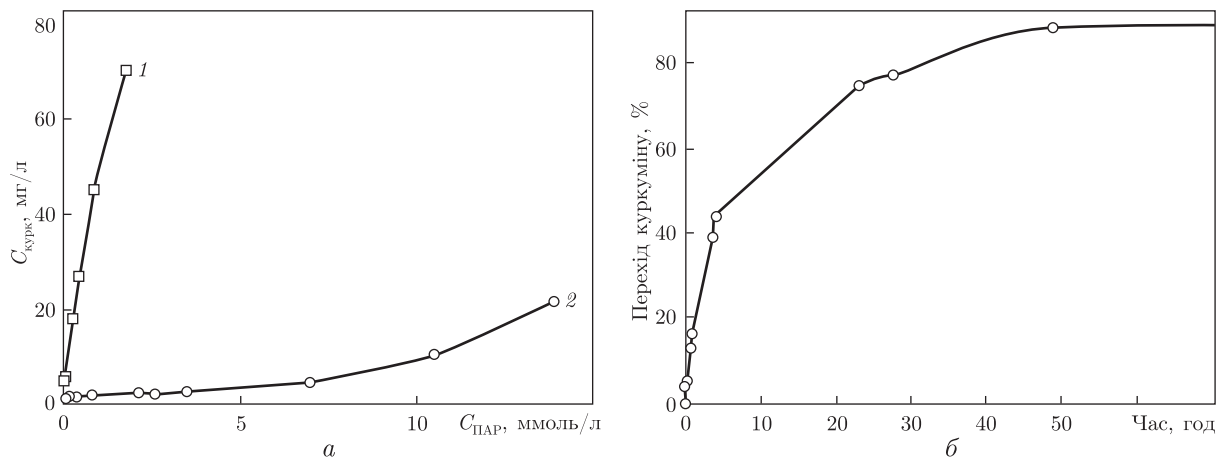


Рис. 4. Солюбілізація і вивільнення куркуміну: *a* — залежність солюбілізації куркуміну від концентрації ПАР у водному розчині (рН 6,5): МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол (1); ДДС (2); *б* — кінетика переходу куркуміну з водного колоїдного розчину МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол в олеофазу 1-октанолу

У водних розчинах ДЕПК — МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол знижують поверхневий натяг на 20 мН/м. ККМ МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол при рН 6,5 визначено за ізотермою поверхневого натягу і становить 1,7 ммоль/л.

Присутність двох карбоксильних груп у фрагменті — залишку піромелітової кислоти дає змогу регулювати поверхневу активність ДЕПК величиною рН водного середовища.

Здатність амфифільних ДЕПК — МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол утворювати міцели дозволяє солюбілізувати ліпофільні водонерозчинні речовини у водних середовищах. Солюбілізаційна здатність розчинів МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол при рН 6,5 і концентраціях, більших за ККМ у розрахунку моль солюбілізату/моль ПАР зростає до певної межі, у випадку бензолу 8,15, а гексану 7,11 моль/моль. Це може свідчити про імобілізацію солюбілізату в ліпофільних “ядрах” міцел, які утворюються фрагментами холестеролу.

Особливо важливою є здатність міцел МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол солюбілізувати у водних розчинах протираковий препарат куркумін. Вміст куркуміну, солюбілізованого у розчинах МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол, зростає симбатно концентрації амфифільного ПАР (рис. 4, *a*). Видно, що солюбілізація куркуміну в розчині ДЕПК істотно більша (див. *a* на рис. 4, крива 1), ніж у розчині додецилсульфату натрію (ДДС) (крива 2).

Актуальним було вивчення переходу солюбілізованого у міцелах МПЕГ₅₅₀-ПМДА-Хол куркуміну з водного розчину з фізіологічним рН 6,5 в олеофазу нашарованого 1-октанолу. Відомо, що ліпідну розчинність найчастіше визначають у 1-октанолі, який добре імітує шар фосфоліпідів, що складають клітинну стінку. Перехід куркуміну з водної фази в 1-октанол, в якому він добре розчинний, визначали колориметрично за калібрувальною кривою (див. *б* на рис. 4). Видно, що практично 90% куркуміну поступово переходить в олеофазу 1-октанолу з водного міцелярного розчину ПАР впродовж 48 год.

Таким чином, вперше було синтезовано амфифільні ПАР: ДЕПК — МПЕГ-ПМДА-Хол, які містять в своїй структурі ліпофільний фрагмент — залишок холестеролу та гідрофільний фрагмент — залишок метилполіоксіетиленгліколю. Підтверджено структуру синтезованих ДЕПК з допомогою мас-спектрометрії, ЯМР й ІЧ спектроскопії. Показано, що у воді макромолекули МПЕГ-ПМДА-Хол утворюють прямі міцели. Визначено

критичну концентрацію міцелоутворення у водному середовищі при рН 6,5. Міцелярні структури ДЕПК можуть слугувати наноконтейнерами ліпофільних речовин у водних середовищах, що робить їх перспективними для створення нових систем транспорту ліків. Показано можливість вивільнення куркуміну з водного колоїдного розчину МПЕГ-ПМДА-Хол у шар олеофази 1-октанолу, що імітує шар фосфоліпідів клітинної стінки.

1. *Sinha R., Kim G. J., Nie S., Shin D. M.* Nanotechnology in cancer therapeutics: bioconjugated nanoparticles for drug delivery // *Mol. Cancer Ther.* – 2006. – 5, Iss. 8. – P. 1909–1917.
2. *Sou K., Oyajobi B. O., Goins B. et al.* Characterization and cytotoxicity of self-organized assemblies of curcumin and amphiphatic poly(ethylene glycol) // *J. Biomedical Nanotechnology.* – 2009. – 5, Iss. 2. – P. 202–209.
3. *Sahu A., Bora U., Kasoju N. et al.* Synthesis of novel biodegradable and self-assembling methoxy poly(ethylene glycol)-palmitate nanocarrier for curcumin delivery to cancer cells // *Acta Biomater.* – 2008. – 4, Iss. 6. – P. 1752–1761.
4. *Leung M. H. M., Colangelo H. et al.* Encapsulation of curcumin in cationic micelles suppresses alkaline hydrolysis // *Langmuir.* – 2008. – No 24. – P. 5672–5675.
5. *Bisht S., Feldmann G., Sheeta Soni et al.* Polymeric nanoparticle-encapsulated curcumin (“nanocurcumin”): a novel strategy for human cancer therapy // *J. Nanobiotechnology.* – 2007. – 5: 3. – <http://www.jnanobiotechnology.com/content/5/1/3>.
6. *Нейман Р. Э., Вережников В. Н., Курдеева А. П. и др.* Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ. – Москва: Высш. шк., 1972. – 176 с.
7. *Баранова В. И., Бибик Е. Е., Кожеевникова Н. М. и др.* Практикум по коллоидной химии. – Москва: Высш. шк., 1983. – 215 с.
8. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 08.11.2012

**Е. И. Хоменко, О. Г. Будишевская, А. С. Воронов, С. М. Варваренко,
Е. А. Кудина, И. Т. Тарнавчик, С. А. Воронов**

Амфифильные диэфиры пиромеллитовой кислоты с фрагментами холестерина для солюбилизации липофильных соединений

Последовательным взаимодействием пиромеллитового диангирида с моноалкиловыми эфирами полиэтиленгликолей с заданными разной длины цепями и холестерином было синтезировано новые амфифильные ПАВ — диэфиры пиромеллитовой кислоты (ДЭПК). Молекулы ДЭПК содержат липофильные фрагменты холестерина и гидрофильные полиоксиэтиленовые цепи разной длины и образуют мицеллы в водных средах. Показано, что мицеллы ДЭПК в водных растворах солюбилизируют липофильные соединения (куркумин) и могут повышать их растворимость в водных средах, что делает их перспективными при создании новых систем для доставки лекарств.

O. I. Khomenko, O. G. Budishevskaya, A. S. Voronov, S. M. Varvarenko,
O. O. Kudina, I. T. Tarnavchyk, S. A. Voronov

Amphiphilic diesters of pyromellitic acid with cholesterol fragments for solubilization of lipophilic substances

By consistent interactions between pyromellitic dianhydride (PMDA) and polyethylene glycol mono-alkyl ethers with different chain lengths and cholesterol, new amphiphilic surfactants — diesters of pyromellitic acid (DEPA) — are synthesized. DEPA molecules contain lipophilic cholesterol fragments and hydrophilic polyoxyethylene chains with different lengths and form micelles and micellar aggregates in aqueous environments. It is shown that the DEPA micelles and micellar aggregates in aqueous solutions solubilize lipophilic substances (curcumin) and are able to increase the solubility of lipophilic substances in aqueous environments, making them promising for the creation of new systems for drug delivery.

Л. Ф. Шаранда, Н. А. Бумагин, Н. Е. Голанцов, М. В. Ливанцов,
член-корреспондент НАН Украины **В. М. Огенко,**
академик НАН Украины **С. В. Волков**

Высокоэффективные наноразмерные каталитические системы Pd/C/Al₂O₃ в реакциях кросс-сочетания в водной среде

Разработана наноразмерная палладиевая каталитическая система со структурой “ядро(Al₂O₃)–углеродная оболочка–палладий” для реакций кросс-сочетания. Синтезированные палладиевые катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях Сузуки, Хека, Соногаширы (выход 91–98%) и позволяют проводить реакции в воде — экологически безопасном растворителе, легко регенерируются и не теряют своей активности при многократном использовании.

Комплексы палладия являются эффективными катализаторами реакций образования связи углерод-углерод. Наиболее известные из них это реакции Кумады, Негиши, Сузуки, Хека и Соногаширы, которые включают взаимодействие металлоорганических соединений, олефинов и терминальных ацетиленов с органическими галогенидами [1, 2]. Реакции кросс-сочетания широко используются в современном органическом синтезе в качестве эффективных методов получения полифункциональных биариллов, арилированных олефинов и ацетиленов, а также их гетероциклических аналогов. Соединения этого типа являются структурными элементами современных лекарственных субстанций, входят в состав жидкокристаллических композиций, используются для разработки новых материалов. О важности работ в этой области свидетельствует присуждение Нобелевской премии по химии 2010 г. профессорам Негиши, Сузуки и Хеку, выполнивших пионерские исследования реакций кросс-сочетания [3]. Ключевым параметром, определяющим эффективность реакций кросс-сочетания, является природа лиганда в комплексе палладия, используемого в качестве катализатора. Традиционно применяемые фосфиновые лиганды вследствие токсичности, легкой окисляемости, а также высокой стоимости, малоприспособны для масштабного применения в процессах тонкого органического синтеза. Поэтому вполне объяснима тенденция последних 10 лет по разработке альтернативных катализаторов, не содержащих фосфиновых лигандов. В качестве таких лигандов предложено использовать гетероциклические карбены, оксазолины, пиридины, гидразоны, пиразолы, фенантролины, гуанидины, хинолины, карбазоны, тетразолы, аминокислоты, амины [4], тиолы [5], дендримеры [6]. Однако далеко не все из этих соединений легкодоступны, очень часто приемлемая каталитическая активность достигается только в присутствии большого количества катализатора (>1 мол. % Pd). Более того, для проведения каталитических реакций обычно используют токсичные и пожароопасные органические растворители: бензол, толуол, диоксан, 1,2-диметоксиэтан и тетрагидрофуран. Идеальным с точки зрения экологии при разработке технологий реакций кросс-сочетания было бы использование в качестве среды для проведения реакции воды — самого экологичного из всех известных растворителей, при катализе многоразовыми гетерогенными катализаторами (“зеленая химия”) [7]. Именно поэтому все большее

© Л. Ф. Шаранда, Н. А. Бумагин, Н. Е. Голанцов, М. В. Ливанцов, В. М. Огенко, С. В. Волков, 2013

внимание уделяется разработке гетерогенных каталитических процессов в водных средах, поскольку они, в отличие от рассмотренных выше гомогенных катализаторов, легко отделяются от продуктов реакций и могут быть использованы многократно. Гетерогенный катализ оказывает огромное влияние на мировую экономику, так как более 90% химических процессов проходят с использованием катализаторов [8]. Одной из областей катализа, которая развивается быстрыми темпами, является нанокатализ. Поразительные новые каталитические свойства, включая значительное усиление каталитической активности и селективности, были получены с использованием наночастиц по сравнению с их объемными аналогами [9]. При разработке каталитической системы, наряду с размером частиц, важными параметрами являются также природа носителя, его геометрия, физико-химическое окружение каталитического центра, что и определяет активность, селективность и стабильность работы катализатора.

Целью данной работы является разработка наноразмерной гетерогенной каталитической наносистемы со структурой “ядро–углеродная оболочка–палладий” на основе наночастиц пирогенного оксида алюминия с углеродным покрытием и последующим образованием на их поверхности наночастиц нуль-валентного палладия для проведения реакций кросс-сочетания.

Экспериментальная часть. Непористый пирогенный оксид алюминия ($S_{\text{ВЕТ}}(N_2) = 155 \text{ м}^2/\text{г}$), с средним размером частиц 5–8 нм, синтезированный высокотемпературным гидролизом хлорида алюминия использован в качестве ядра алюмоуглеродного носителя. Адсорбцию 4,4-метилендифенилдиизоцианата (МДИ) проводили с использованием 0,04 М раствора МДИ в ксилоле. Оксид алюминия с нанесенным МДИ помещали в кварцевую кювету и вакуумировали на протяжении 10 ч, увеличивая температуру до 700 °С и выдерживали при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па на протяжении 2 ч для завершения пиролиза хемосорбированного арилзоцианата. Путем повторения цикла “модифицирование–пиролиз” был также подготовлен образец с большим содержанием углерода. Вышеописанная процедура позволила приготовить образцы с содержанием углерода 7,6 и 14,5 вес. %, обозначенных далее как C(7,6)/Al₂O₃ и C(14,5)/Al₂O₃ соответственно.

Нанесение палладия проводили по следующей методике: 100 мг C(7,6)/Al₂O₃ или C(14,5)/Al₂O₃ диспергировали в 2 мл хлороформа в течение 10 мин на ультразвуковой бане. К смеси прибавили раствор 5,4 мг комплекса бис(дибензилиденацетона) палладия (0) Pd(dba)₂ (dba = дибензилиденацетон) в 2 мл хлороформа и полученную смесь перемешивали 3–5 мин при нагревании до 60 °С. В течение этого времени винно-красная окраска комплекса перешла в светло-желтую окраску лиганда. Синтезированный образец отделили от маточника центрифугированием и декантацией, промыли хлороформом (2–3 мл) и высушили на воздухе при 80 °С в течение 1 ч. По данным элементного анализа содержание палладия в образцах составляет 1 вес. % (0,1 ммоль/г). Образцы обозначены как Pd/C(7,6)/Al₂O₃ и Pd/C(14,5)/Al₂O₃.

ИК спектры синтезированных образцов регистрировали в режиме отражения в интервале 400–4000 см⁻¹ с использованием ИК спектрометра с Фурье преобразованием Nexus Nicolet (Thermo Scientific). Термические исследования (TG/DTG-DTA) проводили на термовесах STA-1500 Н. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Quantachrome Autosorb-6В. Рентгеноструктурный анализ (РСА) исследовали в области 5–80°2θ на дифрактометре ДРОН 3 М с использованием источника излучения Cu Kα (λ = 1,54178 Å). Рентгеновские фотоэлектронные спектры записаны на фотоэлектронном спектрометре “SERIES 800 XPS” Kratos. Микрофото-

графии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены с использованием электронного микроскопа JEM100CX-II.

Результаты и обсуждение. Экспериментальные данные показывают, что МДИ является перспективным прекурсором для получения углеродного покрытия на оксидной поверхности. После контакта исходного оксида алюминия с раствором МДИ образец мгновенно окрасился в желтый цвет и не изменился после промывки его чистым о-ксилолом, что является косвенным доказательством его необратимой адсорбции на поверхности. С целью изучения взаимодействия МДИ с поверхностью пирогенного оксида алюминия был использован метод инфракрасной спектроскопии. ИК спектр чистого МДИ характеризуется наличием интенсивной полосы поглощения при 2268 см^{-1} , которая принадлежит к колебаниям изоцианатной (NCO) группы. После взаимодействия МДИ, как с поверхностью исходного пирогенного Al_2O_3 , так и с образцом $\text{C}(7,6)/\text{Al}_2\text{O}_3$, полоса поглощения, принадлежащая изоцианатной группе, не наблюдается, но появляются новые полосы поглощения при 1670 см^{-1} и 1545 см^{-1} , которые указывают на формирование (NH-CO) связей и относятся к колебаниям Амида I и Амида II соответственно [10]. Кроме того, наблюдается полоса поглощения при 1319 см^{-1} , относящаяся к колебаниям (N-H) + (C-N) связей [11]. Таким образом, из ИК-спектральных исследований следует, что на поверхности образцов происходит формирование привитых метиленидифенилдиизоцианатных комплексов.

С целью определения количества адсорбированного МДИ и углерода в синтезированных образцах, который образовался в результате его пиролиза, был использован термический метод исследования ТГ/ДТГ-ДТА. Результаты исследований показывают, что количество привитого МДИ на исходной поверхности пирогенного оксида алюминия составляет 19,2 вес. %. Содержание углерода в таком образце после пиролиза составляет 7,6 вес. %, что соответствует выходу по углероду 55%. Величина адсорбции МДИ на образце $\text{C}(7,6)/\text{Al}_2\text{O}_3$ после проведения второго цикла “модифицирование–пиролиз” оказалась немного меньше, чем на исходном оксиде алюминия и составила 12,8 вес. %, однако, выход по углероду после пиролиза значительно выше (75 вес. %). Следует отметить, что происходит мгновенное обесцвечивание раствора МДИ и после контакта с образцом $\text{C}(7,6)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Такая высокая степень адсорбции МДИ и высокий выход углерода показывают, что на поверхности оксида алюминия с углеродным покрытием существуют достаточно сильные центры, которые взаимодействуют с группами $\text{N}=\text{C}=\text{O}$.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов показал, что уже после первого цикла “модифицирование–пиролиз” на поверхности пирогенного оксида алюминия формируется аморфное углеродное покрытие, второй цикл приводит к наращиванию аморфного углеродного слоя на поверхности Al_2O_3 . После нанесения палладиевого комплекса $\text{Pd}(\text{dba})_2$ на поверхность $\text{C}(7,6)/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{C}(14,5)/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцов наблюдается некоторое расширение рефлексов в области $2\theta = 40 \div 70^\circ$, что может быть следствием формирования кластеров палладия на поверхности, однако из-за наложения пиков, относящихся к оксиду алюминия, это определить трудно. Следует отметить, что рефлексов, свидетельствующих об образовании оксида палладия на поверхности образцов, не обнаружено.

Исследования методом низкотемпературной адсорбции азота исходного пирогенного оксида алюминия и оксида алюминия с углеродным покрытием показали, что форма изотерм адсорбции азота для образцов $\text{C}(7,6)/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{C}(14,5)/\text{Al}_2\text{O}_3$ подобны и являются типичными для непористых материалов. Это означает, что структурные характеристики пирогенного оксида алюминия не изменилась после нанесения углеродного покрытия. Величина удельной поверхности для исследуемых образцов также одинакова и составляет $155\text{ м}^2/\text{г}$.

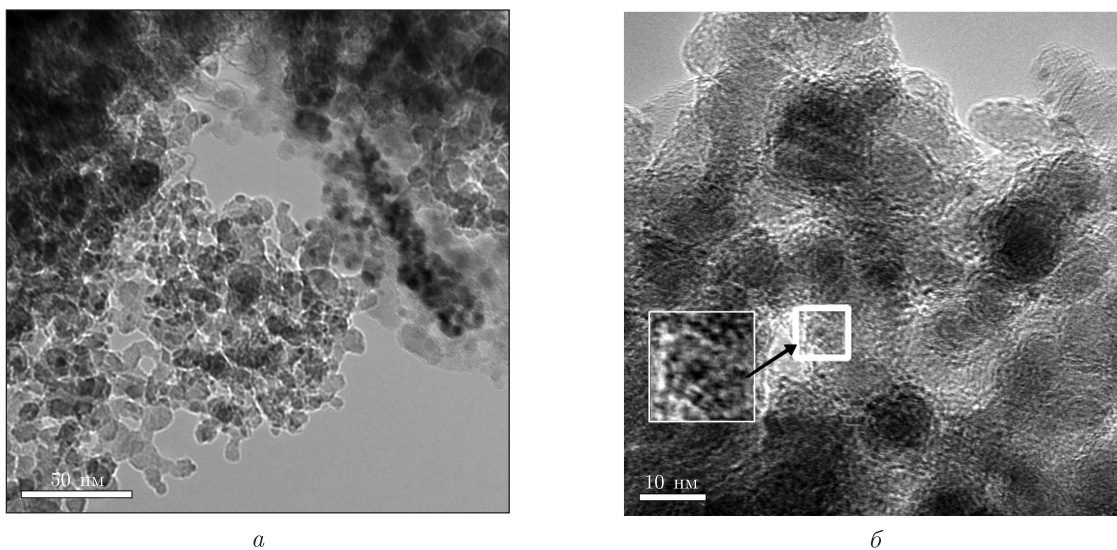


Рис. 1. ПЭМ микрофотографии образца Pd/C (14,5)/Al₂O₃)

Химический анализ показал, что образцы C(7,6)/Al₂O₃ и C(14,5)/Al₂O₃ содержат 1,4 и 2,3 вес. % азота соответственно.

На рис. 1 *a, б* представлены ПЭМ микрофотографии палладиевого катализатора Pd/C(14,5)/Al₂O₃, из которых можно видеть, что частицы палладия довольно равномерно распределены на поверхности синтезированного катализатора со средним размером 0,5–2,0 нм.

На рис. 2, *a* представлен РФЭ спектр комплекса Pd(dba)₂ в области энергии связи Pd3d электронов. Можно видеть, что Pd3d линия представлена дублетом линий 3d_{5/2} та 3d_{3/2} с максимумами при 336,8 эВ и 342,1 эВ главного и пика сателита соответственно. Положение этих линий согласуется с результатами, полученными для Pd (0) комплекса Pd₂(dba)₃, где показано значительное влияние лиганда на величину энергии связи Pd (0) [12]. Следует отметить, что в соответствии с базой РФЭС данных, энергия связи объемного металлического палладия лежит в области 335,0–335,9 эВ. На рис. 2, *б* представлен РФЭ спектр для образца Pd/C(14,5)/Al₂O₃. В полученных Pd3d линиях наблюдается четко выраженная асимметричность, свидетельствующая о том, что эти спектры являются комплексными и состоят из нескольких линий, которые взаимно перекрываются. Мы искусственно реконструировали экспериментальные РФЭС в области энергии связи Pd3d электронов с помощью трех индивидуальных линий: 336,5, 338,0, 339,6 эВ для Pd3d_{5/2} и 341,6, 343,2, 344,8 эВ для Pd3d_{3/2} линий. Компонента с энергией связи 336,5 эВ, очевидно, может быть отнесена к Pd (0) связанного с π-электронной системой углеродного покрытия. В пользу такого предположения (рис. 2, *в, г*) свидетельствует сильное уменьшение интенсивности линии C1s при 284,5 эВ, которая соответствует sp² типу химической связи в графите [13]. Напротив, можно видеть, что интенсивность линии C1s при 284,5 эВ, относящейся к углероду в sp³ состоянии, после нанесения палладиевого комплекса, увеличивается. РФЭС исследования также показали, что атомы азота встраиваются в углеродную структуру в различном химическом состоянии. В спектрах C(7,6)/Al₂O₃ и C(14,5)/Al₂O₃ образцов были обнаружены ряд линий N1s для атомов азота различного типа: пиридинового (398,3 эВ), пирролидонового (399,5 эВ), пиррольного (400,6 эВ) и “четвертичного” (401,4 эВ). Для образца C(7,6)/Al₂O₃ обнару-

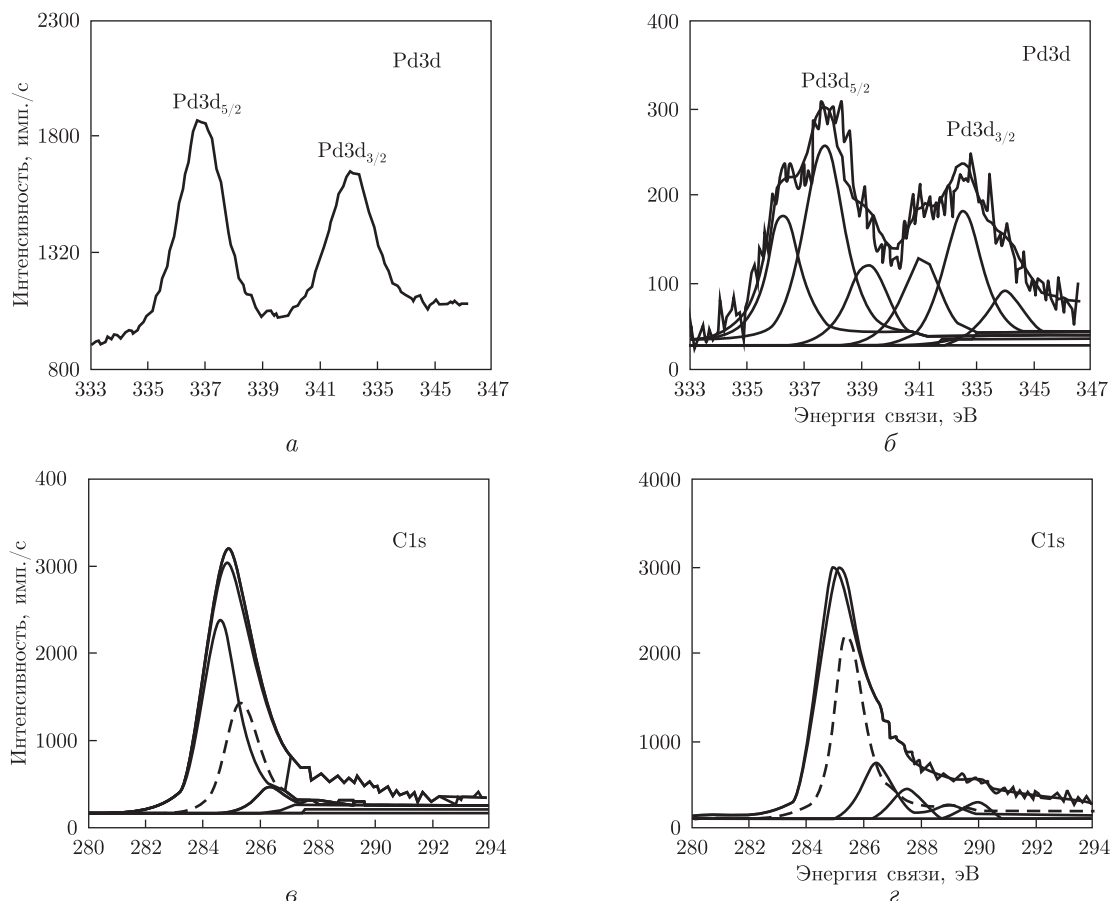


Рис. 2. РФЭ спектры в области энергии связи Pd3d электронов для комплекса Pd(dba)₂ (а), Pd/C(14,5)/Al₂O₃ (б) образца и в области энергии связи C1s для образца C(14,5)/Al₂O₃ (в), Pd/C(14,5)/Al₂O₃ (г)

жена также линия при 402 эВ, которая указывает на наличие связи N–Oх. Как известно, встраивание гетероатома азота в углеродную матрицу усиливает взаимодействие металла с подложкой, что приводит к изменению его электронной структуры [14]. В работе [15] показано, что природа взаимодействия палладия с углеродом (а, следовательно, и смещение $E_{св}$) зависит от состояния поверхности углерода и энергия связи может смещаться в высокоэнергетическую область до $\sim 2,1$ эВ в случае атомарного распределения палладия на поверхности. На основании вышеизложенного, мы полагаем, что линия Pd3d_{5/2} при 338,0 эВ относится к Pd (0) связанного с азотсодержащими группами углеродного покрытия.

Каталитическая активность полученных палладиевых катализаторов была испытана в реакциях Сузуки. Реакции осуществлялись на 0,1 мол. % Pd в воде при температуре кипения в присутствии K₂CO₃ и каталитических количеств Bu₄NBr для водонерастворимых субстратов. Все реакции осуществлялись за короткий промежуток времени, т. е. активность разработанных гетерогенных катализаторов превышает активность лучших гомогенных катализаторов. Дополнительной оптимизации условий реакции не потребовалось. Эксперименты выполнялись на воздухе в отсутствие инертной атмосферы, хотя обычно реакции этого типа проводят в атмосфере аргона или азота. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Данные по многократному использованию Pd/C(7,6)/Al₂O₃ и Pd/C(14,5)/Al₂O₃ катализаторов (0,1 мол % Pd) в реакции Сузуки 4–метоксифенил–борной кислоты с 3–бромбензойной кислотой¹

Рецикл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Выход ² , %									
Pd/C(7.6)/Al ₂ O ₃	92	95	91	95	94	93	95	97	94	96
Pd/C(14.5)/Al ₂ O ₃	94	93	93	98	96	97	97	95	98	97

¹1 ммоль Ag–Br, 1,2 ммоль Ag⁺V(OH)₂, 2,5 ммоль K₂CO₃, 5 мл воды, 100 °С, 15 мин.

²Препаративные выходы (выходы по данным ¹H ЯМР спектроскопии ~ 100%).

Таким образом, разработана наноразмерная каталитическая система “носитель–нанесенный металл” со структурой “ядро–углеродная оболочка–палладий”. Установлено, что палладий на поверхности носителя находится в высокодисперсном состоянии с размером частиц 0,5–2,0 нм. Полученные многоразовые гетерогенные палладиевые нанокатализаторы проявляют высокую каталитическую активность и могут быть использованы повторно более 10 раз без потери активности. Новые катализаторы позволяют проводить каталитические реакции в водных средах в отсутствие органических растворителей и инертной атмосферы. Полученные фундаментальные данные могут быть использованы в качестве основы при разработке “зеленых” технологий тонкого органического синтеза.

Работа выполнена при поддержке ГФФИ Украины (грант Ф40.3/047) и РФФИ (грант 11-08-90421-Укр-ф_а).

1. De Meijere A., Diederich F. Metal-catalyzed cross-coupling reactions. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 891 p.
2. Negishi E. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. – New York: John Wiley and Sons, 2002. – 1. – 1051 p.
3. Scientific background on the Nobel Prize in chemistry 2010. – Palladium-catalyzed cross coupling in organic synthesis. – The Royal Academy of Sciences. Swedish: Kungl. Vetenskaps-Academien, 2010. – 12 p.
4. Bellina F., Carpita A., Rossi R. Palladium catalysts for the Suzuki cross-coupling reaction: An overview of recent advances // Synthesis. – 2004. – 15. – P. 2419–2440.
5. Lu C.-H., Feng-Chih Chang F.-C. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-encapsulating amorphous palladium nanoclusters as catalysts for Heck reactions // ACS Catal. – 2011. – 1. – P. 481–488.
6. Astruc D., Ornelas C., Diallo A. K., Ruiz J. Extremely efficient catalysis of carbon-carbon bond formation using “click” dendrimer-stabilized palladium // Molecules. – 2010. – 15. – P. 4947–4960.
7. Polshettiwar V., Decottignies A., Len C., Fihri A., Suzuki-Miyaura. Cross-coupling reactions in aqueous media: green and sustainable syntheses of biaryls // ChemSusChem. – 2010. – 3, No 5. – P. 502–522.
8. Thomas J. M., Thomas W. J. Principles and practice of heterogeneous catalysis. – Weinheim: VCH, 1997. – 669 p.
9. Cuenya B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects // Thin Solid Films. – 2010. – 518. – P. 3127–3150.
10. Dechant J. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen An Polymeren / Ed. R. Danz, W. Kimmer, R. Schmolke. – Berlin: Verlag, 1972. – 347 p.
11. Radhakrishnan Nair M. N., Gopinahtan Nair M. R. Synthesis and characterization of soluble block copolymers from NR and TDI based polyurethanes // J. Mater. Sci. – 2008. – 43. – P. 738–747.
12. Bökmán F., Gogoll A., Pettersson L. G. M., Siegbahn H. O. G. Electronic structure of Catalytically important palladium complexes studied by photoelectron spectroscopy // Organometallics. – 1992. – 11. – P. 1784–1788.
13. Patsalas P., Handrea M., Logothetidis S. et al. A complementary study of bonding and electronic structure of amorphous carbon films by electron spectroscopy and optical techniques // Diamond Rel. Mat. – 2001. – 10. – P. 960–964.
14. Zhou Y., Neyerlin K., Olson T. S. et al. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports // Energy Environ. Sci. – 2010. – 3. – P. 1437–1446.

15. Bastl Z., Pribyl O., Mikusik P. X-Ray photoelectron spectroscopic study of palladium particles on carbon surfaces // Czech. J. Phys. – 1984. – **B34**. – P. 981–988.

*Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

Поступило в редакцию 20.05.2013

Л. Ф. Шаранда, М. О. Бумагин, М. Є. Голанцов, М. В. Ліванцов,
член-кореспондент НАН України **В. М. Огенко,**
академік НАН України **С. В. Волков**

Високоєфективні нанорозмірні каталітичні системи Pd/C/Al₂O₃ в реакціях крос-сполучення в водному середовищі

Створена нанорозмірна паладієва каталітична система з структурою “ядро(Al₂O₃)–вуглецева оболонка–паладій” для реакцій крос-сполучення. Синтезовані паладієві каталізатори проявляють високу каталітичну активність в реакціях Сузукі, Хека, Соногашири (вихід 91–98%) і дозволяють проводити реакції в воді – екологічно-безпечному розчиннику, легко регенеруються, не втрачають своєї активності при багаторазовому використанні.

L. F. Sharanda, N. A. Bumagin, N. E. Golantsov, M. V. Livantsov,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. M. Ogenko,**
Academician of the NAS of Ukraine **S. V. Volkov**

Highly effective nanosized palladium catalytic systems Pd/C/Al₂O₃ for cross-coupling reactions in water

A nanosized palladium catalytic system with the structure of “core(Al₂O₃)–carbon shell–palladium” for cross-coupling reactions is developed. The synthesized palladium catalysts show excellent catalytic activity in the Suzuki, Heck, Sonogashira reactions (yield is 91–98%), allow carrying out the reaction in water – an environmentally safe solvent, easily regenerate, and do not lose their activity if reused.



УДК [577.352.4:544.354-128.4]582.263

А. І. Луців, В. В. Грубінко

Особливості поглинання Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} і Pb^{2+} клітинами *Chlorella vulgaris* Beijer.

(Представлено академіком НАН України В. Д. Романенком)

Досліджено особливості поглинання Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} і Pb^{2+} клітинами *Chlorella vulgaris* Beijer. Встановлено, що накопичення іонів металів є флуктуаційним. Виділено чотири його етапи: захисна самоізоляція клітин як результат первинної стрес-реакції; активне накопичення (зниження опірності і руйнування зовнішньої мембрани); пригнічення накопичення, пов'язане з утворенням вторинної концентричної мембрани; неконтрольоване накопичення в результаті руйнування вторинної концентричної мембрани. Кінетичні показники накопичення Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} і Pb^{2+} свідчать про те, що процес поглинання іонів відбувається за змішаним типом інгібування та визначається спорідненістю до іонів мембранних металозв'язуючих білків, після насичення їх сайтів зв'язування процес стає неконтрольованим.

Еволюція водоростей відбувалася за наявності в середовищі їх існування іонів різних металів, у тому числі в токсичних концентраціях. У результаті в них сформувалися механізми токсикорезистентності, що підтримують оптимальний їх рівень у клітинах. Іони багатьох металів у певних концентраціях є ефективними регуляторами метаболізму, особливо азотно-го та ліпідного, що, з одного боку, є екологічним фактором регуляції стану їх популяцій, а з іншого — перспективним у біотехнології аквакультури водоростей [1, 2]. Щодо акумуляції металів одноклітинними водоростями, незалежно від їх належності до окремих таксономічних та екологічних груп, вони можуть накопичувати мікроелементи в концентраціях, які в тисячі разів вищі за їх вміст у воді [3, 4], однак до певної межі, перевищення якої викликає незворотні зміни метаболізму та загибель рослин [5].

Первинним бар'єром проникнення іонів металів до клітин водоростей є клітинна оболонка та плазмолема, які здійснюють їх захоплення шляхом взаємодії з компонентами та їх функціональними групами [6]. Інтенсивність проникнення іонів металів визначають: їх концентрація у зовнішньому середовищі, взаємодія з мембранами та спорідненість до них складових клітинних мембран і внутрішньоклітинних компонентів [7, 8]. Вважають, що проникнення іонів металів у клітини здійснюється як шляхом дифузії, так і за допомогою активного транспорту [6]. Крім того, показано [9], що акумуляція важких металів у гідро-

© А. І. Луців, В. В. Грубінко, 2013

біонтів є динамічним процесом, який розвивається за градієнтом часу, характеризується певною інтенсивністю та специфічністю.

У зв'язку з відсутністю системного уявлення про механізм накопичення іонів металів клітинами водоростей метою цього дослідження було з'ясування кінетичних параметрів проникнення Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} та Pb^{2+} у клітини водорості *Chlorella vulgaris* Beijer.

Об'єктом досліджень була одноклітинна зелена водорість *Ch. vulgaris* Beijer., культуру якої вирощували при температурі 20 ± 1 °C і освітленні 2500 лк в люменостаті в скляних колбах (250 дм^3) на мінеральному середовищі Фітцджеральда в модифікації Цендера і Горхе-ма [10], що містило згідно з прописом крім інших катіонів $0,058 \text{ мг/дм}^3$ Mn^{2+} і $0,023 \text{ мг/дм}^3$ Zn^{2+} і не містило Cu^{2+} та Pb^{2+} . В експериментальних умовах до культури водорості додавали водні розчини $MnSO_4$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Pb(NO_3)_2$ з розрахунку на іон: Mn^{2+} — 0,1, 0,2, 0,5 мг/дм³; Zn^{2+} — 1,0, 2,0, 5,0 мг/дм³; Cu^{2+} — 0,001, 0,002, 0,005 мг/дм³; Pb^{2+} — 0,1, 0,2, 0,3 мг/дм³. Період інкубації культури водорості з солями металів становив 0,083; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 3; 6; 12; 24; 48; 72; 168 год. Контрольними були клітини, які росли у поживному середовищі без додавання солей металів у експериментальних кількостях.

Реакцію проникнення іонів металів у клітини хлорели зупиняли додаванням 2,5 мМ ЕДТА. Після центрифугування суспензії водоростей (2 000 об/хв) осад промивали розчином поживного середовища, в якому культивували водорості, далі осад спалювали в нітратній кислоті [1]. Вміст металів визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі Selmi C-115 M. Кількість білків у клітинах хлорели визначали за методом Лоурі.

Величини константи Міхаеліса (K_M) і максимальної швидкості проникнення іонів металів (V_{max}) у клітини водорості розраховували графічним методом подвійних зворотних величин у координатах Лайнуівера–Берка, а енергію активації (E_a) визначали за допомогою графічного методу Арреніуса [11].

Одержані експериментальні дані опрацьовані методами варіаційної статистики.

У результаті експериментів виявлено флуктуаційний характер процесу накопичення досліджуваних іонів металів клітинами *Ch. vulgaris* Beijer. в концентраційно-часовому градієнті.

Інтенсивність накопичення Mn^{2+} клітинами водорості за дії концентрації металу 0,2 та $0,5 \text{ мг/дм}^3$ зменшується протягом 30 хв (рис. 1, а), а за дії концентрації іонів $0,1 \text{ мг/дм}^3$ — спочатку зростає (до 0,25 год), а потім також зменшується (до 0,75 год). Надалі відбувається активне накопичення іонів металу (до 24 год) за дії всіх досліджених концентрацій, що можна пояснити порушенням опірності клітинної мембрани, після чого процес пригнічується (до 48 год). При збільшенні тривалості культивування хлорели з Mn^{2+} до 72 і 168 год спостерігається відновлення акумуляції іонів металу за дії концентрацій 0,1; 0,5 і $0,2 \text{ мг/дм}^3$ відповідно, з подальшим зниженням інтенсивності.

Цей процес підлягає кінетичній закономірності Міхаеліса–Ментен лише протягом 0,083–0,5 год і 12–168 год (табл. 1). Так, значення V_{max} та K_M накопичення Mn^{2+} зменшуються на 22 та 82% відповідно протягом 0,25 год, потім зростають на 3 та 38% до 0,5 год. Далі V_{max} зростає на 11% з 12 до 24 год, зменшується на 17% до 48 год, знову зростає на 30% до 72 год і зменшується на 12% до 168 год. K_M зменшується на 4% протягом 12–24 год, зростає на 52% до 72 год і зменшується на 25% до 168 год. Енергія активації зв'язування Mn^{2+} зменшується на 77% до 0,25 год, збільшується на 36% до 0,5 год, зменшується на 15% з 12 до 24 год, збільшується на 44% до 72 год та знову зменшується на 14% до 168 год.

Накопичення Zn^{2+} клітинами *Ch. vulgaris* є активним (див. рис. 1, б) (за дії $1,0 \text{ мг/дм}^3$ — до 0,5 год; за дії 2,0 і $5,0 \text{ мг/дм}^3$ — до 0,75 год), що можна пояснити інтенсивним їх вико-

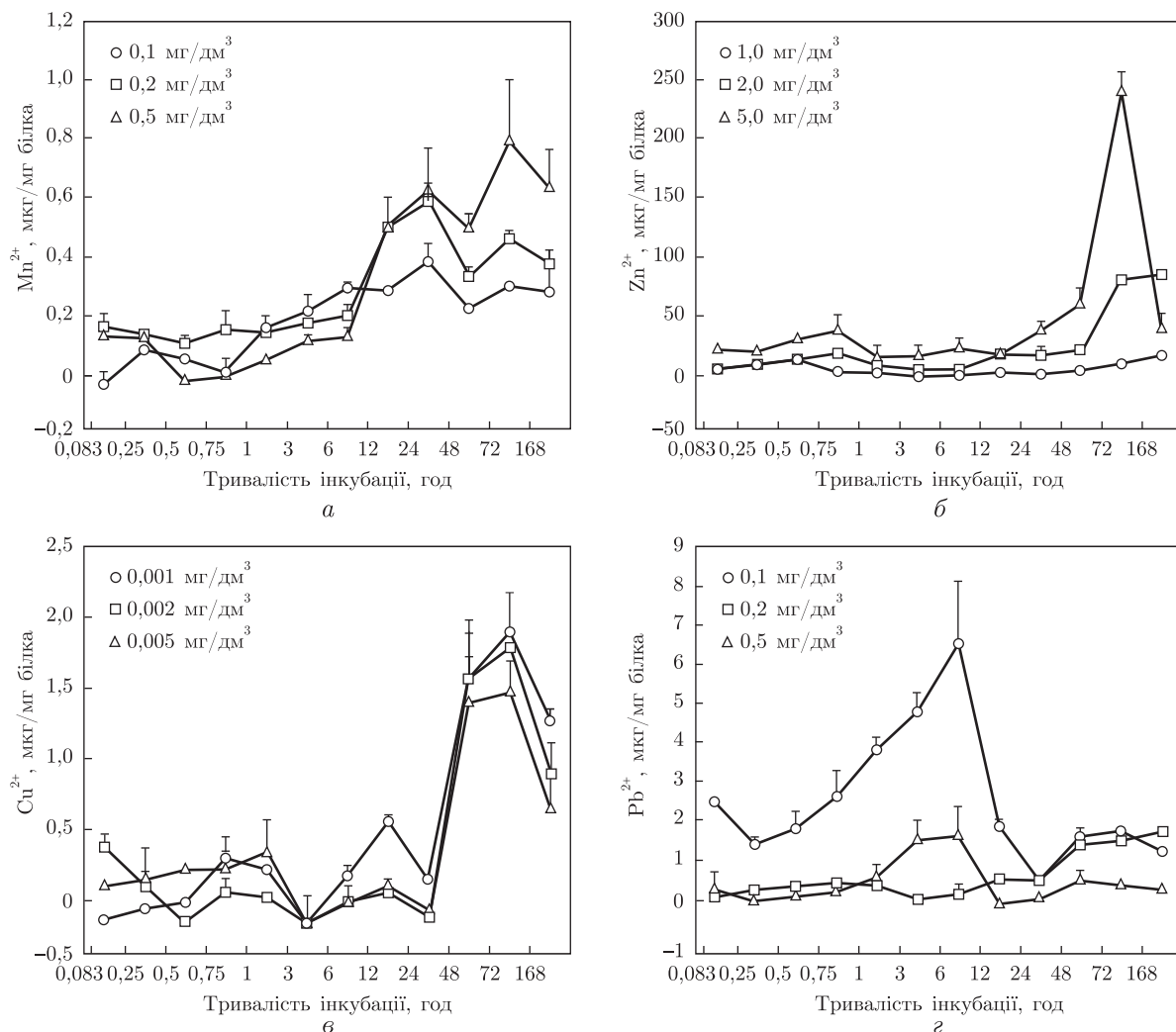


Рис. 1. Накопичення Mn^{2+} (а), Zn^{2+} (б), Cu^{2+} (е) і Pb^{2+} (з) клітинами *Chlorella vulgaris* Beijer.

ристанням у життєдіяльності водорості, і змінюється пригніченням процесу акумулювання (за дії 1,0 і 2,0 мг/дм³ — до 3 год; за дії 5,0 мг/дм³ — до 1 год). Далі накопичення іонів металу активується (за дії 1,0 і 2,0 мг/дм³ — до 168 год; за дії 5,0 мг/дм³ — до 72 год) з наступним зменшенням поглинання при концентрації 5,0 мг/дм³.

Поглинання Zn^{2+} характеризується такими показниками (див. табл. 1). V_{max} накопичення металу збільшується на 28, 60, 38 і 76% протягом 0,083–0,5, 0,75–1, 3–6 і 24–168 год відповідно та зменшується на 28, 75 і 50% протягом 0,5–0,75, 1–3 і 6–24 год відповідно. K_M зменшується на 63, 50, 62 і 63% протягом 0,083–0,25, 1–3, 6–24 год і 48–168 год відповідно та збільшується на 89, 25 і 25% протягом 0,25–1, 3–6 і 24–48 год відповідно. E_a зв'язування Zn^{2+} змінюється таким чином: протягом перших 0,5 год зменшується на 65%, потім до 3 год зростає на 88%, надалі до 12 год зменшується на 44%, до 24 год зростає на 10% і знову зменшується на 88% до 168 год.

Активне поглинання Cu^{2+} відбувається протягом 0,75 і 1 год при культивуванні хлорели за дії концентрації металу 0,001 і 0,005 мг/дм³ відповідно (див. рис. 1, е). За дії 0,002 мг/дм³

Таблиця 1. Кінетичні параметри накопичення Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} клітинами *Chlorella vulgaris* Beijer.

Тривалість інкубації, год	Mn^{2+}			Zn^{2+}			Cu^{2+}			Pb^{2+}		
	V_{max} , мкмоль \times $(год \cdot мг$ білка) $^{-1}$	K_M	$E_a, \times 10^{-3}$, кДж \times \times мкмоль $^{-1}$	V_{max} , мкмоль \times $(год \cdot мг$ білка) $^{-1}$	K_M	$E_a, \times 10^{-3}$, кДж \times \times мкмоль $^{-1}$	V_{max} , мкмоль \times $(год \cdot мг$ білка) $^{-1}$	K_M	$E_a, \times 10^{-3}$, кДж \times \times мкмоль $^{-1}$	V_{max} , мкмоль \times $(год \cdot мг$ білка) $^{-1}$	K_M	$E_a, \times 10^{-3}$, кДж \times \times мкмоль $^{-1}$
0,083	34,5	0,100	2,90	2000	5,9	2,6	50,0	0,0009	0,018	200	0,50	2,5
0,25	27,0	0,018	0,67	2000	2,2	1,1	53,0	0,0007	0,013	—	—	—
0,5	27,8	0,029	1,05	2778	2,5	0,9	55,5	0,0007	0,012	—	—	—
0,75	—	—	—	2000	6,7	3,3	62,5	0,0014	0,022	—	—	—
1	—	—	—	5000	20,0	4,0	48,78	0,0001	0,002	238	0,22	0,9
3	—	—	—	1250	10,0	8,0	25,0	0,0002	0,006	50	0,50	10,0
6	—	—	—	2000	13,3	6,6	37,0	0,0001	0,004	125	0,67	5,3
12	54,1	0,055	1,02	1250	5,7	4,5	43,5	0,0003	0,006	—	—	—
24	60,6	0,053	0,87	1000	5,0	5,0	33,3	0,0005	0,015	—	—	—
48	50,0	0,067	1,33	2500	6,7	2,6	—	—	—	—	—	—
72	71,4	0,111	1,55	2941	4,3	1,5	—	—	—	—	—	—
168	62,5	0,083	1,33	4167	2,5	0,6	—	—	—	—	—	—

Примітка. “—” — процес не підлягає закономірності Міхаеліса–Ментен.

спостерігається пригнічення поглинання іонів до 0,5 год, що можна пояснити самоізоляцією клітин від металу, з подальшим активуванням до 0,75 год. Далі інтенсивність накопичення іонів металу за дії досліджених концентрацій зменшується до 3 год, потім активується до 12 год, пригнічується до 24 год, повторно активується до 72 год і знову пригнічується до 168 год. У цьому випадку за дії досліджених концентрацій спостерігається акумулювання іонів металу до 0,75 та 1 год і змінюється пригніченням поглинання до 3 год.

Для Cu^{2+} значення V_{\max} (див. табл. 1) збільшується на 20% до 0,75 год, зменшується на 60% до 3 год, знову збільшується на 42% до 12 год і зменшується на 23% до 24 год; значення K_M і E_a зменшуються на 22 і 33%, 92 і 91%, 50 і 33% протягом 0,083–0,5 год, 0,75–1 год, 3–6 год відповідно і збільшуються на 50 і 45%, 50 і 67%, 80 і 73% протягом 0,5–0,75 год, 1–3 год, 6–24 год відповідно. Накопичення іонів металу протягом 48–168 год не підлягає закономірності Міхаеліса–Ментен.

Накопичення Pb^{2+} залежно від концентрації (див. рис. 1, з) є таким: за дії 0,1 мг/дм³ зменшується до 0,25 год, зростає до 6 год, потім зменшується до 24 год, знову зростає до 72 год і зменшується до 168 год; за дії 0,2 мг/дм³ — зростає до 1 год, зменшується до 3 год, потім поступово зростає до 168 год; за дії 0,5 мг/дм³ — зменшується до 0,25 год, далі активується до 6 год, пригнічується до 12 год, повторно активується до 48 год і пригнічується до 168 год.

Процес накопичення Pb^{2+} підлягає закономірності Міхаеліса–Ментен лише протягом 0,083 год та 1–6 год дії (див. табл. 1). V_{\max} поглинання Pb^{2+} зменшується на 79% протягом 1–3 год та збільшується на 60% до 6 год. K_M протягом даного часу зростає на 67%, а E_a збільшується на 91% протягом 1–3 год і зменшується на 47% до 6 год.

Згідно з отриманими результатами, клітини *Ch. vulgaris* активно накопичують Mn^{2+} до 24 год інкубації, Zn^{2+} — до 0,5 год (при 1,0 мг/дм³) і до 0,75 год (при 2,0 і 5,0 мг/дм³), Cu^{2+} — до 0,75 год (при 0,001 мг/дм³) і до 1 год (при 0,005 мг/дм³), Pb^{2+} — до 1 год (при 0,2 мг/дм³) і до 6 год (при 0,1 і 0,5 мг/дм³), контролюючи при цьому проникнення іонів. Надалі накопичення іонів металів істотно пригнічується. Досліджений механізм накопичення іонів металів носить флуктуаційний характер, який можна розділити на чотири етапи: самоізоляція (стрес-реакція) клітин, активне накопичення, пригнічення, відновлене накопичення. Етап самоізоляції — це відповідь клітинного організму на дію стресового чинника, в даному випадку іонів металів. Найбільш яскраво ізоляційна функція клітин виявляється за дії Mn^{2+} (при 0,2 і 0,5 мг/дм³ — до 0,5 год), за дії Cu^{2+} (при 0,002 мг/дм³ — до 0,5 год), за дії Pb^{2+} (при 0,1 і 0,5 мг/дм³ — до 0,25 год). Зниженням опірності первинної клітинної мембрани до досліджених концентрацій металів характеризується етап активного накопичення Mn^{2+} (при 0,1 мг/дм³ — від 0,75 до 24 год; при 0,2 і 0,5 мг/дм³ — від 0,5 до 24 год), Zn^{2+} (при 1,0 мг/дм³ — до 0,5 год; при 2,0 і 5,0 мг/дм³ — до 0,75 год), Cu^{2+} (при 0,001 мг/дм³ — до 0,75 год; при 0,002 мг/дм³ — від 0,5 до 0,75 год; при 0,005 мг/дм³ — до 1 год), Pb^{2+} (при 0,1 і 0,5 мг/дм³ — від 0,25 до 6 год; при 0,2 мг/дм³ — до 1 год), що супроводжується руйнуванням первинної мембрани [8]. Надалі клітини хлорели намагаються контролювати поглинання іонів на етапі вторинного пригнічення. Спостережуваний флуктуаційний характер накопичення іонів співвідноситься з встановленими нами раніше структурно-функціональними перебудовами клітинної оболонки за дії іонів металів, що виявляється у формуванні зі зміною концентрації і тривалості дії іонів металів подвійної концентричної мембрани [2, 8]. Крім того, у клітинах *Ch. vulgaris* при культивуванні з іонами металів виявлені істотні морфологічні зміни, які в основному стосуються потовщення мембран, величини клітин та стану цитоплазми, які спостерігаються вже на першу добу

дії Zn^{2+} та Pb^{2+} . Етап повторної активації процесу накопичення, що має місце за дії Mn^{2+} (при 0,1 і 0,5 мг/дм³ — від 48 до 72 год; при 0,2 мг/дм³ — від 48 до 168 год), Zn^{2+} (при 1,0 і 2,0 мг/дм³ — від 3 до 168 год; при 5,0 мг/дм³ — від 1 до 72 год), Cu^{2+} (при 0,001, 0,002 і 0,005 мг/дм³ — від 24 до 72 год), Pb^{2+} (при 0,1 мг/дм³ — від 24 до 72 год; при 0,2 мг/дм³ — від 3 до 168 год; при 0,5 мг/дм³ — від 12 до 48 год), ймовірно, характеризується руйнуванням вторинної концентричної мембрани [2].

Процес мембранних перебудов за дії іонів металів також узгоджується з порушенням функціонування мембранних АТФази [1], особливо Na^+/K^+ -АТФази — ферменту, який відіграє домінуючу роль в осмо- та іонорегуляції клітин [12]. Так, Zn^{2+} практично не впливають на мембранні АТФази, за винятком високих концентрацій (5,0 мг/дм³), бо мають високу проникність, рухливість в клітині та комплексоутворюючу здатність [13]. Pb^{2+} інгібують АТФазну активність [1], бо характеризуються високою спорідненістю до білків і міцним утримуванням ними цього металу в складі металгтіонеїноподібних комплексів [13]. Щодо Cu^{2+} , то певна їх кількість може зв'язуватися з клітинними мембранами, а інша утворює комплекси з низькомолекулярними органічними речовинами і білками до насичення їх сайтів зв'язування [14]. Найвищу спорідненість до білків серед досліджених концентрацій іонів металів мають Cu^{2+} , а найнижчу — Zn^{2+} . Mn^{2+} витісняють Ca^{2+} з клітинних оболонок [15], у зв'язку з чим їх накопичення лімітується тривалістю антипорту.

Розраховані кінетичні показники узгоджуються з виявленою закономірністю поглинання металів. Зростання V_{max} накопичення Mn^{2+} (0,25–0,5; 12–24; 48–72 год), Zn^{2+} (0,083–0,5; 0,75–1; 3–6; 24–168 год), Cu^{2+} (0,083–0,75; 3–12 год), Pb^{2+} (3–6 год) свідчить про те, що іони металів зв'язуються з молекулами клітинних стінок водоростей та молекулами-переносниками мембран за неконкурентним типом [11]. Поглинання іонів також характеризується зменшенням V_{max} : Mn^{2+} (0,083–0,25; 24–48; 72–168 год), Zn^{2+} (0,5–0,75; 1–3; 6–24 год), Cu^{2+} (0,75–3; 12–24 год), Pb^{2+} (1–3 год), що свідчить про конкурентне інгібування.

Енергія активації зв'язування Mn^{2+} (0,25–0,5; 24–72 год), Zn^{2+} (0,5–3; 12–24 год), Cu^{2+} (0,5–0,75; 1–3; 6–24 год), Pb^{2+} (1–3 год) поверхневою оболонкою водоростей та проникнення через мембрану вказує на те, що процес накопичення металів у вказані проміжки часу є енергозалежним.

Отже, процес поглинання іонів досліджених металів відбувається за змішаним механізмом та визначається спорідненістю металзв'язуючих компонентів мембран, формуванням вторинної концентричної мембрани і її опірністю до металів, тривалістю її структурно-функціональної активності, після втрати якої і насичення сайтів зв'язування іонів металів цитоплазматичними компонентами процес накопичення стає пасивним і неконтрольованим.

Таким чином, накопичення іонів Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} та Pb^{2+} клітинами одноклітинної зеленої водорості *Ch. vulgaris* Beijer. є концентраційно- і часозалежним процесом, який носить флуктуаційний характер для всіх досліджених концентрацій металів. Можна виділити чотири його етапи: захисна самоізоляція клітин як результат первинної стрес-реакції; активне накопичення іонів внаслідок зниження опірності і руйнування клітинної оболонки мембрани; пригнічення накопичення, пов'язане з формуванням вторинної концентричної мембрани [8]; неконтрольоване накопичення, що супроводжується руйнуванням вторинної мембрани. Кінетичні параметри накопичення (K_M , V_{max} , E_a) свідчать про те, що процес поглинання Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} і Pb^{2+} відбувається за змішаним типом інгібування та визначається спорідненістю до іонів металзв'язуючих компонентів мембран і цитоплазми.

1. Боднар О. І. Адаптивні властивості водоростей за дії іонів металів: Автореф. дис. . . . канд. біол. наук. Спец. 03.00.17 "Гідробиологія". – Київ, 2008. – 22 с.
2. Костюк К. В. Структурно-функціональні реакції клітин водних рослин на дію токсикантів: Автореф. дис. . . . канд. біол. наук. Спец. 03.00.17 "Гідробиологія". – Київ, 2011. – 25 с.
3. Jain S. K., Vasudevan P., Jha N. K. Taking off some heavy metals from the pollution water helping of water plant: experiences with *Azolla* // Biol. Wastes. – 1989. – **28**, No 2. – P. 115–126.
4. Whinston A. I., McAuley P. J., Smith V. J. Removal of metals from waste water by marine microalgae // J. Exp. Bot. – 1995. – **46**, No 1. – P. 1–3.
5. Грубинко В. В., Горда А. І., Боднар О. І., Клоченко П. Д. Метаболізм водоростей за дії іонів металів водного середовища (огляд) // Гидробиол. журн. – 2011. – **47**, № 4. – С. 80–95.
6. Антонов В. Ф. Мембранний транспорт // Сорос. образоват. журн. – 1997. – № 6. – С. 6–14.
7. Грубинко В. В. Особенности адаптации одноклеточных пресноводных водорослей к тяжелым металлам // Актуальные проблемы современной альгологии: Тез. докл. IV Междунар. конф., 23–25 мая 2012 г. – Киев, 2012. – С. 83–85.
8. Костюк К. В., Грубинко В. В. Изменение состава клеточных мембран водных растений при воздействии токсических веществ // Гидробиол. журн. – 2012. – **48**, № 2. – С. 77–96.
9. Хоменчук В. О., Курант В. З., Коновець І. М., Арсан В. О., Грубинко В. В. Вплив деяких факторів водного середовища на накопичення важких металів в організмі коропа // Доп. НАН України. – 2000. – № 5. – С. 97–100.
10. Методы физиолого-биохимического исследования водорослей в гидробиологической практике / Под ред. А. В. Топачевского. – Киев: Наук. думка, 1975. – 247 с.
11. Варфоломеев С. Д., Гуревич К. Г. Биокинетика: практический курс. – Москва: ФАИР – ПРЕСС, 1999. – 720 с.
12. Lionetto M. G., Giordano M. E., Vilella S., Schettino T. Inhibition of eel enzymatic activities by cadmium // Aquat. Toxicol. – 2000. – **48**, No 4. – P. 561–571.
13. Дмитриева А. Г., Кожанова О. Н., Дронина Н. Л. Физиология растительных организмов и роль металлов. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2002. – 160 с.
14. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – Москва: Мир, 1989. – 439 с.
15. Золотухина Е. Ю., Гавриленко Е. Е. Связывание меди, кадмия, железа, цинка и марганца в белках водных макрофитов // Физиол. растений. – 1990. – № 4. – С. 651–658.

Тернопільський національний педагогічний
університет ім. Володимира Гнатюка

Надійшло до редакції 22.11.2012

А. И. Луцив, В. В. Грубинко

Особенности поглощения Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} клетками *Chlorella vulgaris* Beijer.

*Исследовано поглощение Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} клетками *Chlorella vulgaris* Beijer. Установлено, что накопление ионов металлов является флуктуационным. Выделено четыре его этапа: защитная самоизоляция клеток как результат первичной стресс-реакции; активное накопление (снижение сопротивляемости и разрушение внешней мембраны); контроль накопления в связи с образованием вторичной концентрической мембраны; неконтролируемое накопление в результате разрушения вторичной концентрической мембраны. Кинетические показатели накопления Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} свидетельствуют о том, что процесс поглощения ионов происходит по смешанному типу ингибирования и определяется сродством к ионам мембранных металлсвязывающих белков, а после насыщения их сайтов связывания процесс становится неконтролируемым.*

A. I. Lutsiv, V. V. Grubinko

Characteristics of the absorption of Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+} by cells of *Chlorella vulgaris* Beijer.

*The absorption characteristics of Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+} by unicellular green algae *Chlorella vulgaris* Beijer are investigated. The accumulation of metal ions varies. There are 4 stages: the stage of protective isolation of cells as a result of the primary stress response, stage of the active accumulation (decrease in resistance and destruction of the outer membrane), stage of inhibition of the accumulation (formation of the secondary concentric membrane), and stage of uncontrolled accumulation phase (destruction of the secondary concentric membrane). Kinetic parameters of accumulation show that the process of absorption of ions Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+} occurs by the mixed type of inhibition and is determined by the affinity of metal-binding proteins to ions. After the saturation of their binding sites, the process becomes uncontrolled.*



УДК 57.023 581.1

С. В. Ісаєнков, Ф. Й. М. Маатхаус

Функціональна експресія генів вакуолярних калієвих каналів родини ТРК арабідопсису в мутантній лінії *Escherichia coli* LB2003

(Представлено академіком НАН України Я. Б. Блюмом)

Геном Arabidopsis thaliana кодує п'ять різних ізоформ AtTPK (ТРК, Two-pore potassium channels) – AtTPK1, 2, 3, 4, 5. Детально вивчено функціональні характеристики лише AtTPK1 та AtTPK4. Для того щоб оцінити функціональність інших каналів, чотири ізоформи AtTPK – AtTPK1, 2, 3, 5, були клоновані та експресовані в мутантній лінії E. coli LB2003. Через дефекти в системі транспорту K⁺ лінія LB2003 не здатна поглинати екзогенний K⁺. Характер експресії генів каналів у бактеріальних клітинах проаналізовано за допомогою полімеразної ланцюгової реакції зі зворотною транскрипцією. При трансформації цієї мутантної лінії векторами, що експресують AtTPK1, AtTPK2 чи AtTPK5, відбувається відновлення росту LB2003 на поживному середовищі з низьким вмістом K⁺, що свідчить про здатність цих каналів утворювати функціональні системи транспорту K⁺ в бактеріальних клітинах.

Рослинні вакуолі є важливими та мультифункціональними органелами рослинної клітини. Вони можуть займати до 90 % об'єму клітини та беруть активну участь у різноманітних клітинних процесах. Рослинні вакуолі є головним джерелом клітинного тургору та резервуаром для зберігання і накопичення поживних речовин. Вакуолі рослинних клітин відповідають за підтримку гомеостазу різноманітних сполук у цитозолі, а саме мінеральних сполук, цукрів, органічних кислот та вторинних метаболітів. Вакуолі рослин є головним депо іонів Ca²⁺, тому вони є важливими для сигнальних процесів клітини.

Тонопласт рослинних вакуоль містить різноманітні транспортні протеїни, що відповідають за транспорт мінеральних сполук. Калієві канали вакуоль були ідентифіковані завдяки електрофізіологічним дослідженням калієвих токів клітин проростків та отримали назву двопорових калієвих каналів (ТРК, Two-pore potassium channels). Нещодавно було показано, що вакуолярні канали родини ТРК розповсюджені й у клітинах проростків та інших типах клітин рослин [1–4]. “Класичний” ТРК-канал має чотири трансмембранних домени, дві по-

© С. В. Ісаєнков, Ф. Й. М. Маатхаус, 2013

ри із характерною комбінацією амінокислот — GYGD, що відповідає за селективність цих пор для іонів K^+ . Крім того, більшість ТРК-каналів мають EF-мотиви в С-термінальному кінці та 14–3–3 мотив у N-термінальному кінці. Припускається, що для свого успішного функціонування ТРК-канали утворюють функціональні димери [4, 5]. Було показано, що субодиниці AtTRK1 з арабідопсису та NtTRK1 тютюну утворюють функціональні гомодимери за умови експресії останніх у гомологічних та гетерологічних системах [6]. За даними електрофізіології, AtTRK1 та NtTRK1 проводять іони K^+ через тонопласт вакуолю. Крім AtTRK1, геном арабідопсису містить ще чотири гена, що кодують інші ізоформи ТРК-каналів — AtTRK2, 3, 4, 5 [1–3]. На відміну від своїх родичів, AtTRK4 локалізований на плазматичній мембрані. AtTRK4 є спеціалізованим каналом клітин пилоквих трубок і був досить детально охарактеризований. Робота AtTRK1 важлива для закриття продихів, проростання насіння та осмотичного стресу. Ізоформи AtTRK2, AtTRK3, AtTRK5 також мають вакуолярну локалізацію. Рівень експресії генів, що кодують AtTRK2, 3, 4, 5, набагато нижчий порівняно з “класичним” AtTRK1 [3]. Ці AtTRK2, 3, 4, 5-канали також мають тканинну специфічність. Наприклад експресія *AtTRK3* спостерігається в кінцівках коренів та пилку, а *AtTRK5* експресується в клітинах судин та статевих органів [4]. На відміну від AtTRK1, функції цих каналів залишаються майже не з’ясованими.

Експресія *AtTRK1* та його ортологів у клітинах рослин дозволяє чітко встановити події транспорту іонів калію через тонопласт за допомогою цих каналів. На відміну від *AtTRK1*, експресія в клітинах рослин інших ТРК-ізоформ із арабідопсису, а саме *AtTRK2, 3, 4, 5* не призводила до помітного збільшення транспорту іонів калію через тонопласт [4]. Для того щоб зрозуміти, чи можуть AtTRK2, 3, 4, 5 утворювати активні та функціональні канали, ми спробували експресувати гени цих протеїнів у мутантній лінії *Escherichia coli* LBA2003. У LBA2003 не функціонують системи поглинання K^+ , а саме транспортери родини Trk та Kdp [7]. Було показано, що експресія *NtTRK1* із тютюну в LBA2003 може відновлювати поглинання K^+ цим мутантом, тому ми використовували подібну стратегію досліджень для того, щоб з’ясувати, чи можуть AtTRK2, 3, 4, 5 відновлювати поглинання K^+ та ріст даного штаму бактерії на середовищі з низьким вмістом цього іона [8]. Отримані результати свідчать про те, що, крім *AtTRK1*, експресія *AtTRK2* та *AtTRK5* у LBA2003 сприяла відновленню росту мутанта *E. coli* на середовищі з низькою концентрацією іонів K^+ .

Матеріали та методи. Штам *E. coli* LB2003 ($\Delta trkA$ *kup1* (*trkD1*) $\Delta kdpABC5$ *rpsL metE thi rha gal*) [7] був люб’язно наданий Е. Баккером із Університету Оснабрюка, Німеччина.

Загальну РНК із проростків та пилку арабідопсису виділяли за допомогою TRIzol-реагенту (“Invitrogen”, США.). За допомогою системи SuperScript III First-Strand Synthesis System for RT-PCR (“Invitrogen”) відповідно до протоколу було синтезовано кДНК. Для отримання кДНК клонів повної довжини для *AtTRK1, AtTRK2, AtTRK3* та *AtTRK5* використовували такі пари праймерів:

- 1) AtTRK1BamHI_for GCGGATCCTGATGTTCGAGTGATGCAGCTCG,
AtTRK1SmaI_rev GCCCCGGGCCTTTGAATCTGAGACGTGG;
- 2) AtTRK2BamHI_for GCGGATCCTGATGGCTAACGACGGTAACGG,
AtTRK2SmaI_rev GCCCCGGGAATAGAAGTTGCAGTGGGTA;
- 3) AtTRK3BamHI_for GCGGATCCTGATGGCCAACGAAGGAAGTGA,
AtTRK3KpnI_rev GCGGTACCGCATCGCCACTGCCACCTTC;
- 4) AtTRK5SacI_for GCGAGCTCGCATGGAACCACTCATCAGCCC,
AtTRK5Pst1_rev GCCTGCAGGCCAAAGGATCCCCCAAAGATCAGG.

Полімеразну ланцюгову реакцію (ПЛР) проводили, використовуючи 20 нг кДНК, у 50 мкл реакційної суміші, що містила 1x Phusion HF PCR buffer, 200 мкМ dNTP суміші, 3% DMSO та 1 мкл Phusion polymerase (“Finnzymes”, Фінляндія). ПЛР-програма мала такі параметри: 95 °С 30 с; 36 циклів: 95 °С 10 с, 72 °С 30 с; 72 °С 10 хв. Ампліфіковані за допомогою ПЛР *AtTPK*-клони повної довжини були клоновані у вектор для експресії рQE-32 (“Qiagen”, Великобританія) шляхом рестрикції відповідними ферментами кожного окремого клону *AtTPK* та лігування Т4-ДНК лігазою (NEB, Великобританія). кДНК *AtTPK1* та *AtTPK2* були клоновані в рQE-32 вектор за допомогою *BamHI* та *SmaI* (NEB), *AtTPK3* — за допомогою *BamHI* та *KpnI* (NEB), *AtTPK5* — за допомогою *SacI* та *KpnI* (NEB).

Штам *E. coli* LB2003 трансформували вектором рQE32 чи рQE32-*AtTPK1*, 2, 3, 4, 5-конструкціями. Бактерію вирощували 16 год на поживному середовищі з високою концентрацією K^+ (KLM). Середовище KLM мало такий вміст: 0,5% екстракт дріжджів, 1% триптон, 150 мМ KCl та ампіцилін 100 мг/л. Із кожної 16-годинної культури відбирали 100 мкл та розбавляли в 5 мл свіжого KLM середовища. Стартову культуру в 5 мл KLM вирощували до досягнення нею оптичної густини 0,5 (OD600). Експресію генів ТРК-каналів арабідопсису індукували додаванням 1 мМ ізопропіл- β -D-1-тіоґалактопіранозиду (ІПТГ) (“Sigma”). Через 2 год після додавання ІПТГ вимірювали оптичну густину культури (OD600). Усі ІПТГ-культури розбавляли (нормалізували) до досягнення оптичної густини 0,5. Після цього з бактеріальних культур відбирали 10 мкл та робили розбавлення 10^2 , 10^3 . Оригінальний сток (OD600 = 0,5) та його розбавлення 10^2 , 10^3 розкапували по 5 мкл на тверде середовище з низьким вмістом K^+ , а саме 0,1 мМ KCl. Крім KCl тверде середовище містило: 0,5% екстракт дріжджів, 1% триптон, 1% агарозу, ампіцилін 100 мг/л, 1мМ ІПТГ. Експерименти з розкапуванням рідкої культури *E. coli* LB2003 в трьох різних розбавленнях на тверде середовище (Drop assay) повторювали три рази.

Загальну РНК бактерій виділяли з осаджених зразків бактеріальних трансформантів, що були оброблені ІПТГ. РНК виділяли за допомогою NucleoSpin RNA II kit (“Macherey-Nagel”, Німеччина) та відповідно до рекомендованого виробником протоколу. кДНК із загальної бактеріальної РНК синтезували за допомогою системи SuperScript III First-Strand Synthesis System for RT-PCR (“Invitrogen”) згідно з протоколом виробника. Синтезовану кДНК використовували для ПЛР ампліфікації *AtTPK1*, 2, 3, 5 клонів за допомогою відповідних праймерів, що вже були описані раніше.

Результати та обговорення. Мутантний штам *E. coli* LB2003 не може рости на середовищі з вмістом K^+ меншим ніж 0,1 мМ, тому що цей штам втратив транспортери поглинання K^+ високої та середньої афінності Trk (TrkG та TrkH), Kup (TrkD) та Kdp [7]. При трансформації LB2003 “пустим” рQE-32 вектором (EV) цей мутантний штам бактерії має значно повільніший ріст порівняно із диким типом бактерії (WT), що була трансформована рQE-32 без вставки (WT + EV) (рис. 1). Для того щоб перевірити можливість елімінації чи мінімізації дефекту поглинання K^+ в мутантній лінії *E. coli* за допомогою експресії генів калієвих каналів рослин, LB2003 було трансформовано різними генами родини ТРК з арабідопсису. Для підтвердження трансформації та експресії генів *AtTPK1*, 2, 3, 5 в LB2003 проведено ЗТ-ПЛР (ПЛР зі зворотною транскрипцією). З цією метою з індукованих ІПТГ LB2003 трансформантів було виділено загальну РНК. Синтезовану із цих зразків загальну кДНК використовували для ампліфікації клонів *AtTPK* із повною довжиною (рис. 2). Використання ЗТ-ПЛР дало можливість встановити функціональність отриманих конструкцій. Всі лінії трансформованих клітин LB2003 при індукції ІПТГ показували експресію відповідних генів родини ТРК із арабідопсису. Для перевірки ефективності комплементації LB2003

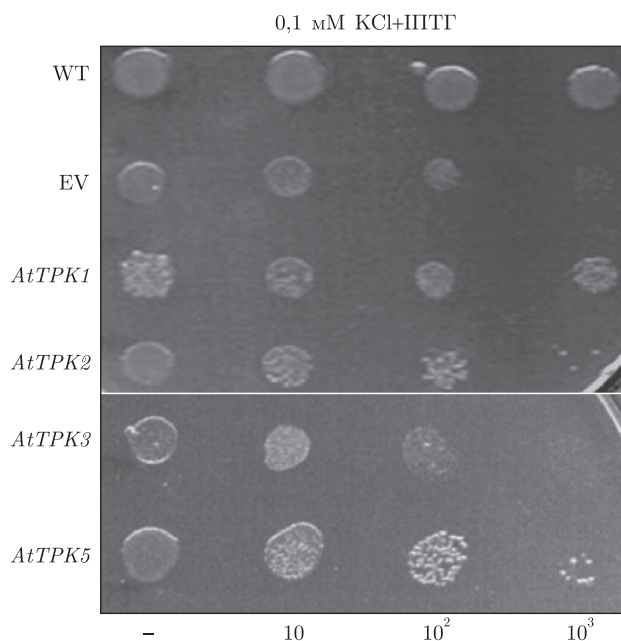


Рис. 1. Комплементация клітин *E. coli* штаму LB2003 за допомогою калієвих каналів родини ТРК із арабідопсису

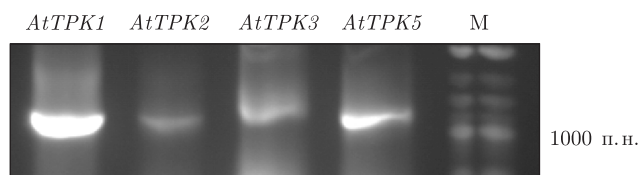


Рис. 2. Результати ЗТ-ПІР експресії *AtTPK1*, *2*, *3*, *5* в трансформантах LB2003

різними калієвими каналами з арабідопсису рідкі культури трансформантів розкапували на тверде середовище з 0,1 mM KCl та ПТГ у декількох розбавленнях (див. рис. 1). Аналіз динаміки росту різних ТРК-трансформантів LB2003 вказує на те, що експресія *TPK* генів із арабідопсису в бактеріальному мутанті може сприяти відновленню параметрів росту культури майже до рівня дикого типу (див. рис. 1). Хоча аналіз ЗТ-ПІР показує експресію *AtTPK3* у LB2003, робота цього каналу в бактеріальному мутанті істотно не впливала на покращення та відновлення характеристик росту бактерії на середовищі з мінімальним вмістом калію. Проте робота інших калієвих каналів, а саме: *AtTPK1*, *2* та *5*, привела до відновлення швидкості росту бактеріальної культури до показників дикого типу.

Таким чином, показано ефективність підходу комплементції бактеріальних мутантів генами рослин для встановлення деяких функціональних характеристик білків, що досліджуються. Одержані результати свідчать про те, що, крім *AtTPK1*, *AtTPK2* та *AtTPK5*, вірогідно, також можуть формувати функціональні системи транспорту калію в бактеріях.

1. Dunkel M., Latz A., Schumacher K. et al. Targeting of Vacuolar Membrane Localized Members of the TPK Channel Family // Mol. Plant. – 2008. – 1. – P. 938–949.
2. Gobert A., Isayenkov S., Voelker C. et al. The two-pore channel TPK1 gene encodes the vacuolar K⁺ conductance and plays a role in K⁺ homeostasis // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2007. – 104. – P. 10726–10731.

3. Voelker C., Schmidt D., Mueller-Roeber B., Czempinski K. Members of the Arabidopsis AtTPK/KCO family form homomeric vacuolar channels in planta // Plant J. – 2006. – **48**. – P. 296–306.
4. Bihler H., Eing C., Hebeisen S. et al. TPK1 is a vacuolar ion channel different from the slow-vacuolar cation channel // Plant Physiol. – 2005. – **139**. – P. 417–424.
5. Latz A., Becker D., Hekman M. et al. TPK1, a Ca(2+)-regulated Arabidopsis vacuole two-pore K(+) channel is activated by 14–3–3 proteins // Plant J. – 2007. – **52**. – P. 449–459.
6. Hamamoto S., Marui J., Matsuoka K. et al. Characterization of a Tobacco TPK-type K⁺ Channel as a Novel Tonoplast K⁺ Channel Using Yeast Tonoplasts // J. Biol. Chem. – 2008. – **283**. – P. 1911–1920.
7. Schlösser A., Meldorf M., Stumpe S. et al. TrkH and its homolog, TrkG, determine the specificity and kinetics of cation transport by the Trk system of *Escherichia coli* // J. Bacteriol. – 1995. – **177**. – P. 1908–1910.
8. Uozumi N., Nakamura T., Schroeder J. I., Muto S. Determination of transmembrane topology of an inward-rectifying potassium channel from Arabidopsis thaliana based on functional expression in *Escherichia coli* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1998. – **95**. – P. 9773–9778.

ДУ “Інститут харчової біотехнології та геноміки” НАН України, Київ
Університет м. Йорк, Великобританія

Надійшло до редакції 15.03.2013

С. В. Исаенков, Ф. Й. М. Маатхаус

Функциональная экспрессия генов вакуолярных калиевых каналов семейства ТРК арабидопсиса в мутантной линии *Escherichia coli* LBA2003

Геном *Arabidopsis thaliana* кодирует пять различных изоформ AtTPK (ТРК, Two-pore potassium channels) — AtTPK1, 2, 3, 4, 5. Детально изучены функциональные характеристики только AtTPK1 и AtTPK4. Для того чтобы оценить функциональность других каналов, четыре изоформы AtTPK — AtTPK1, 2, 3, 5, были клонированы и экспрессированы в мутантной линии *E. coli* LB2003. Из-за дефектов в системе транспорта K⁺ линия LB2003 не может поглощать экзогенный K⁺. Характер экспрессии генов каналов в бактериальных клетках проанализирован с помощью полимеразной цепной реакции с обратной транскрипцией. При трансформации этой мутантной линии векторами, экспрессирующими AtTPK1, AtTPK2 или AtTPK5, происходит восстановление скорости роста LB2003 на питательной среде с низким содержанием K⁺, что свидетельствует о способности этих каналов формировать функциональные системы транспорта K⁺ в бактериальных клетках.

S. V. Isayenkov, F. J. M. Maathuis

The functional expression of Arabidopsis two-pore Potassium channels genes in *Escherichia coli* mutant — LBA2003

The *Arabidopsis thaliana* genome encodes 5 different AtTPK isoforms — AtTPK1, 2, 3, 4, 5. The functional properties of only AtTPK1 and AtTPK4 were studied in detail. We have used a complementation of K⁺ uptake deficient *Escherichia coli* mutant LB2003 to analyze the functional properties of Arabidopsis thaliana TPK family members (AtTPK1, 2, 3, 5). The expression of AtTPK-genes in bacteria is analyzed by RT-PCR. Our results show that AtTPK1, AtTPK2, or AtTPK5 are restoring the LB2003 growth on low K⁺ media. Our data suggest that these channels can form functional K⁺ transport systems in *E. coli*.

Н. О. Коваленко, Т. О. Палладіна

Експресія генів H^+ -АТФази плазматичних мембран клітин коренів кукурудзи за умов сольового стресу та дії біоактивних препаратів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України С. О. Костериним)

Досліджено вплив біоактивних препаратів метіур та івін на експресію генів H^+ -АТФази плазматичних мембран у клітинах коренів проростків кукурудзи, експонованих у присутності 0,1 М NaCl. Показано, що сольова експозиція проростків протягом доби викликала короткочасне посилення експресії генів H^+ -АТФази. За відсутності сольової експозиції обидва препарати призводили до підвищення експресії її генів, яка з часом знижувалась. За умов однодобової сольової експозиції проростків, вироцених з обробленого препаратами насіння, експресія генів цього ензиму послаблювалася, тоді як при її подовженні до 10 діб – посилювалася у варіанті з метіуром. Таким чином, показаний нами раніше позитивний вплив цих препаратів, зокрема метіуру, на функціонування H^+ -АТФази за умов сольового стресу не пов'язаний з посиленням експресії її генів, а здійснюється, очевидно, на молекулярному рівні.

Засоленість ґрунтів є для рослин найсильнішим стресовим фактором, що обмежує їх видову різноманітність та перешкоджає агровиробництву у багатьох регіонах світу. Утворення стану сольового стресу полягає в порушенні осмотичного та іонного гомеостазу і супроводжується виникненням вторинного окиснювального стресу. Проте важкість його дії визначається присутністю натрію, який є головним катіоном солей, що засолюють ґрунти. Натрій є токсичним елементом для рослинних організмів, який порушує перебіг метаболізму в клітинах, і тому вони видаляють його з цитоплазми назовні та до вакуолярного простору. Цей процес здійснюється за допомогою вторинно-активних Na^+/H^+ -антипортерів, які функціонують у плазматичних і вакуолярних мембранах за рахунок енергії електрохімічних потенціалів, створених на них первинно-активними H^+ -насосами [1].

Механізм роботи електрогенного H^+ -насоса в плазматичній мембрані репрезентовано H^+ -АТФазою Е-Р типу, тоді як у плазматичній мембрані тваринних клітин функціонує Na^+ -насос, репрезентований Na^+/K^+ -АТФазою того ж типу, що саме зумовлює докорінну різницю у ставленні цих організмів до натрію. Білок H^+ -АТФази плазматичної мембрани кодується мультигенною родиною, яка в кукурудзи складається з чотирьох генів [2]. Активність цієї H^+ -АТФази значно посилюється за дії стресових факторів, зокрема умов засолення, що визначає її важливість для формування солестійкості рослин [3–5]. Регуляція активності цього ферменту відбувається на генетичному рівні, де важливу роль відіграють міРНК як ключові регулятори експресії генів на постраскрипційному рівні [6], а також на молекулярному рівні, зокрема за допомогою регуляторних білків 14–3–3, які фосфорилюють аутоінгібіторний домен H^+ -АТФази, посилюючи її транспортувальну активність [7].

Раніше нашою групою було досліджено здатність певних біоактивних препаратів посилювати функціонування H^+ -насосів та Na^+/H^+ -антипортерів у мембранах клітин коренів

проростків кукурудзи за умов засолення з метою їх використання як альтернативи посиленню солестійкості рослин методами генної інженерії. Порівняння солепротекторної дії препаратів метіур (6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідин) та івін (N-оксид-2,6-диметилпіридин) показало перевагу першого з них [8]. Також вищою є ефективність метіуру щодо посилення функціонування H^+ -насосів та Na^+/H^+ -антипортерів у плазматичних та вакуолярних мембранах клітин коренів [5, 9]. У зв'язку з цим постала необхідність визначити, як зазначені препарати впливають на роботу даних систем — шляхом посилення експресії їх генів чи молекулярних змін білків.

Метою дослідження стало з'ясування впливу препаратів метіур та івін на експресію генів H^+ -АТФази плазматичних мембран у клітинах коренів проростків кукурудзи за умов стресу, викликаного експозицією в присутності NaCl.

Експерименти виконували на проростках кукурудзи (гібрид “Остер”), які вирощували у водній культурі на середовищі Хогленда. Насіння протягом доби замочували в 10^{-7} М розчинах метіуру та івіну. Проростки в тижневому віці переносили на свіже середовище, яке містило 0,1 М NaCl, що є критичною концентрацією для рослин кукурудзи, й експонували протягом 1 та 10 діб. Експресію генів H^+ -АТФази оцінювали на підставі накопичення її транскриптів, рівень яких визначали методом ЗТ-ПЛР (полімеразна ланцюгова реакція зі зворотною транскрипцією) з використанням специфічних праймерів до ділянки ДНК, гомологічної для всіх ізоформ.

Ізолювання загальної РНК проводили шляхом фенол-хлороформної екстракції з реагентом TRIzol. Кількісний аналіз РНК здійснювали спектрофотометричним методом, а якісний — шляхом електрофорезу в 1% агарозному гелі за денатуруючих умов [10].

Зворотну транскрипцію (синтез кДНК на РНК матриці) та ампліфікацію проводили на ампліфікаторі “Терцик” з набором реактивів і за протоколом від “Fermentas” (Литва). Продукт ЗТ-ПЛР розділяли у 1,5% агарозному гелі в присутності бромистого етидію, візуалізували в ультрафіолетовому світлі та фотографували за допомогою системи Bio-Vision. Для оцінки кількості продуктів ампліфікації використовували програму Gel analyzer. Внутрішній контроль перебігу реакції здійснювали шляхом визначення транскрипції гена альфа тубуліну кукурудзи на тих самих зразках кДНК.

Усі дослідження виконували в трьох біологічних повтореннях, достовірність отриманих результатів перевіряли за критерієм Стьюдента.

Проведені нами дослідження виявили, що експресія генів H^+ -АТФази в коренях контрольних проростків з віком істотно не змінювалась, тоді як 1-добова сольова експозиція викликала її посилення на 23%, яке зникало при подовженні терміну до 10 діб (рис. 1, табл. 1).

Таблиця 1. Інтенсивність свічення (ум. од.) продуктів ампліфікації транскриптів АТФази за дії біоактивних препаратів та експозиції на 0,1 М NaCl проростків кукурудзи, $M \pm m$; $n = 3$

Варіант дослідження	Контроль	Метіур	Івін	0,1 М NaCl	Метіур + 0,1 М NaCl	Івін + 0,1 М NaCl
8-добові проростки,						
1-добова сольова експозиція	736 ± 20	949 ± 70*	1075 ± 50*	911 ± 52*	794 ± 19#	878 ± 24*
17-добові проростки,						
10-добова сольова експозиція	659 ± 10	778 ± 43*	775 ± 69	601 ± 27	772 ± 46##	663 ± 37

Примітка. $p \leq 0,05$, * — вірогідно відносно контролю, # — вірогідно відносно 0,1 М NaCl.

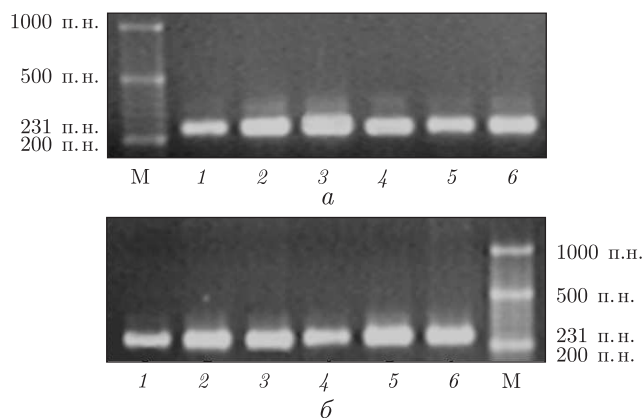


Рис. 1. Електрофореграма ЗТ-ПЛР аналізу експресії генів H^+ -АТФази в клітинах коренів проростків кукурудзи за умов сольового стресу та дії біоактивних препаратів: *a* — 8-добові проростки, 1-добова сольова експозиція; *б* — 17-добові проростки, 10-добова сольова експозиція.

М — маркер молекулярної маси ДНК; 1 — контроль; 2 — обробка препаратом метіур; 3 — обробка препаратом івін; 4 — 0,1 М NaCl у середовищі; 5 — обробка препаратом метіур + 0,1 М NaCl; 6 — обробка препаратом івін + 0,1 М NaCl

Обидва препарати посилювали накопичення транскриптів у коренях 8-добових проростків, причому вплив івіну (46%) виявився сильнішим, ніж метіуру (29%) (див. рис. 1, *a*, табл. 1). Ці результати схожі з даними порівняння впливу зазначених препаратів на загальну експресію генів у зародковій осі квасолі [11]. Зі збільшенням віку проростків до 17 діб ефект препаратів послаблювався, причому рівень транскриптів у варіанті з метіуром залишався дещо вищим, ніж у контролі (див. рис. 1, *б*, табл. 1).

У разі 1-добової сольової експозиції проростків стимулюючий ефект препаратів на експресію генів H^+ -АТФази зменшувався, причому кількість транскриптів у варіанті з івіном була на рівні сольового контролю, а у варіанті з метіуром виявилась навіть нижчою за нього (див. рис. 1, *a*, табл. 1). Проте при подовженні терміну сольової експозиції до 10 діб у варіанті з метіуром вміст транскриптів збільшився на 28%, тоді як у варіанті з івіном змін не спостерігалося (див. рис. 1, *б*, табл. 1).

Одержані результати свідчать про те, що стимулюючий вплив зазначених препаратів, особливо Івіну, на експресію генів H^+ -АТФази сильніше виявляється за відсутності сольового стресу на ранніх стадіях розвитку організмів. Короткочасна дія стресового фактора, яким є присутність NaCl, призводила до нетривалого посилення експресії генів H^+ -АТФази, яке зникало при подовженні терміну сольової експозиції. Застосування досліджених препаратів, особливо метіуру, за умов короткотривалого сольового стресу викликало послаблення експресії генів зазначеної H^+ -АТФази, яке негативно корелювало з підвищенням транспортальної активності цього ензиму, що було показано раніше [5]. Таким чином, позитивний вплив метіуру на функціонування H^+ -АТФази плазматичної мембрани за умов сольового стресу, що виявляється у вигляді посилення її транспортальної активності, не пов'язаний із підвищенням експресії її генів. На нашу думку, він здійснюється переважно на молекулярному рівні за участю регуляторів активності її білка.

1. Gaxiola R. A., Palmgren M. G., Schumacher K. Plant proton pumps // FEBS Lett. — 2007. — **581**. — P. 2204-2214.

2. Santi S., Locci G., Monte R. et al. Induction of nitrate uptake in maize roots: expression of a putative high-affinity nitrate transporter and plasma membrane H⁺-ATPase isoforms // J. Exp. Bot. – 2003. – **54**. – P. 1851–1864.
3. Niu X., Narasimhan M., Salzman R. NaCl regulation of plasma membrane H⁺-ATPase gene expression in Glycophyte and Halophyte // Plant Physiology. – 1993. – **103**. – P. 713–718.
4. Klobus G., Janicka-Russak M. Modulation by cytosolic components of proton pump activities in plasma membrane and tonoplast from Cucumis sativus roots during salt stress // Physiol. Plant. – 2004. – **121**. – P. 84–92.
5. Рибченко Ж. І., Палладіна Т. О. Функціонування транспортних H⁺-АТФаз плазматичних і вакуолярних мембран у клітинах коренів кукурудзи в умовах сольового стресу та дії адаптогенних препаратів // Укр. біохім. журн. – 2011. – **83**, № 6. – С. 63–68.
6. Ding D., Zhang L., Wang H. et al. Differential expression of miRNAs in response to salt stress in maize roots // Ann Bot. – 2009. – 103(1). – P. 29–38.
7. Шанько А. В., Бабаков А. В. Белки 14–3–3 регулируют активность H⁺-насоса плазматических мембран корней ячменя *Hordeum disticum* при солевом стрессе // Физиология растений. – 2002. – **49**, № 6. – С. 847–853.
8. Палладіна Т. О., Рибченко Ж. І., Контурська О. О. Залежність адаптогенної дії препарату Метиур на рослини за умов сольового стресу від його молекулярної структури // Біотехнологія. – 2012. – **5**, № 1. – С. 115–119.
9. Рибченко Ж. І., Палладіна Т. О. Функціонування Na⁺-H⁺-антипортерів плазматичних і вакуолярних мембран у рослинних клітинах за умов засоленого середовища та вплив на них біологічно активних препаратів // Доп. НАН України. – 2013. – № 2. – С. 158–162.
10. Маниатис Т., Фрич Э., Сэмбрук Дж. Методы генетической инженерии. Молекулярное клонирование. – Москва: Мир, 1984. – 479 с.
11. Цыганкова В. А., Мусатенко Л. И., Галкина Л. А. и др. Особенности действия регуляторов роста на экспрессию генов в клетках зародышей семян в раннем постэмбриогенезе // Биотехнология. – 2008. – **1**, № 2. – С. 81–91.

Інститут ботаніки ім. М. Г. Холодного
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 13.12.2012

Н. О. Коваленко, Т. А. Палладіна

Экспрессия генов H⁺-АТФазы плазматических мембран клеток корней кукурузы в условиях солевого стресса и действия биоактивных препаратов

Исследовано влияние биоактивных препаратов метиур и ивин на экспрессию генов H⁺-АТФазы плазматических мембран в клетках корней проростков кукурузы, экспонированных в присутствии 0,1М NaCl. Показано, что солевая экспозиция проростков в течение суток вызывала кратковременное усиление экспрессии генов H⁺-АТФазы. При отсутствии солевой экспозиции оба препарата приводили к повышению экспрессии ее генов, которая со временем снижалась. При односуточной солевой экспозиции проростков, выросших из обработанных препаратами семян, экспрессия генов этого энзима ослаблялась, тогда как при ее продлении до 10 суток – усиливалась в варианте с метиуром. Таким образом, показанное нами ранее положительное влияние этих препаратов, в частности метиура, на функционирование H⁺-АТФазы в условиях солевого стресса не связано с усилением экспрессии ее генов, а осуществляется, вероятно, на молекулярном уровне.

N. O. Kovalenko, T. A. Palladina

Plasma membrane H⁺-ATPase gene expression in corn seedling root cells under salt stress conditions and the action of bioactive preparations

Effect of preparations Methyure and Ivine used by seed soaking on the gene expression of plasma membrane H⁺-ATPase in corn seedlings exposed on 0.1M NaCl has been studied. It is found that both preparations, especially Ivine, increase the gene expression of this enzymatic protein in roots of one week seedling without salinity, but their effect disappears with age. NaCl exposition weakened their positive effect which was retained in a some content at using Methyure only. The obtained results have evidenced that a positive effect of these preparations, especially Methyure, on the plasma membrane H⁺-ATPase transport activity is not connected with increasing the gene expression and can be realized on the molecular level.

Ю. І. Сенник, В. О. Хоменчук, В. З. Курант, В. В. Грубінко

Ліпідний склад ядер клітин зябер коропа (*Cyprinus carpio* L.) при дії підвищених концентрацій іонів цинку та кадмію

(Представлено академіком НАН України В. Д. Романенком)

Досліджено зміни фосфоліпідного складу ядер клітин зябер при експозиції 0,5 й 2 мг/дм³ Zn²⁺ та 0,005 й 0,02 мг/дм³ Cd²⁺. Вивчено нагромадження цих металів та встановлено активність ПОЛ при дії токсикантів. Встановлено, що зміни досліджуваних показників залежать не лише від кількості металу, а й від його фізико-хімічних характеристик. Розраховано “коефіцієнт токсичності металу”, що відображає характер впливу відповідної концентрації металу.

В організмах гідробіонтів еволюційно сформувалися засоби біохімічної адаптації до хімічних впливів різного типу і рівня. Одним із важливих механізмів адаптивної реакції на дію іонів металів є структурна перебудова ліпідного шару клітинних мембран [1]. Однак незважаючи на актуальність, вплив токсичних стрес-факторів на ліпідний обмін у водних організмів вивчено недостатньо, оскільки більшість досліджень впливу іонів металів на ліпідний обмін здійснено у вищих хребетних наземних тварин, як правило, ці дослідження стосувалися лише зовнішніх клітинних мембран, а не органел [2].

Мета роботи авторів даного повідомлення полягала у вивченні ліпідного складу мембран ядер клітин зябрового епітелію коропа при дії підвищених концентрацій іонів Zn²⁺ й Cd²⁺.

Матеріали та методи дослідження. Досліди проведено на коропах (*Cyprinus carpio* L.) дворічного віку масою 300–350 г. Риб утримували в лабораторних акваріумах об'ємом 200 л з відстояною водопровідною водою зі стандартними гідрохімічними показниками: вміст O₂ становив (7,5 ± 0,5) мг/дм³; CO₂ — (2,5 ± 0,3) мг/дм³; рН (7,8 ± 0,1).

Досліджували ліпідний склад ядерних мембран при дії іонів кадмію та цинку в концентраціях, що відповідали 0,5 й 2,0 рибогосподарським ГДК, відповідно 0,5 й 2 мг/дм³ для Zn²⁺ та 0,005 й 0,02 мг/дм³ для Cd²⁺ [3]. Необхідні концентрації іонів металів у воді створювали при внесенні солей ZnSO₄·5H₂O та CdCl₂·2,5H₂O кваліфікації “х. ч.”.

Риб під час аклімації не годували. Період аклімації у риб в токсичних умовах становив 14 діб, що є достатнім для формування адаптивної відповіді на дію стрес-фактора [4].

Виділення ядер із зябрових клітин здійснювали методом диференційного центрифугування в градієнті 0,22 М сахарози. Загальні ліпіди екстрагували хлороформно-метаноловою сумішшю в співвідношенні 2 : 1 методом Фолча [5]. Фосфоліпіди розділяли на фракції за методом висхідної одномірної мікротонкошарової хроматографії на пластинках “sorbfil”, рухомою фазою була суміш хлороформ — метанол — льодяна оцтова кислота — дистильована вода у співвідношенні 60 : 30 : 7 : 3. Кількість фосфоліпідів визначали методом Васьковського [6].

Для визначення вмісту цинку та кадмію виділені ядра клітин зябер спалювали в перегнаній нітратній кислоті у співвідношенні 1 : 5 (маса : об'єм). Вміст металів визначали на

атомно-адсорбційному спектрофотометрі С-115 у нг/мг білка. Концентрацію гідропероксидів ліпідів встановлювали методом Мирончика [7].

Усі отримані дані оброблено статистично з використанням *t*-критерію Стьюдента [8].

Результати та їх обговорення. Отримані результати свідчать про дозозалежність змін фосфоліпідного складу клітинних мембран ядер зябер коропа (табл. 1). При дії допорогової концентрації іонів цинку (0,5 мг/л) спостерігається достовірне зростання вмісту фосфатидилхоліну (ФХ) з одночасним зниженням кількості лізофосфатидилхоліну (ЛФХ), що є опосередкованим підтвердженням активації в мембранах ядер анаболічних процесів. Зниження вмісту фосфатидилетаноламіну (ФЕА) у 1,29 раза ($p < 0,05$), ймовірно, є результатом активації специфічних метилаз [9]. Достовірне зростання кількості іншого холінвмісного фосфоліпиду сприяє зниженню плинності біліпідного шару та зменшенню проникності мембрани для іонів металів [10].

Вплив Cd^{2+} у допороговій концентрації (0,005 мг/л) на ліпідний склад ядер зябер коропа носить амбівалентний характер. Поряд з активацією синтезу ФХ за участю фосфохолінци-тидилтрансферази [11] (оскільки вміст ФЕА практично не відрізняється від контрольних значень) відзначається достовірне зростання кількості ЛФХ, що свідчить про руйнування зовнішнього ліпідного шару мембрани, ймовірно, внаслідок активації іонами металу фосфоліпази (ФЛ) A_2 [12]. Нагромадження сфінгомієліну (СМ), можливо, викликано активацією кадмієм церамідхолінфосфотрансферази [13].

При експозиції іонів цинку (2 мг/л) та кадмію (0,02 мг/л) спостерігаються аналогічні зміни. Зростання вмісту ЛФХ та одночасне зниження ФХ вказує на активацію сублетальною концентрацією токсикантів каталітичної активності ФЛ A_2 [14]. Нагромадження ФЕА, можливо, викликане інгібуванням іонами металів N-метил-фосфатидилетаноламін трансферази [9]. Нагромадження іншого холінвмісного фосфоліпиду, вірогідно, дозволяє знизити надходження токсикантів у органелу.

Акумулявання металів та нагромадження гідропероксидів ліпідів у ядрах клітин епітелію зябер залежить не лише від кількості токсиканту в середовищі, а й від його хімічної активності (табл. 2).

За впливу допорогової концентрації іонів цинку відзначається достовірне зниження вмісту металу та гідропероксидів ліпідів у ядрах зябер коропа. При дії 2 ГДК токсикантів спостерігається достовірне нагромадження іонів Zn^{2+} й Cd^{2+} з одночасним зростанням первинних продуктів ПОЛ. Ці дані свідчать про те, що іони цинку та кадмію активують пероксидацію ліпідів.

Таблиця 1. Вміст фосфоліпідів окремих фракцій в ядрах зябер коропа при дії підвищених концентрацій іонів Zn^{2+} й Cd^{2+} , мг/г ($M \pm m$, $n = 5$)

Метал	Кількість токсиканту	СМ	ЛФХ	ФХ	ФЕА
Zn^{2+}	Контроль	0,23 ± 0,05	0,27 ± 0,05	3,92 ± 0,16	2,11 ± 0,14
	0,5 ГДК	0,38 ± 0,03*	0,22 ± 0,04*	5,99 ± 0,39*	1,63 ± 0,20*
	2 ГДК	0,34 ± 0,06*	0,39 ± 0,06*	2,43 ± 0,08*	2,36 ± 0,13*
Cd^{2+}	Контроль	0,55 ± 0,09	0,2 ± 0,04	5,55 ± 0,16	4,28 ± 0,21
	0,5 ГДК	1,06 ± 0,09*	0,32 ± 0,05*	8,86 ± 0,39*	4,41 ± 0,32
	2 ГДК	1,37 ± 0,16*	0,44 ± 0,08*	4,78 ± 0,26*	7,34 ± 0,19*

Примітка. Тут і в табл. 2: * — ступінь вірогідності різниці досліджуваних показників у риб дослідних груп порівняно до показників у риб контрольної групи.

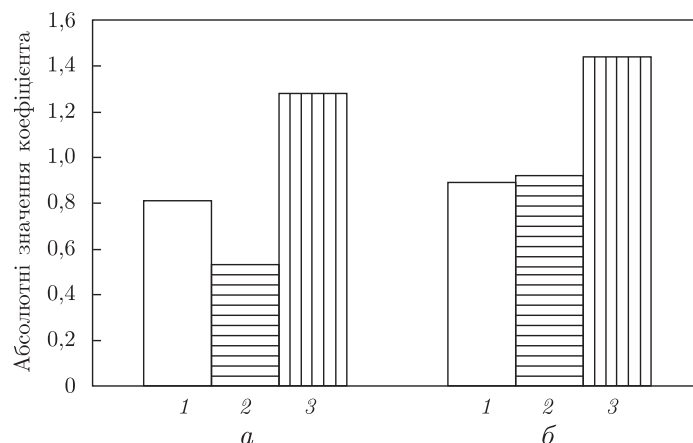


Рис. 1. Показник “коефіцієнта токсичності металу” при дії підвищених концентрацій іонів цинку (а) та кадмію (б): 1 — контроль; 2 — 0,5 ГДК; 3 — 2 ГДК ($M \pm m, n = 5$)

Отже, отримані дані вказують на істотні зміни вмісту фосфоліпідів у ядрах клітин зябер при експозиції підвищених концентрацій іонів цинку та кадмію. Співвідношення фосфоліпідів окремих фракцій змінює проникність ядерної мембрани, що визначає рівень акумулювання металу та відповідно характер його впливу. На основі цих результатів для визначення характеру відповіді на дію іонів у певній концентрації пропонуємо “коефіцієнт токсичності металу”, який розраховується за такою формулою:

$$K_{TM} = \frac{\frac{m_{\text{металу}}^{\text{дослід}} / m_{\text{металу}}^{\text{контроль}}}{m_{\text{ФХ}}^{\text{дослід}} / m_{\text{ФХ}}^{\text{контроль}}}}{\frac{m_{\text{ФЕА}}^{\text{дослід}}}{m_{\text{ФЕА}}^{\text{контроль}}}}$$

При дії іонів цинку та кадмію у допороговій концентрації коефіцієнт токсичності металу знижується (рис. 1), що вказує на адаптаційні перебудови мембран ядер клітин зябер та підтверджується достовірним зниженням вмісту первинних продуктів пероксидації ліпідів. При дії іонів металів у сублетальних концентраціях спостерігаємо зростання K_{TM} , що свідчить про їх токсичний вплив. Опосередкованим підтвердженням цьому є зростання кількості гідропероксидів ліпідів, вміст яких обумовлює розвиток патологічного процесу.

Таким чином, кореляція результатів розрахунку коефіцієнта токсичності металу з показниками нагромадження гідропероксидів ліпідів для іонів цинку становить 98%, для іонів кадмію — 95,4%.

Таблиця 2. Вміст металів та гідропероксидів ліпідів у мембранах ядер клітин зябрового епітелію при дії підвищених концентрацій іонів Zn^{2+} й Cd^{2+} ($M \pm m, n = 5$)

Метал	Кількість токсиканту в середовищі	Кількість акумульованого металу, нг/мг білка	Вміст гідропероксидів ліпідів, Е/г вологої тканини
Zn^{2+}	Контроль	$1012 \pm 67,8$	$2,44 \pm 0,21$
	0,5 ГДК	$886 \pm 52,6^*$	$2,22 \pm 0,35^*$
	2 ГДК	$1355 \pm 84,7^*$	$3,87 \pm 0,32^*$
Cd^{2+}	Контроль	$56,06 \pm 4,83$	$2,125 \pm 0,12$
	0,5 ГДК	$61,7 \pm 7,08$	$2,15 \pm 0,19$
	2 ГДК	$95,23 \pm 5,42^*$	$3,825 \pm 0,23^*$

1. *Krenc E. M.* Липиды клеточных мембран. – Ленинград: Наука, 1981. – 339 с.
2. *Killian J. A., van Meer G.* The “double life” of membrane lipids // *EMBO Reports*. – 2001. – **21**. – P. 91–95.
3. *Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. – Ленинград: Химия, 1985. – 304 с.
4. *Хочачка П., Сомеро Дж.* Биохимическая адаптация. – Москва: Мир, 1988. – 568 с.
5. *Hokin L. E., Hexum T. D.* Studies on the characterization of the sodium-potassium transport adenosine triphosphatase IX. On the role of phospholipids in the enzyme // *Arch. Biochem. and Biophys.* – 1992. – **151**, No 2. – P. 58–61.
6. *Vaskovsky V. E., Kastetsky E. V., Vasedin I. M.* A universal reagent for phospholipids analysis // *J. Chromatogr.* – 1985. – **114**. – P. 129–141.
7. А.с. 1084681 СССР, МКИ G № 33/48. Способ определения гидроперекисей липидов в биологических тканях / В. В. Мирончик. – № 3468369/28-13; Заявл. 08.07.82; Опубл. 07.04.84, Бюл. № 13.
8. *Лакун Г. Ф.* Биометрия: Учеб. пособие для биол. спец. вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высш. шк., 1990. – 352 с.
9. *Kodaki T., Yamashita S.* Phosphatidylethanolamine Methylation Pathway // *J. Biol. Chem.* – 1987. – **262**. – P. 15428–15435.
10. *Hagar A. F., Hazel J. R.* Changes in desaturase and the fatty acid composition of microsomal membranes from liver tissue of thermally acclimating rainbow trout // *J. Comp. Physiol.*, 1985. – **156B**, No 1. – P. 35–42.
11. *DeLong C. J., Qin L., Cui Z.* Nuclear localization of enzymatically active green fluorescent protein-CTP: phosphocholine cytidyltransferase alpha fusion protein is independent of cell cycle conditions and cell types // *J. Biol. Chem.* – 2000. – **275**. – P. 32325–32330.
12. *Cumming D. S., Mchowat J., Schnellmann R. G.* Phospholipase A₂ in cell injury and death // *J. Pharm. Experim. Therapeutic.* – 2000. – **294**. – P. 793–799.
13. *Merrill A. H. J., Sweely C. C.* Sphingolipid: metabolism and cell signalling. In: *Biochemistry of lipids, lipoproteins and membranes* / Ed. D. E. Vance, J. E. Vance. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – P. 1–34.
14. *Audubert F., Klapisz E., Berguerand M. et al.* Differential potentiation of arachidonic acid release by rat A₂ adrenergic receptor subtypes // *Biochim. Biophys. Acta.*, 1999. – **1437**. – P. 265–276.

Тернопільський національний педагогічний
університет ім. Володимира Гнатюка

Надійшло до редакції 22.11.2012

Ю. И. Сеник, В. А. Хоменчук, В. З. Курант, В. В. Грубинко

**Липидный состав ядер клеток жабр карпа (*Cyprinus carpio* L.)
при действии повышенных концентраций ионов цинка
и кадмия**

Исследованы изменения фосфолипидного состава ядер клеток жабр при экспозиции 0,5, 2 мг/дм³ Zn²⁺ и 0,005, 0,02 мг/дм³ Cd²⁺. Изучено накопление этих металлов и установлена активность ПОЛ при их действии токсикантов. Установлено, что изменения исследуемых показателей зависят не только от количества металла, но и от его физико-химических характеристик. Рассчитан “коэффициент токсичности металла”, что отражает характер воздействия соответствующей концентрации металла.

J. I. Senyk, V. A. Khomenchuk, V. Z. Kurant, V. V. Hrubinko

Lipid composition of cell nuclei of carp gills (*Cyprinus carpio* L.) at the action of high concentrations of zinc and cadmium ions

The changes of the phospholipid composition of cell nuclei of gills are studied. The concentrations of zinc and cadmium ions were 0.5 and 2 mg/dm³ Zn²⁺ and 0.005 and 0.02 mg/dm³ Cd²⁺. The accumulation of these metals in nuclei is studied, and the activity of lipid peroxidation under their action is determined. It is found that changes in the studied parameters depend not only on the amount of a metal, but also on its physical and chemical characteristics. The “coefficient of metal toxicity”, which accurately reflects the nature of the impact of the metal concentration, is calculated.



УДК 616.98;577.118;576.316.

**О. В. Коваленко, Л. С. Холодна, С. А. Сенін, Г. А. Любченко,
Н. Я. Гридїна**

Вміст мікроелементів у плазмі крові хворих при розвитку пухлинних процесів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України С. О. Костерїним)

Досліджено вміст мікроелементів плазми крові у хворих при розвитку пухлинних процесів. Встановлено, що за умов розвитку пухлинних процесів у сироватці крові хворих відбуваються зміни мікроелементного балансу.

Визначальну роль у забезпеченні протипухлинного імунітету відіграє функціональна активність клітин імунної системи, що регулюється множиною регулюючих факторів [1, 2]. Гліоми — первинні пухлини головного мозку, що походять із клітин гліального ростка (астроцитарного або олігодендрогліального). Вони складають більше як 50% всіх пухлин ЦНС у дорослих [3–5]. Проблема захворюваності на злоякісні гліоми головного мозку людини залишається однією з актуальних у сучасній нейроонкології. На сьогодні вже досягнутий значний прогрес у дослідженні природи пухлини, уточнені механізми контролю проліферації клітин, апоптозу, інвазії, ангиогенезу та метастазування. Такі нові дані були отримані при дослідженні функціонального стану клітин та структури пухлин, різних шляхів передачі внутрішньоклітинних сигналів та молекулярних механізмів канцерогенезу. Не викликає сумніву той факт, що при розвитку даного патологічного процесу можуть порушуватися всі види обміну речовин, у тому числі і мікроелементів.

Відомо, що мікроелементи беруть участь у більшості біохімічних реакціях, що відбуваються в організмі. При цьому кожен мікроелемент характеризується певним оптимальним діапазоном вмісту, необхідним для нормального функціонування організму. Відхилення в концентрації хімічних елементів можуть викликати патології різного ступеня вираженості: фізіологічні зміни в межах звичайної регуляції, значні порушення метаболізму та онкологічні захворювання [6].

Метою досліджень було оцінити вміст мікроелементів у плазмі крові людини за умов розвитку доброякісних та злоякісних гліом різних стадій.

Матеріали і методи досліджень. Об'єктом досліджень були зразки плазми хворих з доброякісними та злоякісними гліомами. Обстежено 32 пацієнта віком від 29 до 55 років, що знаходилися на лікуванні в Інституті нейрохірургії ім. акад. А. П. Ромоданова.

© О. В. Коваленко, Л. С. Холодна, С. А. Сенін, Г. А. Любченко, Н. Я. Гридїна, 2013

Для проведення прободготовки використовували мікрохвильову систему закритого типу MARS-5 для мінералізації проб. Вміст мікроелементів у сироватці крові визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою на приладі Varian (США), модель 820-MS. Концентрацію елементів визначали за допомогою калібрувальних графіків, які були побудовані з використанням відповідних розчинів стандартних зразків. Вимірювання для кожної проби проводили не менше трьох разів. Результати аналізу виражали у мкг/г сухої речовини.

Результати досліджень та їх обговорення. Результати експериментальних досліджень показали, що при розвитку гліом відбувається порушення мікроелементного балансу (табл. 1). За умов розвитку доброякісних гліом у сироватці крові хворих збільшується вміст основних елементів, таких як: селен — у 3,2 раза, залізо — в 1,2 раза, хром — у 6 разів, нікель — у 4 раза, алюміній — у 6 разів та йод — у 3,2 раза відносно контролю, знижується вміст цинку — в 1,7 раза, марганцю — у 4 рази, стронцію — в 1,6 раза та кальцію — в 1,7 раза. За умов розвитку злоякісної гліоми в сироватці крові хворих виявлено збільшення вмісту таких біоелементів, як: селен — у 4,8 раза, хром — у 5 раза, нікель — у 2,7 раза, алюміній — у 9,6 раза, залізо — в 1,7 раза, йод — 6,7 раза, марганець — у 4 раза і зниження рівня міді — в 1,4 раза, цинку — в 1,6 раза, стронцію — 1,8 раза, кальцію — у 1,8 раза.

Збільшення рівня селену в сироватці хворих на злоякісні та доброякісні гліоми може бути пов'язане з компенсаторно-приспосувальною реакцією організму. Відомо, що селен має антиканцерогенний ефект: захищає клітини від окисного стресу за рахунок підвищення активності глутатіонпероксидази, впливає на активність ферментів (наприклад, мікросомальної гідроксолази печінки, глутатіон-S-трансферази), які беруть участь у метаболізмі канцерогенів [7].

Зростання вмісту заліза, хрому, алюмінію, нікелю в сироватці крові хворих на злоякісні та доброякісні гліоми може бути додатковим ініціюючим фактором розвитку канцерогенезу. Доведено, що вільні іони із змінною валентністю здатні проникати в ядро клітини та індукувати продукцію вільних радикалів, що ушкоджують молекулу ДНК та викликають інактивацію супресорних генів (Rb та P53), а це, в свою чергу, може підвищити виживання клітин при розвитку пухлини [8].

На сьогодні відомо, що більшість пухлин в організмі функціонують подібно “пастці” основних антиоксидантів. Тому можна припустити, що зниження вмісту міді, цинку та

Таблиця 1. Вміст мікроелементів у крові пацієнтів за умов розвитку гліом різних стадій, мкг/г ($M \pm m$; $n = 10$)

Мікроелементи	Контроль	Гліома доброякісна	Гліома злоякісна
Se	0,05 ± 0,005	0,16 ± 0,01*	0,24 ± 0,23*
Fe	1,45 ± 0,12	1,8 ± 0,16*	2,5 ± 0,22*
Cu	1,5 ± 0,13	1,3 ± 0,11	1,1 ± 0,91
Zn	1,3 ± 0,11	0,75 ± 0,68*	0,79 ± 0,69*
Mn	0,2 ± 0,012	0,05 ± 0,005*	0,81 ± 0,79*
Sr	0,15 ± 0,13	0,09 ± 0,08*	0,08 ± 0,07*
Cr	0,01 ± 0,001	0,06 ± 0,005*	0,05 ± 0,04*
Ni	0,44 ± 3,9	1,8 ± 1,7*	1,2 ± 1,1*
Al	0,03 ± 0,003	0,19 ± 0,16*	0,29 ± 0,28*
I	0,1 ± 0,01	0,32 ± 0,26*	0,67 ± 0,68*
Ca	90 ± 8,21	51,6 ± 5,14*	48,8 ± 47,9*

* $p \leq 0,05$ порівняно з контролем.

марганцю в сироватці крові хворих на злоякісні та доброякісні гліоми може бути зумовлено перерозподілом даних мікроелементів у трансформовані тканини.

Як свідчать дані інших дослідників [9, 10], підвищення рівня антиоксидантних мікроелементів (цинку, міді, марганцю) сприяє зростанню проліферативного потенціалу пухлини порівняно з нормальними тканинами і дає можливість утримувати на низькому рівні вміст активних форм кисню в умовах дефектності ферментів антиоксидантного захисту (мідь, цинк СОД, марганець СОД) у більшості злоякісних новоутвореннях [9, 10].

Зниження рівня стронцію в сироватці крові може бути пов'язано з наявністю складних антагоністичних взаємодій між різними хімічними елементами, оскільки відомо, що зростання рівня есенціальних мікроелементів (селену, заліза) може викликати зниження вмісту умовно-есенціальних мікроелементів [11].

Не викликає сумніву, що кальцій бере участь у передачі сигналу в клітині [12] та процесі активації лімфоцитів [12], і тому зниження його вмісту в сироватці крові хворих на доброякісні та злоякісні гліоми може свідчити про те, що в даному патологічному процесі відбувається індукція сигнальних систем клітини (фосфатидилінозидольного сигнального каскаду), які задіяні в регуляції клітинного циклу, проліферації, апоптозу, полярності клітини та їхнього диференціювання.

Таким чином, на підставі отриманих результатів встановлено, що у хворих за умов розвитку доброякісної та злоякісної гліоми відбуваються достовірні порушення мікроелементного вмісту в сироватці крові порівняно з контролем та має місце кореляція металолігандного гомеостазу.

1. Холодна Л. С. Імунологія. – Київ: Вища шк., 2007. – 271 с.
2. Бережная Н. М. Цитокины в регуляции функций иммунокомпетентных клеток – участников противоопухолевой защиты // Эксперим. онкология. – 1999. – № 2. – С. 83–96.
3. Мацко Д. Е., Коршунов А. Г. Атлас опухолей центральной нервной системы (гистологическое строение). – Санкт-Петербург: Изд. РНХИ им. проф. А.Л. Поленова, 1998. – С. 92–99.
4. Collins V. P. Brain tumors: Classification and Gens // J. Neurosug. Psychiat. – 2004. – 75. – P. 112–131.
5. Kleihues P., Cavenee W. K. World Health Organization classification of Tumors: Pathology and genetics of tumors of the nervous systems. – Lyon: IARC Press, 2000. – P. 14–15.
6. Кудрин А. В., Громова О. А. Микроэлементы в иммунологии и онкологии. – Москва: Медицина, 2007. – 300 с.
7. Anke M. Trace elements intake and balance of humans in Central Europe // ТЕМА-10, Evian, 3–7 Mai, 1999. – Evian, 1999. – P. 33.
8. Abnet C. C., Kamangar F., Islami F. et al. Tooth loss and lack of regular oral hygiene are associated with higher risk of esophageal squamous cell carcinoma // Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev. – 2008. – 17. – P. 3062–3068.
9. Blazsek A., Mathe G. Zinc and immunity // Biomed. Pharmacotherapy. – 1984. – 38. – P. 187–193.
10. Philcox J. C., Tilley M. H., Coyle P. P., Rote A. M. Metallothionein and Zinc homeostasis during tumor progression // Biol. Trace Elem. Res. – 1995. – 40. – P. 295–308.
11. Gehring L., Leonhardt P., Bigl H. et al. Serum trace elements in lung cancer // Metal Ions in Biology and Medicine. – 1998. – 5. – P. 583–587.
12. Lyubchenko T., Miller S., Liubchenko G., Holers V. M. Complement receptor 2/B cell receptor co-ligation induces extracellular Ca²⁺ influx via highly selective Ca²⁺ release-activated channels (CRAC) regulated by stromal interaction molecule 1 (STIM 1) // XX11 Intern. compl. work., Basel, Switzerland, 28 Sept. – 2 Oct. 2009 // Mol. Immunol. – 2009. – 45, No 16. – P. 41–47.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Інститут нейрохірургії ім. акад. А. П. Ромоданова, Київ

Надійшло до редакції 09.08.2012

**О. В. Коваленко, Л. С. Холодная, С. А. Сенин, А. А. Любченко,
Н. Я. Гридина**

**Содержание микроэлементов в плазме крови больных при развитии
опухолевых процессов**

Исследовано содержание микроэлементов плазмы крови у больных при развитии опухолевых процессов. Установлено, что при развитии опухолевых процессов в сыворотке крови больных происходят изменения микроэлементного баланса.

**O. V. Kovalenko, L. S. Kholodna, S. A. Senin, G. A. Liubchenko,
N. Ya. Hrydina**

**Contents of microelements in blood plasma of patients in the
development of tumor processes**

The results of studies of the content of trace elements in blood plasma in patients with tumor development processes are presented. It is found that, under conditions of tumor processes, the changes of the microelement balance occur in blood serum of patients.



УДК 543.52:541.18.045

Л. И. Руденко, В. Е. Хан, А. А. Одинцов, О. В. Джужа

Фазовое распределение, формы нахождения и доля микрочастиц в грунтовой воде по ^{137}Cs , ^{90}Sr , урану и трансурановым элементам

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

Исследовано фазовое распределение и формы нахождения изотопов ^{137}Cs , ^{90}Sr , урана и трансурановых элементов (плутония, америция) на грубодисперсной твердой фазе, коллоидных частицах и в растворенном состоянии в грунтовых водах из скважин 1-3А, 4-3А и 2-Г промплощадки ЧАЭС за 2011–2012 гг. Показана важная роль микрочастичек размером 0,1–0,2 мкм и коллоидных частиц размером 0,01–0,1 мкм в механизме миграции радионуклидов с поверхностных слоев почвы в грунтовые воды. Основной экологической опасностью является миграция актинидов, связанных с техногенными коллоидными частицами.

В настоящее время влияние объекта “Укрытие” на экологическую обстановку в ближней зоне Чернобыльской АЭС определяется двумя основными факторами: выбросом радиоактивных аэрозолей через технологические отверстия и неплотности на верхних отметках объекта и его легкой кровли, а также неорганизованными протечками радиоактивно загрязненных вод, которые могут попасть в грунтовые воды.

Мониторинг радиоактивного загрязнения поверхностных и грунтовых вод является одной из основных задач контроля миграции радионуклидов в водных системах. Динамика распределения техногенных радионуклидов в системе вода — взвесь — донные отложения является предметом ряда исследований [1–4].

Регулярный контроль радиационного состояния вод из наблюдаемых скважин, который выполняется на всех ядерных объектах, в том числе и на ЧАЭС, сводится к регистрации изменения концентрации радионуклидов. Для решения практических задач по снижению радиоактивного загрязнения поверхностных и грунтовых вод необходимо знать фазовое распределение и формы нахождения радионуклидов.

В районе расположения ЧАЭС имеются два водоносных горизонта: верхний — четвертичный безнапорный — залегает на глубине от долей метра до 5–8 м, сложен мелко- и среднезернистыми песками с линзами супесей и суглинков; нижний — бучакско-каневский напорный — имеет мощность 15–17 м и сложен песками, местами с примесью гравия [5].

© Л. И. Руденко, В. Е. Хан, А. А. Одинцов, О. В. Джужа, 2013

Оба горизонта разделены слоем киевских мергелей и мергелистых глин. Мощность слоя от 5–7 м до 15 м. Слой киевских мергелей служит кровлей бучакско-каневского горизонта и одновременно подстилает четвертичный водоносный горизонт.

Потоки загрязненных вод от могильников, захоронений и промплощадки АЭС направлены в сторону р. Припять и затрагивают четвертичный водоносный горизонт и зону контрольных скважин. Оценка загрязненности бучакского водного потока сводится к вопросу о степени проницаемости водоупорной кровли, сложенной из киевских мергелей и мергелистых глин. Проницаемость мергелевой кровли зависит от того, есть ли в слое мергелей “окна”, нарушающие целостность перегородки.

Нельзя исключать наличие отдельных слоев или перемычек, сложенных из пород с малой величиной сорбционной емкости по отношению к техногенным радионуклидам. Существуют случаи, когда при закачке загрязненных вод возникали опасные протечки, которые не прогнозировались при разведывательном бурении [6].

Цель настоящего сообщения — изучение фазового распределения и форм нахождения ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{238-240}\text{Pu}$, ^{241}Am и U в образцах грунтовой воды, отобранных из скважин промплощадки объекта “Укрытие”, на мелкодисперсной твердой фазе, коллоидных частицах и в растворенном состоянии.

В данной работе грунтовые воды отбирались из скважин 1-3А, 4-3А и 2-Г: в северной части промплощадки на каскадной стене ниже по потоку грунтовых вод находятся скважины 1-3А и 4-3А, а 2-Г расположена в локальной зоне объекта “Укрытие” ниже по потоку грунтовых вод. Направление потока грунтовых вод — с юго-запада на северо-восток. Разгрузка потока грунтовых вод происходит в русло р. Припять со скоростью горизонтальной фильтрации вод в пределах 15–35 м/год при расходе от 60 до 120 м³/сут. Глубина пробуренных скважин 1-3А и 4-3А составляет соответственно 24,5 и 26,5 м, а скважины 2-Г — 9 м. Скважины оборудованы фильтрами, расположенными в верхней зоне насыщения (1–2 м ниже минимального уровня грунтовых вод). Данная конструкция скважин, учитывая наличие воды по разрезу слоя загрязненных радионуклидами пород, позволяет исследовать именно верхний слой грунтовых вод. Некоторые гидрохимические свойства грунтовой воды из наблюдаемых скважин объекта ЧАЭС демонстрирует табл. 1 [7]. Как видно из данных таблицы, в гидрохимическом составе грунтовых вод основными компонентами, определяющими состав воды и ее минерализацию, являются катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и анионы Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- . Хлориды, сульфаты, гидрокарбонаты принадлежат к числу хорошо растворимых соединений, которые определяют химический состав грунтовых вод (гидрокарбонатный, сульфатный, хлоридный). Общая минерализация воды в исследуемых скважинах составляет 310–340 мг/дм³ и характерна для грунтовых вод локальной зоны объекта “Укрытие”.

Подготовка грунтовой воды включала последовательное фильтрование через бумажный фильтр “белая лента” с размером пор около 3 мкм и капроновый фильтр с размером

Таблица 1

Номер скважины	рН	Eh, мВ	Концентрация, мг/дм ³									
			HCO_3^-	CO_3^{2-}	Br^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1-3А	6,9	180	150	—	190	58	20	1,2	40	13	6,4	26
4-3А	6,2	205	84	—	120	120	31	2,3	52	5,0	8,1	27
2-Г	9,9	175	160	33	46	91	3,5	2,0	32	40	3,0	17

пор 0,2 мкм. Для выделения тонкодисперсных взвешенных примесей из исследуемой воды использовался метод ультрафильтрации с набором мембранных фильтров с размером пор 0,1 и 0,01 мкм. Фильтрат, концентрат и фильтры направляли на радиометрию. Радионуклиды, находящиеся в фильтрате после мембраны 0,01 мкм, условно считали растворенными.

Исследованы формы нахождения радионуклидов в образцах грунтовых вод после фильтрования через мембраны 0,01 мкм. Фильтрат параллельно пропускали через катионообменную смолу КУ-2-8чСВ в водородной форме и через анионообменную смолу АВ-17-8чСВ в гидроксильной форме. Определяли активность изотопов Cs, Sr, трансурановых элементов и содержание U в исходной грунтовой воде, а также в фильтратах после мембраны 0,01 мкм, катионита и анионита. Находили вклад каждого из радионуклидов и урана, ассоциированных на твердой фазе (крупнее 0,1 мкм) и коллоидных частицах (0,01–0,1 мкм), а также в ионнодисперсной форме (отдельно катионная и анионная формы) в их активность (концентрацию) в исходной воде. Для определения содержания урана и радионуклидов на твердой фазе проводили радиохимический анализ осадков на фильтрах.

Для гамма-спектрометрических измерений и радиохимического анализа отбирали пробы грунтовой воды объемом 1,5–2,0 дм³. Концентрирование проб получали упариванием до влажных солей. Для озоления органической составляющей сухой остаток обрабатывали концентрированной азотной кислотой с добавлением перекиси водорода при упаривании до сухих солей.

Содержание U, Pu и Am определяли альфа-спектрометрическим методом после ионообменного выделения по методике, описанной в статье [8]. Для определения химического выхода U, Pu и Am вносили метки ²³²U, ²⁴²Pu и ²⁴³Am. Активность ²³⁸U, ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu и ²⁴¹Am измеряли на восьмиканальном альфа-спектрометре ОСТЕТЕ РС фирмы ORTEC с полупроводниковыми кремниевыми детекторами серии ULTRA площадью 300 мм². Погрешность измерений активности ²³⁸U, ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu и ²⁴¹Am составляла ±(15–40)% при доверительной вероятности $p = 0,95$. Весовое количество урана в осадках на фильтрах и его концентрацию в воде рассчитывали из активности ²³⁸U.

Стронций из предварительно подготовленных проб воды и осадков на фильтрах выделяли экстракционно-хроматографическим методом. В качестве носителя использовали порошки фторопласта-4, импрегнированного раствором 0,4 моль/дм³ эфира дициклогексил-18-краун-6 в хлороформе. Химический выход Sr 90–95%. Активность ⁹⁰Sr измеряли с помощью β-радиометра РУБ-01П, в состав которого входят измерительное устройство УИ-38П1 в комплекте с блоком детектирования БДЖБ-06П1. Минимально измеряемая активность ⁹⁰Sr за 1800 с — 0,7 Бк (для плоской пробы). Погрешность измерений активности Sr ±25% при $p = 0,95$.

Содержание ¹³⁷Cs в образцах определяли на гамма-спектрометре с германиевым детектором LG 2020, имеющем входное бериллиевое окно толщиной 0,5 мм с энергетическим разрешением 1,6 МэВ ⁶⁰Co и 0,5 кэВ ²⁴¹Am. Минимально детектируемая активность ¹³⁷Cs составляла (0,1 ± 0,02) Бк. Погрешность измерений активности ¹³⁷Cs ±22% при $p = 0,95$.

Данные радиохимического состава и формы нахождения ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ^{238–240}Pu, ²⁴¹Am и U в образцах грунтовой воды (% активности (концентрации)) из скважин промплощадки объекта “Укрытие” на грубодисперсной твердой фазе, коллоидных частицах и в растворенном состоянии демонстрируют табл. 2 и 3 (соответственно 2011 и 2012 гг.).

Активность ¹³⁷Cs в изученных грунтовых водах составляла 28–50 Бк/дм³. Доля растворенного ¹³⁷Cs, находящегося преимущественно в катионной форме, 23–83% общей актив-

ности этого радионуклида в пробе. Вклад активности ^{137}Cs на твердой фазе с размером частиц 0,1–0,2 мкм колеблется в пределах от 6 до 12%, а на коллоидных частицах от 6 до 30%. Вклад ^{137}Cs на твердой фазе с размером частиц больше 0,2 мкм в суммарную активность радионуклида в воде равен 2–42%.

Активность ^{90}Sr в исследованных пробах грунтовых водах 23–160 Бк/дм³. Доля растворенного ^{90}Sr , находящегося преимущественно в катионной форме, равна 68–96% общей активности радионуклида в воде. Вклад активности ^{90}Sr на твердой фазе с размером частиц 0,1–0,2 мкм колеблется в пределах от 2,2 до 4,9%, а на коллоидных частицах — от 1,2 до 26% в суммарную активность радионуклида в пробах воды. Вклад ^{90}Sr , находящегося

Таблица 2

Скважина	Радионуклиды	Активность в воде, Бк/дм ³	Фаза (размер частиц, мкм)			
			грубодисперсная твердая		коллоидная (0,01–0,1)	ионно-дисперсная
			>0,2	0,1–0,2		
1-3А	^{137}Cs	32	42	6,0	11	41
	^{90}Sr	56	23	4,5	7,5	65
	U	1,4*	16	4,5	2,5	77
	$^{238-240}\text{Pu}$	1,6	43	6,0	12	39
	^{241}Am	1,4	63	14	20	3,0
4-3А	^{137}Cs	28	2,0	9,0	6,0	83
	^{90}Sr	160	0,6	2,2	1,2	96
	U	0,13*	44	12	14	30
	$^{238-240}\text{Pu}$	0,33	2,0	47	26	25
	^{241}Am	0,44	1,0	51	35	13

*Концентрацию определяли в мкг/дм³.

Таблица 3

Скважина	Радионуклиды	Активность в воде, Бк/дм ³	Фаза (размер частиц, мкм)				
			грубодисперсная твердая		коллоидная (0,01–0,1)	ионно-дисперсная	
			>0,2	0,1–0,2		катионная форма	анионная форма
1-3А	^{137}Cs	50	36	11	30	21	2,0
	^{90}Sr	50	2,7	2,3	26	57	12
	U	0,90*	19	33	14	13	21
	$^{238-240}\text{Pu}$	1,2	9,4	9,7	77	0,9	3,0
	^{241}Am	1,1	17	12	68	1,4	1,6
4-3А	^{137}Cs	14	41	12	12	27	8,0
	^{90}Sr	23	17	2,9	11	68	1,1
	U	0,63*	32	4,6	8,4	55**	
	$^{238-240}\text{Pu}$	0,25	38	27	29	3,0	3,0
	^{241}Am	0,63	59	14	22	2,0	3,0
2-Г	^{137}Cs	37	27	9,5	22	38	3,5
	^{90}Sr	50	9,3	4,9	18	62	5,8
	U	1,1*	10	3,0	23	27	37
	$^{238-240}\text{Pu}$	0,32	23	17	51	6,6	2,4
	^{241}Am	0,54	20	17	62	0,66	0,34

*Концентрацию определяли в мкг/дм³.

**Ионно-дисперсная фаза.

на твердой фазе с размером частиц больше 0,2 мкм, в его активность в исходной воде равен 0,6–23%.

Концентрация урана в грунтовой воде составляла 0,13–1,4 мкг/дм³, доля растворенного U, находящегося как в анионной, так и катионной формах, — 30–77% его общего содержания в воде. Вклад твердой фазы с размером частиц 0,1–0,2 мкм в суммарное содержание U в воде равен 4,5–33%, а на коллоидных частицах — 2,5–23% суммарного его содержания в образцах грунтовых вод. Вклад урана с размером частиц больше 0,2 мкм в его активность в исходной воде равен 10–44%.

Объемная активность изотопов плутония ($^{238}\text{Pu} + ^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$) в изученных грунтовых водах составляла 0,25–1,6 Бк/дм³. Доля растворенного $^{238-240}\text{Pu}$, находящегося как в анионной, так и в катионной формах, равна 3,9–39% общей активности этих изотопов в исходной воде. Вклад твердой фазы с размером частиц 0,1–0,2 мкм в суммарную активность изотопов Pu в воде равен 6–47%, а на коллоидных частицах сосредоточено 12–77% суммарной активности изотопов Pu в воде. Вклад плутония, размер частиц которого больше 0,2 мкм, в его активность в исходной воде равен 2–43%.

Активность ^{241}Am в грунтовых водах 0,44–1,4 Бк/дм³. Доля растворенного ^{241}Am , находящегося как в анионной, так и катионной формах, равна 1–13% общей активности этого изотопа в воде. Вклад твердой фазы с размером частиц 0,1–0,2 мкм в суммарную активность ^{241}Am в воде колеблется от 12 до 51%, а на коллоидных частицах — находится от 20 до 68% суммарной активности ^{241}Am в пробах воды. Вклад ^{241}Am , размером частиц которого больше 0,2 мкм, в его активность в исходной воде равен 1–63%.

В данном сообщении приведены новые данные о существенной роли твердой фазы с размером частиц 0,1–0,2 мкм и коллоидных частиц в механизме переноса радионуклидов водой из поверхностных слоев почвы в грунтовые воды. Об этом свидетельствуют значения активностей радионуклидов, ассоциированных на этих частицах (см. табл. 2, 3). Так, активность ^{137}Cs на частицах составляет 3,4–21 Бк/дм³ в пробах воды, что соответствует 15–41% общей активности этого изотопа в грунтовой воде. Активность ^{90}Sr на микрочастицах составляет 3,2–15 Бк на 1 дм³ воды, что соответствует 3,4–28% общей активности этого изотопа в грунтовой воде. Содержание U в составе микрочастиц в пересчете на 1 дм³ воды равно 0,034–0,42 мкг, что соответствует 7–47% суммарного содержания U в грунтовой воде. Активность изотопов Pu на микрочастицах составляет 0,22–1,0 Бк на 1 дм³ воды, что соответствует 18–87% общей активности этих изотопов в грунтовой воде. Активность ^{241}Am на микрочастицах составляет 0,23–0,88 Бк на 1 дм³ воды, что соответствует 34–86% общей активности этого изотопа в грунтовой воде.

Проведено сопоставление активности радионуклидов в грунтовых водах из скважин промплощадки объекта “Укрытие”, полученных в нашем исследовании, с такими же данными за период с декабря 2004 г. по февраль 2006 г. по скважине 2-Г [9]. Активности ^{137}Cs и ТУЭ в 2011–2012 гг. существенно возросли по сравнению с активностями этих радионуклидов, которые были определены в исследовании [9], что, вероятно, связано с сезонными колебаниями уровня грунтовых вод и миграцией радионуклидов из вышележащих высокоактивных слоев почвы.

Содержание ^{90}Sr в пробах грунтовой воды из наблюдаемых скважин в 2004–2006 гг. составляло 71–540 Бк/дм³ и снизилось в 2011–2012 гг. до значений 23–160 Бк/дм³.

Распределение радионуклидов по различным фракциям взвеси показывает, что Pu и Am в значительной степени связаны с крупнодисперсной фракцией с размером частиц более 3 мкм и вероятнее всего находятся в составе топливных “горячих” частиц.

В данном исследовании выявлена еще одна особенность проб грунтовых вод, связанная с состоянием и формами нахождения U, Pu и Am. Так, содержание U в пересчете на 1 дм³ воды в составе ионно-дисперсной фазы равно 30–77% общего его содержания в воде, при этом вклад катионной составляющей равен 21–37% (см. табл. 3). Активность изотопов Pu в составе ионно-дисперсной фазы составляет 3,9–39% общей их активности в воде, вклад анионной составляющей равен 2,4–3,0%. Активность ²⁴¹Am в составе ионно-дисперсной фазы составляет 1–13% общей ее активности в грунтовой воде, при этом вклад анионной составляющей равен 0,34 – 3%. Присутствие как катионных, так и анионных форм U, Pu и Am в грунтовой воде вызвано возможностью образования их ассоциатов с фракциями фульвокислот и гуминовых кислот, характерных для различных почв ближней зоны отчуждения ЧАЭС [10].

Миграция радионуклидов в почве происходит в результате нескольких одновременно протекающих процессов: диффузии в почвенном растворе и двойном диффузионном слое, переносе с гравитационным током воды [11, 12]. Диффузия ионов часто вносит основной вклад в суммарное перемещение радионуклидов в почвах [11]. При конвективном переносе радионуклиды мигрируют в почвах не только в растворенном состоянии, но и в виде твердой фазы [12]. Установлено, что частицы размером 0,5–20 мкм способны перемещаться в почве с током свободной влаги по типу механического переноса через поры, а частицы меньшего размера – с движением пленочной влаги [13]. Независимо от типа почв большое количество нуклидов задерживается в верхней части почвенного профиля (0–10 см) и их содержание уменьшается по глубине.

Таким образом, по итогам исследований, выполненных в 2011–2012 гг., показано, что наряду с миграцией радионуклидов в ионной форме существенный вклад в механизм переноса радионуклидов вносят микрочастицы размером 0,1–0,2 мкм и коллоидные частицы размером 0,01–0,1 мкм. Экспериментальные данные механизма миграции радионуклидов с промплощадки объекта “Укрытие” свидетельствуют о быстрой их миграции радионуклидов с поверхностных слоев почвы в грунтовые воды и впервые были опубликованы в работе [14].

1. Новиков А. П., Калмыков С. Н., Ткачев В. В. Формы существования и миграция актиноидов в окружающей среде // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2005. – **49**, № 2. – С. 119–126.
2. Горяченкова Т. А., Казинская И. Е., Кузовкина Е. В. и др. Изучение связи радионуклидов с коллоидным веществом почвенных растворов // Радиохимия. – 2009. – **51**, № 2. – С. 178–186.
3. Kersting A. B., Efurud D. W., Finnegan D. L. et al. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site // Nature. – 1999. – **397**, No 6714. – P. 56–59.
4. Penrose W. R., Polzer W. L., Essington E. M. et al. Mobility of Plutonium and Americium through a Shallow Aquifer in a Semiarid Region // Environ. Sci. and Technol. – 1990. – **24**, No 2. – P. 228–234.
5. Кононович А. Л., Осколков Б. Я., Кудрявцева Н. А. и др. Оценка радиоактивного состояния подземных вод в районе Чернобыльской АЭС // Атом. энергия. – 1994. – **77**, № 5. – С. 386–391.
6. Батук Д. Н., Ширяев А. А., Калмыков С. Н. и др. Взаимодействие U, Np и Pu с коллоидными частицами SiO₂ // Радиохимия. – 2012. – **54**, № 6. – С. 522–526.
7. Радиогидроэкологический мониторинг в районе объекта “Укрытие”: (Отчет о НИР, дог. 328/11) / Ин-т пробл. безопасности АЭС НАН Украины. – Чернобыль, 2011. – 128 с.
8. Одинцов А. А., Пазухин Э. М., Хан В. Е. Методика одновременного определения урана и трансураниевых элементов в грунтовой воде и жидких радиоактивных отходах объекта “Укрытие” // Радиохимия. – 2005. – **47**, № 5. – С. 467–471.
9. Одинцов А. А., Хан В. Е., Краснов В. А., Пазухин Э. М. Радионуклиды в грунтовой воде наблюдательных скважин локальной зоны объекта “Укрытие” // Радиохимия. – 2007. – **49**, № 5. – С. 467–472.

10. *Одинцов А. А., Пазухин Э. М., Саженьюк А. Д.* Распределение ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm по компонентам природных органических веществ ближней зоны отчуждения ЧАЭС // Там же. – 2005. – 47, № 1. – С. 91–96.
11. *Павлоцкая Ф. И.* Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. – Москва: Атомиздат, 1974. – 216 с.
12. *Прохоров В. М.* Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. – Москва: Энергоиздат, 1981. – 98 с.
13. *Мельникова М. К., Ковеня С. В.* Применение радиоактивных индикаторов для моделирования процесса лессиважа // Почвоведение. – 1971. – № 10. – С. 42–49.
14. *Руденко Л. И., Хан В. Е., Панасюк Н. И.* Физико-химическое обоснование механизма миграции радионуклидов из объекта “Укрытие” и его промплощадок в грунтовые воды // Радиохимия. – 2003. – 45, № 3. – С. 268–272.

*Институт биоорганической химии
и нефтехимии НАН Украины, Киев
Институт проблем безопасности атомных
электростанций НАН Украины, Чернобыль*

Поступило в редакцию 13.02.2013

Л. І. Руденко, В. Є. Хан, О. О. Одинцов, О. В. Джужа

Фазовий розподіл, форми знаходження мікрочастинок у ґрунтовій воді за ^{137}Cs , ^{90}Sr , ураном і трансурановими елементами

Досліджено фазовий розподіл та форми знаходження ізоотопів ^{137}Cs , ^{90}Sr , урану й трансуранових елементів (плутонію, америцію) на грубодисперсній твердій фазі, колоїдних частинках і в розчиненому стані в ґрунтових водах зі свердловин 1-3А, 4-3А й 2-Г проммайданчика ЧАЕС за 2011–2012 рр. Показано важливу роль мікрочастинок розміром 0,1–0,2 мкм і колоїдних частинок розміром 0,01–0,1 мкм у механізмі міграції радіонуклідів з поверхневих шарів ґрунту в ґрунтові води. Основною екологічною небезпекою є міграція актинідів, пов'язаних з техногенними колоїдними частинками.

L. I. Rudenko, V. E. Khan, O. O. Odintsov, O. V. Dzhuzha

Phase distribution and modes of occurrence percentage of microparticles in the groundwater at ^{137}Cs , ^{90}Sr , uranium, and transuranic elements

The phase distribution and modes of occurrence of isotopes ^{137}Cs , ^{90}Sr , uranium, and transuranic elements (plutonium, americium) for the coarse solid phase, colloidal particles, and dissolved in groundwater from wells 1-3A, 4-3A, and 2-Г of the ChNPP industrial site for 2011–2012 are studied. The important role of microparticles with a size of 0.1–0.2 microns and colloidal particles with a size of 0.01–0.1 microns in the mechanism of migration of radionuclides from the surface layers of the soil into the groundwater. The main environmental threat from the migration of actinides is associated with man-made colloidal particles.

Інформація для авторів журналу «Доповіді Національної академії наук України»

Редакція журналу приймає для публікації повідомлення, що мають *мотивоване представлення* дійсного члена або члена-кореспондента НАН України з відповідної спеціальності. До статті додається супровідний лист організації, в якій виконано дослідження.

Журнал друкує не більше *трьох повідомлень одного автора* на рік. Повідомлення дійсних членів та членів-кореспондентів НАН України друкуються без обмежень.

У разі додаткового рецензування та переробки статті датою надходження вважається дата одержання редакцією її остаточного тексту. Прохання редакції про переробку не означає, що стаття прийнята до друку; після переробки вона знову розглядається редколегією. При відмові в публікації роботи редколегія залишає за собою право не повертати автору один екземпляр статті.

Повідомлення публікуються українською *або* російською мовою. Автор зазначає рубрику, в якій має публікуватися повідомлення, індекс за Універсальною десятиковою класифікацією; в кінці повідомлення наводить повну назву організації, де виконане дослідження, свою поштову і *електронну* адресу та номер телефону. Кожний примірник повідомлення має бути підписаний автором.

Обсяг повідомлення не повинен перевищувати *шести сторінок журналу* (включаючи список літератури — до 15 поз., таблиці, рисунки — до 4).

Фізичні величини наводяться в одиницях СІ. Наукова термінологія повинна відповідати «Російсько-українському словнику наукової термінології» (Київ: Наук. думка. — Т. 1–3. — 1994, 1996, 1998).

Резюме українською, російською та англійською мовами *подаються на окремій сторінці* (обов'язково вказати написання прізвищ та назву статті трьома мовами).

Рукопис та рисунки (*на окремій сторінці*) слід надсилати у *двох* екземплярах. Текст має бути підготовлений методом комп'ютерного набору та роздрукований на білому папері через 1,5 інтервала на одній стороні аркуша, розмір шрифту 14 пт.

Електронну версію статті автор надсилає на вимогу редакції безпосередньо при підготовці відповідного номеру журналу до друку (термін узгоджується в редакції). Файл статті подається у форматі **ІАТ_ЕX2_ε** та з результатом трансляції у dvi- чи pdf-файл. **Текст у файлі повинен точно відповідати надрукованому тексту.** Рисунки потрібно записувати окремими файлами у вихідному форматі та у форматі .eps. Для імен файлів використовувати зрозумілі короткі назви, набрані *латинськими* літерами (для статті — прізвище першого автора, для рисунків — rys1, rys2 і т.д.). Статті, що не містять математичних формул, можна подавати в форматі **Word**.

Список літератури складається в порядку посилання в тексті; оформлення літературних джерел повинно відповідати вимогам журналу (див. списки літератури в останніх номерах журналу).

Коректура статей авторам не надсилається.

Адреса редакції: Україна, 01601, Київ, вул. Терещенківська, 3, тел. (044) 235-12-16

Автор може передплатити номер журналу, в якому надруковано його статтю, у відділенні зв'язку «Укрпошти» (індекс 74137), а також у агенції «Укрінформнаука» (e-mail: innovation@nas.gov.ua; тел./факс: +38(044)239-64-57).