

12 • 2012

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. Локтєв, 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. Шестопалов, Я.С. Яцків

<sup>©</sup> Національна академія наук України, 2012

# Зміст

Математика	
Болотов Д. В. Топология слоений неотрицательной кривизны на пятимерных много- образиях	7
Войтович В. А., Сердюк А. С. Наближення класів аналітичних функцій інтерполяційними аналогами сум Валле Пуссена	13
Малютин К.Г., Боженко О.А. Свободная интерполяция целыми функциями конечного порядка	19
Почекета О.А., Попович Р.О. Оператори редукції рівняння Бюргерса	24
Інформатика та кібернетика	
Булавацкий В. М. Численное моделирование динамики некоторых аномальных процессов переноса	31
Семкин В. В., Чугай А. М. Нормализованная Ф-функция сферических сегментов	41
Механіка	
Борисюк А. О. Функція Гріна рівняння Гельмгольца для нескінченної прямої жорстко- стінної труби кругового поперечного перерізу з осередненою течією	49
Папков С. О., Чехов В. Н. Исследование регулярности бесконечной системы алгебраических уравнений и определение критических нагрузок в задаче об устойчивости сжатой прямоугольной пластины	55
Хорошун Л. П., Левчук О. И. Плоская задача о растяжении тела с трещиной для линей- но-упрочняющегося материала	61
Фізика	
Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоев В. М., Черевко К. В. Розрахунок функції виробництва ентропії в процесах дифузії за наявності хімічних реакцій	70
Таран Є. Ю., Каліон В. А., Мельник О. О. Ейнштейнівська в'язкість розведеної суспензії мікрочастинок у крові	76
Теплофізика	
Мудрак І. М., Левандовський В. В., Горбик П. П., Янчевський Л. К. Особливості поведінки температурного коефіцієнта лінійного розпирення системи пентапласт/AgI	81
Матеріалознавство	
Панасюк А. Д., Подчерняева И. А., Уманский А. П., Дыбков В. И., Коновал В. П., Лавренко В. А. Кинетические особенности изотермического и неизотермического высокотемпературного окисления композита системы SiC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	89
Науки про Землю	
Даниленко В. А., Микуляк С. В. Особливості поширення нелінійних хвиль у сипкому середовищі	95

	Полонский А.Б., Башарин Д.В. Скорость роста глобальной приземной температуры воздуха, рассчитанная по данным ре-анализа за 1871–2008 гг	)9
	<i>Шульга В. Ф.</i> Выделение дельтового типа торфонакопления во Львовско-Волынском бассейне	)5
Хімія	я	
	Корсканов В. В., Мамуня Е. П., Бардаш Л. В., Файнлейб А.М. Электропроводность нанокомпозитов на основе сетчатых полимеров и карбонанотрубок	.2
	Лагута И.В. Антиоксидантные свойства синтетических гидроксифлавонов и их комплексов с цинком	9
	Савельев Ю. В., Травинская Т. В., Брыкова А. Н., Штомпель В. И. Анионактивные полиуретановые иономеры: влияние строения фрагментов макроцепи на структуру и свойства	24
	Ставинская О. Н. Кремнезем-желатиновые композиты для пролонгированного высвобождения биологически активных веществ	31

# Біологія

	Берестяная А. Н., Гродзинский Д. М. Динамика концентрации хлорофилла в онтогенезе семядольных листьев Linum usitatissimum, подвергшихся УФ-В облучению
	Патика В. П., Копилов Є. П., Спиридонов В. Г., Копилова О. Б. Характеристика мікоценозу кореневої зони пшениці ярої за функціональною дією на рослини
	Харчук І. В., Андрухов О., Островська Г. В., Рибальченко В. К. Похідні малеіміду і дигідропіролу як потенційні антипроліферативні та апоптозіндукуючі сполуки 149
	Шевченко Г.В., Талалаев А.С., Дунан Дж. Стойкость проростков Arabidopsis thaliana из зоны Чернобыльской АЭС к действию ДНК-повреждающих факторов 157
Біохі	імія

Бабенко Л. М.,	Войтенко Л. В.,	Скатерна Т.Д.,	Мусатенко Ј	<i>П. І.</i> Іденти	фікація	
ліпоксигеназної	активності в спо	роносних пагона	x Equisetum a	arvense L.		163

# Біофізика

Федоренко О. А., Лунько О. В., Марченко С. М. Вплив міжмолекулярної взаємодії	
на функціональні властивості інозитолтрифосфатних рецепторів ядерних мембран	
нейронів 1	68

# Медицина

Григоренко Я. М., Григоренко А. Я., Неспрядько В. П., Тихонов Д. А., Тормахов Н. Н.	
Методика определения опорных реакций при частичном съемном протезировании в	
стоматологии 172	2

Лановенко И.И., Гащук А.П. Взаимодействие глутатиона эритроцитов и кислородтранспортной функции крови при гемической гипоксии железодефицитного генеза ..... 178

# Екологія

Ι	Тампуро	В. И.	Система	показателей	экологически	опасных	объектов	 • • • • •	• • • • • •	186
Систем	матичн	ий по	кажчик					 		194

# Contents \_\_\_\_\_

# Mathematics

	Bolotov D. V. Topology of nonnegative curvature foliations on five-dimensional manifolds $\dots$	7
	<i>Voytovich V. A., Serdiyk A. S.</i> Approximation of classes of analytic functions by interpolation analogs of Vallée-Poussin sums	13
	Malyutin K. G., Bozhenko O. A. Free interpolation by entire functions of finite order	19
	Pocheketa O.A., Popovych R.O. Reduction operators of the Burgers equation	24
Infor	matics and cybernetics	
	Bulavatsky V. M. Numerical modeling of the dynamics of some anomalous transfer processes	31
	Semkin V. V., Chugay A. M. The normalized $\Phi$ -function for spherical segments	41
Mech	nanics	
	<i>Borisyuk A. O.</i> Green's function of the Helmholtz equation for an infinite straight rigid- walled pipe of circular cross-section with mean flow	49
	Papkov S. O., Chekhov V. N. Research of a regularity for the infinite system of algebraic equations and the buckling problem for a compressed rectangular plate	55
	Khoroshun L. P., Levchuk O. I. The plane problem of tension of the body with a crack for a linearly strengthening material	61
Phys	ics	
	Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M., Cherevko K. V. Evaluation of the entropy production function for the diffusion process in the presence of chemical reactions	70
	Taran E. Yu., Kalion V. A., Melnyk O. O. Einsteinian viscosity of a dilute suspension of microparticles in blood	76
Heat	physics	
	Mudrak I. M., Levandovskiy V. V., Gorbyk P. P., Yanchevskiy L. K. Thermal expansion behavior of the penton-AgI system	81
Mate	erials science	
	Panasyuk A. D., Podchernyaeva I. A., Umanskyi A. P., Dybkov V. I., Konoval V. P., Lavrenko V. A. Kinetic peculiarities of isothermal and non-isothermal high-temperature oxidation of SiC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> composite	89

# Geosciences

Danylenko V. A., Mykulyak S. V. Characteristic features of the nonlinear wave propagation in a granular medium	95
<i>Polonsky A. B., Basharin D. V.</i> The rate of growth of the global surface air temperature calculated according to the reanalysis for 1871–2008	99
Shul'ga V. F. Establishment of a peat accumulation of the deltaic type in the Lviv–Volyn Basin	105

# Chemistry

Korskanov V. V., Mamunya Y. P., Bardash L. V., Fainleib A. M. Electric conductivity of the nanocomposites based on thermosetting polymers and carbon nanotubes
Laguta I. V. Antioxidant properties of synthetic hydroxyflavones and their complexes with zinc
Savelyev Yu. V., Travinskaya T. V., Brykova A. N., Shtompel V. I. Anionactive polyurethane ionomers: effect of the structure of macrochain fragments on the structure and properties
Stavinskaya O. N. Silica-gelatin composites for prolonged drug release

# Biology

	Berestyana A. M., Grodzinsky D. M. Chlorophyll concentration dynamics in the ontogenesis of cotyledons <i>Linum usitatissimum</i> exposed to UV-B radiation	137
	Patyka V. P., Kopilov E. P., Spiridonov V. G., Kopilova O. B. Description of spring wheat root zone mycocenosis by its functional impact on plants	142
	Kharchuk I. V., Andrukhov O., Ostrovska G. V., Rybalchenko V. K. Maleimide and dihydropyrrol derivatives as potential antiproliferative and apoptosis-inducing compounds	149
	Shevchenko G. V., Talaliev A. S., Doonan J. Arabidopsis thaliana seedlings from the Chernobyl zone are tolerant to DNA-damaging agents	157
ı	pomistry	

# Biochemistry

Babenko L. M.,	Voytenko	L. V., Sk	aterna T. D	., Musatenko	<i>L. I.</i> Id	lentificati	on of li-	
poxygenase act	ivity in rep	productive	e (sporogen	ous) shoots o	of Equis	etum arve	ense L.	 163

# Biophysics

Fedorenko O. A., Lunko O. V., Marchenko S. M. The effect of intermolecular interaction	
on the functional properties of inositol-triphosphate receptors of the nuclear membranes of	
neurons	168

# Medicine

Grigorenko Ya. M., Grigorenko A. Ya., Nespriadko V. P., Tykhonov D. O., Tormakhov N. N.	
The method of determination of support reactions in partial removable prothetics in	
dentistry	172

Lanovenko I. I., Gaschuk A. P. Interaction of glutathione of erythrocytes and the oxygen blood transfer function in haemic hypoxia of iron deficiency genesis	178
Ecology Pampuro V. I. A system of indicators of environmental safety of objects	186
Index	194

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 13.12.2012. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 22,26. Обл.-вид. арк. 16. Тираж 270 прим. Зам. 3450. Ціна 25 грн.

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





### МАТЕМАТИКА

УДК 515.168.3 © 2012

Д.В. Болотов

# Топология слоений неотрицательной кривизны на пятимерных многообразиях

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А.А. Борисенко)

Доказано, что замкнутое многообразие, гомеоморфное пятимерной сфере, не допускает слоения коразмерности один неотрицательной кривизны.

1. Постановка задачи. Будем называть слоение  $\mathcal{F}$  слоением неотрицательной кривизны на римановом многообразии M, если все слои  $\mathcal{F}$  в индуцируемой метрике имеют неотрицательную секционную кривизну.

Примером слоения неотрицательной кривизны является знаменитое слоение Риба на стандартной трехмерной сфере постоянной кривизны. В [1] классифицированы все замкнутые трехмерные ориентированные многообразия, допускающие трансверсально ориентируемые слоения неотрицательной кривизны.

В [2] доказано, что сферы  $S^{2n+1}$  положительной секционной кривизны при n > 1 не допускают слоения коразмерности один неотрицательной кривизны (даже неотрицательной кривизны Риччи). Однако до сих пор не установлено, могут ли произвольные римановы многообразия, гомеоморфные  $S^{2n+1}$ , n > 1, иметь слоение коразмерности один неотрицательной секционной кривизны. Этот вопрос поставлен Г. Штаком в [3].

Цель данной работы — дать ответ на вопрос Г. Штака в случае n = 2.

**Теорема А.** Пусть M — замкнутое пятимерное риманово многообразие, гомеоморфное пятимерной сфере. Тогда M не допускает  $C^2$ -слоения коразмерности один неотрицательной секционной кривизны.

**2.** Многообразия неотрицательной кривизны. Топология и геометрия полных многообразий неотрицательной кривизны хорошо известны благодаря работам Топоногова, Чигера, Громола, Маренича, Перельмана, Вальшапа. Мы приведем здесь некоторые важные результаты, используемые в данной работе.

Топологическая структура полных некомпактных многообразий неотрицательной секционной кривизны описывается следующей известной теоремой:

**Теорема 1** [4]. Полное открытое многообразие M неотрицательной секционной кривизны диффеоморфно нормальному расслоению  $\nu(S)$  компактного вполне выпуклого, вполне геодезического подмногообразия S в M. Подмногообразие S называется душой многообразия M.

Замкнутые многообразия неотрицательной секционной кривизны обладают следующим важным свойством:

**Теорема 2** [4]. Пусть M — замкнутое многообразие неотрицательной секционной кривизны. Существует последовательность изометрических накрытий

 $\widetilde{M} \stackrel{\text{\tiny ISO}}{\simeq} P \times E^k \stackrel{\pi_1}{\to} \widehat{M} \stackrel{\pi_2}{\to} M,$ 

где P компактно и односвязно, а  $\widehat{M}$  диффеоморфно  $M_1 \times T^k$ , где  $M_1$  — изометрически накрывается многообразием P, а  $T^k$  — плоский тор. В частности,  $\pi_1(M)$  содержит подгруппу конечного индекса, изоморфную  $\mathbb{Z}^k$ , а если M является  $K(\pi, 1)$ -пространством, то M — плоское.

3. Слоения неотрицательной кривизны. Ранее в [1] нам удалось классифицировать замкнутые ориентируемые трехмерные многообразия, допускающие слоения неотрицательной кривизны. Ключевым этапом в доказательстве этой теоремы явилось установление того факта, что слоение отрицательной кривизны является слоением почти без голономии. Это означает, что нетривиальную группу голономии могут иметь только лишь компактные слои. Оказывается, это верно и в многомерном случае. В [5] мы показали, что трансверсально ориентируемое  $C^2$ -слоение коразмерности один неотрицательной кривизны Риччи на замкнутом ориентируемом многообразии является слоением почти без голономии. Это позволило применить результат Иманиши [6] и представить многообразие в виде объединения блоков, где слоение выглядит достаточно просто. А именно, нами была доказана следующая теорема.

**Теорема 3.** Пусть  $\mathcal{F}$  — трансверсально ориентируемое слоение коразмерности один неотрицательной кривизны Риччи на замкнутом ориентируемом римановом многообразии М. Тогда  $\mathcal{F}$  является слоением почти без голономии и выполнена одна из следующих возможностей:

1) все слои всюду плотны и M является расслоением над  $S^1$ ;

2) F содержит компактный слой и M можно разбить конечным числом компактных слоев на блоки<sup>1</sup> одного из следующих типов:

A) исключительный блок: В гомеоморфен  $K \times I$ , где K является компактным слоем слоения и слой  $K \times 0$  является предельным для множества компактных слоев;

B) плотный блок: все внутренние слои диффеоморфны типичному слою L и плотны в B;

C) собственный блок: все внутренние слои диффеоморфны типичному слою L и являются вложенными подмногообразиями в B. B этом случае int B является расслоением над  $S^1$  со слоем L.

Если B — неисключительный блок, то  $\widetilde{\operatorname{int} B} \cong \widetilde{L} \times \mathbb{R}$ , а его фундаментальная группа описывается групповым расширением

$$1 \to \pi_1(L) \to \pi_1(B) \xrightarrow{\phi} \mathbb{Z}^k \to 0, \tag{1}$$

где L — типичный внутренний слой блока B. Более того,  $k \ge 1$  и k = 1 тогда и только тогда, когда блок собственный.

Если, более того,  $\mathcal{F}$  — слоение неотрицательной секционной кривизны, то граница каждого блока имеет максимум две компоненты связности.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Блоком мы называем компактное слоеное многообразие с границей, состоящей из компактных слоев.

В случае, когда ориентируемое замкнутое многообразие M имеет размерность пять и  $\mathcal{F}$  — трансверсально ориентируемое слоение неотрицательной секционной кривизны на M, нам удалось, существенно используя результаты [7, 8], а также [9], доказать следующее утверждение.

**Утверждение 1** [5]. Если N является объединением конечного числа блоков, граница которых имеет две связные компоненты, то вложение  $i: K \to N$  граничного слоя является гомотопической эквивалентностью.

**4. Набросок доказательства теоремы А.** Из теоремы 2 в случае n = 4 следует, что мы можем определить четыре типа компактных слоев:

1. Компактный тип: K компактно  $\iff \pi_1(K)$  конечна.

2. Тип  $S^3 \times E$ :  $\tilde{K}$  изометрично прямому произведению трехмерной сферы с метрикой неотрицательной секционной кривизны и евклидовой прямой.

3. Тип  $S^2 \times E^2$ :  $\tilde{K}$  изометрично риманову произведению двумерной сферы с метрикой неотрицательной секционной кривизны и евклидовой плоскости.

4. Тип  $E^4$ :  $\tilde{K}$  изометрично четырехмерному евклидову пространству, т.е. K является плоской четырехмерной пространственной формой.

Всегда можно считать при переходе к конечнолистному накрытию, что многообразие и слоение ориентируемы. В частности,  $\mathcal{F}$  трансверсально ориентируемо. Допустим M допускает слоение неотрицательной секционной кривизны.

 $C_{\Lambda}$ ичай 1.  $\mathcal{F}$  не имеет компактных слоев.

По теореме 3  $\mathcal{F}$  является слоением без голономии, а значит, многообразие является расслоением над окружностью (см. [10]). В частности, фундаментальная группа многообразия должна содержать  $\mathbb{Z}$ , что невозможно для пятимерной сферы.

Случай 2. *F* состоит из компактных слоев.

В этом случае по теореме стабильности Риба (см. [11]), учитывая трансверсальную ориентируемость слоения, M должно быть расслоением над  $S^1$ , что невозможно в случае пятимерной сферы.

Случай 3. *F* содержит компактный слой с конечной фундаментальной группой.

В этом случае по теореме стабильности Риба  $\mathcal{F}$  состоит из компактных слоев, что невозможно по предыдущему случаю.

В остальных случаях согласно теореме 3 и с учетом того, что каждый компактный слой разбивает M, многообразие M можно представить в виде объединения  $M = A \bigcup B$ , где  $A \bigcap B$  — объединение блоков, имеющих две компоненты связности границы, если такие блоки существуют, и  $A \bigcap B$  — единственный компактный слой в противном случае. Тогда  $C = M \setminus \text{int } B$  и  $D = M \setminus \text{int } A$  — блоки с одной компонентой связности границы. Тогда из утверждения 1 получаем, что  $\partial C$ ,  $\partial D$  и  $A \bigcap B$  гомотопически эквивалентны. Из точной гомологической последовательности Майера–Вийеториса

$$\dots \to H_2(M) \to H_1(A \cap B) \xrightarrow{(i_*^A, i_*^B)} H_1(A) \oplus H_1(B) \to H_1(M) \to \dots,$$
(2)

учитывая, что средние гомологии M нулевые и так как  $\beta_1(A)$  и  $\beta_1(B)$  нетривиальны (это следует, например, из эпиморфности  $\phi$  в (1)), имеем  $(i^A_*, i^B_*)$  — изоморфизм. Следовательно, Ker  $i^A_* = \text{Im } i^B_* \neq 0$  и Ker  $i^B_* = \text{Im } i^A_* \neq 0$ . В частности, имеем

$$\beta_1(A \cap B) = \beta_1(A) + \beta_1(B) \ge 2. \tag{3}$$

*Случай 4.*  $\mathcal{F}$  содержит компактный слой типа  $E^4$ .

В этом случае из предложения 1 следует, что все слои и блоки асферичны. Предположим  $cd\pi_1(C) < 3$ . Тогда  $H^3(C) \cong H_2(C, \partial C) = 0$ . Из точной последовательности пары следует, что  $i_C: H_1(\partial C) \to H_1(C)$  — мономорфизм. Следовательно,  $i_*^A$  — мономорфизм. Отсюда Im  $i_*^B = 0$ , чего не может быть, как отмечалось выше. Из этого противоречия следует, что  $cd\pi_1(C) \ge 3$ . Из аналогичных соображений  $cd\pi_1(D) \ge 3$ .

Напомним следующее свойство группы  $\pi_1(M) = \pi_1(A \bigcup B)$  (здесь M — произвольное связное многообразие с линейно связным пересечением  $A \cap B$ ):

Теорема 4 [12]. Если для некоторой группы G следующая диаграмма коммутативна:



то однозначно определен гомоморфизм  $\sigma: \pi_1(M) \to G$  такой, что  $\rho_i = \sigma \circ \psi_i$ , i = 1, 2, 3, где  $\phi_1, \phi_2$ , а также  $\psi_1: \pi_1(A) \to \pi_1(M), \psi_2: \pi_1(B) \to \pi_1(M), \psi_3: \pi_1(A \cap B) \to \pi_1(M)$ гомоморфизмы, индуцированные включениями.

Отметим два важных следствия из данной теоремы:

Следствие 1. Если хотя бы один из гомоморфизмов  $\phi_i$  не сюрьективен, то  $\pi_1(M)$  нетривиальна.

Следствие 2. Пусть N - группа, порожденная  $\operatorname{Ker} \phi_1 \bigcup \operatorname{Ker} \phi_2$ . Если  $N \neq \pi_1(A \cap B)$ , то  $\pi_1(M)$  нетривиальна.

**Утверждение 2.** Пусть M — замкнутое пятимерное многообразие с  $C^2$ -слоением коразмерности один неотрицательной секционной кривизны. Если слоение содержит компактный асферический слой, то  $\pi_1(M) \neq 0$ . В частности, M не может быть гомеоморфно пятимерной сфере.

**Доказательство.** Заметим, что  $\partial C$  плоское (по теореме 2) и, по известной теореме Бибербаха, содержит подгруппу конечного индекса, изоморфную  $\mathbb{Z}^4$ . Из предположения, что  $\pi_1(M)$  тривиальна, и следствия 1 следует, что  $\phi_1(\mathbb{Z}^4)$  и  $\phi_2(\mathbb{Z}^4)$  имеют конечный индекс в  $\pi_1(A)$  и  $\pi_1(B)$  соответственно. Так как  $cd\pi_1(A) \ge 3$  и  $cd\pi_1(B) \ge 3$ , то  $cd \operatorname{Ker} \phi_1 \cap \mathbb{Z}^4 =$  $= cd \operatorname{Ker} \phi_1 \le 1$  и  $cd \operatorname{Ker} \phi_2 \cap \mathbb{Z}^4 = cd \operatorname{Ker} \phi_2 \le 1$ . Так как группа  $\pi_1(\partial C) \cong \pi_1(A \cap B)$  имеет полиномиальный рост, она не содержит подгруппу  $\mathbb{Z} * \mathbb{Z}$ . А так как группы с  $cd\pi \le 1$  — это свободные произведения группы  $\mathbb{Z}$ , то ядро  $\operatorname{Ker} \phi_i$  либо тривиально, либо изоморфно  $\mathbb{Z}$ . Если одна из групп  $\operatorname{Ker} \phi_i$  тривиальна, то очевидно, что  $N \ne \pi_1(A \cap B)$ , и  $\pi_1(M)$  нетривиальна по следствию 2. Предположим  $\operatorname{Ker} \phi_1 = \operatorname{Ker} \phi_2 = \mathbb{Z}$ . Обозначим соответствующие образующие через *a* и *b*. Так как обе группы  $\operatorname{Ker} \phi_1$  и  $\operatorname{Ker} \phi_2$  нормальны, имеем следующие соотношения в группе *N*:

$$aba^{-1} = b^k, \qquad bab^{-1} = a^l.$$

Если  $k \neq 1$  и  $l \neq 1$ , то группа  $N = I(N) := \{n \in N : \exists p : n^p \in N'\}$ . Предположим  $N = \pi_1(A \cap B)$ , тогда  $\beta_1(A \cap B) = \beta_1(\partial C) = 0$ . Но из (3) следует, что это невозможно.

Отсюда мы заключаем, что k или l равно 1 и, учитывая, что N не имеет кручения,  $N = \mathbb{Z}^2$ . Но тогда  $N \neq \pi_1(A \cap B)$  по теореме 2, и по следствию 2  $\pi_1(M) \neq 0$ , что невозможно. Следовательно, предположение, что  $\pi_1(M)$  — тривиальна, неверно. Это завершает доказательство предложения.

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

Случай 5.  $\mathcal{F}$  содержит компактный слой K типа  $S^2 \times E^2$ .

Из леммы 1 следует, что  $\partial C$ ,  $\partial D$  и  $A \cap B$  гомотопически эквивалентны. Из (3) получаем, что  $\mathbb{Z}^2 \subset H_1(K)$ . Кроме того, по теореме 2  $\pi_1(K)$  содержит конечную подгруппу  $\mathbb{Z}^2$ .

Легко показать, что равенство  $\chi(K) = 0$  всегда имеет место для компактного слоя K любого трансверсально ориентируемого слоения коразмерности один замкнутого многообразия  $M^n$ , при условии, что [K] = 0 в  $H_{n-1}(M^n)$  (см. [11]). В силу теоремы 10.12 работы [13], учитывая ориентируемость слоев, единственно возможным вариантом является случай, когда K гомотопически эквивалентно  $S^2 \times S^1$ -расслоению над  $S^1$ . Поэтому  $\pi_1(K)$  гомеоморфна либо  $\mathbb{Z}^2$ , либо фундаментальной группе бутылки Клейна. Но так как  $\mathbb{Z}^2 \subset H_1(K)$ , мы заключаем, что  $\pi_1(K) \cong \mathbb{Z}^2$ . Заметим, что касательное расслоение TK есть ограничение  $T\mathcal{F}$ на К. Поэтому полный класс Штифеля–Уитни w(TK) = 0. Согласно [13, Cor. 6.11.1] К определяется с точностью до гомеоморфизма полным классом Штифеля — Уитни и фундаментальной группой, поэтому K гомеоморфно  $S^2 \times T^2$ . Из утверждения 1 и теоремы об *s*-кобордизме [14], учитывая, что  $Wh(\pi_1(K)) = Wh(\mathbb{Z}^2) = 0$ , получаем, что если  $\mathcal{F}$  содержит блок B с двумя связными компонентами границы, то  $B \simeq S^2 \times T^2 \times I$ . Теперь многообразие M, как и выше, можно представить в виде объединения  $M = A \bigcup B$ , где  $A \bigcap B \simeq S^2 \times T^2 \times I$ , если множество блоков с двумя компонентами связности границы непусто, и  $A \cap B \simeq S^2 \times T^2$  в противном случае. Из последовательности (2) ввиду нетривиальности  $\beta_1(A)$  и  $\beta_1(B)$  немедленно следует, что

$$H_1(C) \cong H_1(D) \cong \mathbb{Z}.$$
(4)

В частности, отсюда и теоремы 3 следует, что блоки C и D собственные и их внутренности являются расслоением над  $S^1$  с типичным слоем L. Комбинируя (4) со следствием 1 и тем, что  $\pi_1(S^2 \times T^2) \cong \mathbb{Z}^2$ , получаем, что  $\pi_1(C)$  и  $\pi_1(D)$  абелевы, и единственно возможным вариантом является случай, когда фундаментальная группа типичного слоя L как в C, так и в D тривиальна. Более того, типичный слой L должен иметь один конец, так как в противном случае  $L \cong S^3 \times E$  имеет кокомпактную группу изометрий и должен накрывать K (см. [9]), что невозможно.

Без ограничения общности рассмотрим блок C. Из доказанного следует, что  $\partial C \simeq S^2 \times T^2$ . Учитывая результат Нисимори [15], описывающий структуру слоения в окрестности компактного слоя с абелевой голономией, нетрудно построить везде, кроме нижнего основания, трансверсальное гладкое вложение  $j: T^2 \times I \to C$  такое, что  $j_0 := j|_{T^2 \times 0}$  совпадает с ограничением вложения граничного слоя  $i: S^2 \times T^2 \to C$  на  $s \times T^2$  для некоторой точки  $s \in S^2$ . Так как слоение внутри C является расслоением, единственно возможным вариантом индуцированного на торе  $j_1(T^2) := j(T^2 \times 1)$  слоения  $\mathcal{G}$  является расслоение окружностями. Так как типичный слой внутри C имеет один конец, нетрудно показать, что двойственная по Пуанкаре к слоям  $\mathcal{G}$  окружность  $l \subset j_1(T^2)$  является не только сечением расслоения  $\mathcal{G}$ , но и сечением расслоения  $L \to \operatorname{int} C \xrightarrow{p} S^1$ . Таким образом, мы имеем послойное вложение  $T^2 \to int C$ . Рассмотрим отображение спектральных последовательностей расслоений  $E_{ql}^p \to E_{ql}'^p$ , индуцированное включением  $j_1: T^2 \to \operatorname{int} C$ . Так как  $\pi_1(L) = H_1(L) = 0$ , имеем  $j_1:[T^2] \cong j_{1*}E_{11}^2 \subset E_{11}'^2 \cong H_1(S^1; H_1(L)) = 0$ . Следовательно,  $j_{1*}[T^2] = j_{0*}[T^2] = i_*[T^2] = 0$ . Аналогичное утверждение верно и для блока D. Так как  $A \cap B \simeq S^2 \times T^2 \times I$ , то в точной последовательности Майера–Вийеториса

$$\cdots \to H_3(M) \to H_2(A \cap B) \xrightarrow{(i_*^A, i_*^B)} H_2(A) \oplus H_2(B) \to H_2(M) \to \cdots$$

 $0 \neq [T^2] \subset \text{Ker}(i_*^A, i_*^B)$ , и мы заключаем, что  $H_3(M) \neq 0$ . Значит, многообразие M не может быть гомеоморфно пятимерной сфере.

Случай 6.  $\mathcal{F}$  содержит компактный слой K типа  $S^3 \times E$ .

По теореме 2  $\pi_1(K)$  содержит кокомпактную подгруппу, изоморфную  $\mathbb{Z}$ . Следовательно,  $\beta_1(K) \leq 1$ . Но это противоречит неравенству (3), так как K и  $A \bigcap B$  гомотопически эквивалентны. Поэтому этот случай также приводит к противоречию. Теорема доказана.

Автор выражает благодарность проф. А.А. Борисенко за внимание к работе и полезные замечания.

- 1. *Болотов Д. В.* Слоения неотрицательной кривизны на замкнутых трехмерных многообразиях // Мат. сб. 2009. **200**. С. 3–16.
- 2. Болотов Д. В. Гиперслоения неотрицательной кривизны Риччи // Успехи мат. наук. 2000. **55**. С. 333–334.
- Stuck G. Un analogoue feuillete du theoreme de Cartan-Hadamard // C. r. Acad. Sci. Paris. 1991. -313. - P. 519–522.
- Cheeger J., Gromoll D. On structure of complete manifolds of nonnegative curvature // Ann. Math. 1972. – 96. – P. 413–443.
- Болотов Д. В. О структуре слоений коразмерности один неотрицательной кривизны // Тр. конф. "Актуальные проблемы современной математики, механики и информатики". – Харьков, 2011. – С. 324–331.
- Imanishi H. Structure of codimension one foliations which are almost without holonomy // J. Math. Kyoto Univ. – 1976. – 313, No 1. – P. 93–99.
- Walschap G. Nonnegative curved manifolds with souls of codimension 2 // J. Different. Geom. 1988. 27. – P. 525–537.
- Guijarro L., Walschap G. The metric projection onto the soul // Trans. Amer. Math. Soc. 1999. 352. -P. 55-69.
- Adams S., Stuck G. Splitting of non-negatively curved leaves in minimal sets of foliations // Duke Math. J. - 1993. - 71. - P. 71-92.
- 10. Новиков С. П. Топология слоений // Тр. Моск. мат. о-ва. 1965. **14**. С. 249–278.
- 11. Тамура И. Топология слоений. Москва: Мир, 1979. 317 с.
- 12. Масси У., Столлингс Д. Алгебраическая топология. Введение. Москва: Мир, 1977. 344 с.
- 13. Hillman J. Four-manifolds, geometries and knots // Geometry & Topology. 2002. 5. P. 1-396.
- 14. Freedman M., Teichner P. Teichner 4-manifold topology // Invent. Math. 1995. 122, No 3. P. 509-529.
- 15. Nishimori T. Compact leaves with abelian holonomy // Tohoku Math. J. 1975. 27. P. 259-272.

Физико-технический институт низких температур Поступило в редакцию 31.05.2012 НАН Украины им. Б. И. Веркина, Харьков

### Д.В. Болотов

# Топологія шарувань невід'ємної кривини на п'ятивимірних многовидах

Доведено, що замкнений многовид, гомеоморфний п'ятивимірній сфері, не припускає шарування ковимірності один невід'ємної кривини.

# D.V. Bolotov

# Topology of nonnegative curvature foliations on five-dimensional manifolds

We prove that a closed manifold homeomorphic to a five-dimensional sphere does not admit a codimension one foliation of nonnegative curvature.

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

УДК 517.5 © **2012** 

# В.А. Войтович, А.С. Сердюк

# Наближення класів аналітичних функцій інтерполяційними аналогами сум Валле Пуссена

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. Л. Горбачуком)

Одержано асимптотичні рівності для точних верхніх меж наближень інтерполяційними аналогами сум Валле Пуссена на класах  $2\pi$ -періодичних функцій  $C^{\psi}_{\beta,s}$  та  $C^{\psi}_{\beta}H_{\omega}$ , які задаються мультиплікаторами  $\psi(k)$  і зсувами за аргументом  $\beta \in \mathbb{R}$ , за умови, що послідовності  $\psi(k)$  задовольняють умову Даламбера  $\mathcal{D}_q$ :  $\lim_{k\to\infty} \frac{\psi(k+1)}{\psi(k)} = q, q \in (0,1)$ . У цьому випадку функції із зазначених класів допускають регулярне продовження у фіксовану смугу  $|\operatorname{Im} z| < \ln(1/q)$  комплексної площини, тобто є аналітичними функціями.

Нехай  $L_s, 1 \leq s < \infty$ , — простір сумовних у *s*-му степені на  $(0, 2\pi)$   $2\pi$ -періодичних функцій f(t) з нормою  $||f||_s = \left(\int_{-\pi}^{\pi} |f(t)|^s dt\right)^{1/s}, L_{\infty}$  — простір вимірних істотно обмежених  $2\pi$ -періодичних функцій f(t) з нормою  $||f||_{\infty} = \operatorname{ess sup}_t |f(t)|, C$  — простір неперервних  $2\pi$ -періодичних функцій f(t), в якому норма задається рівністю  $||f||_C = \max_t |f(t)|$ .

Нехай далі  $L^{\psi}_{\beta}\mathfrak{N}, \mathfrak{N} \subset L_1, -$  клас 2 $\pi$ -періодичних сумовних функцій  $f(f \in L_1)$ , які майже для всіх  $x \in \mathbb{R}$  можуть бути подані у вигляді згортки

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \Psi_{\beta}(t) \varphi(x+t) dt, \qquad a_0 \in \mathbb{R}, \qquad \varphi \in \mathfrak{N}, \qquad \varphi \perp 1, \tag{1}$$

з фіксованим ядром  $\Psi_{\beta}(t)$ , ряд Фур'є якого має вигляд

$$S[\Psi_{\beta}(t)] = \sum_{k=1}^{\infty} \psi(k) \cos\left(kt + \frac{\beta\pi}{2}\right), \qquad \psi(k) > 0, \qquad \beta \in \mathbb{R}.$$

Функцію  $\varphi$  з рівності (1) називають ( $\psi, \beta$ )-похідною функції f і позначають через  $f_{\beta}^{\psi}$ .

В роботі як множини  $\mathfrak N$  виступають множини

$$U_s = \{ \varphi \in L_s \colon \|\varphi\|_s \leqslant 1 \}, \qquad 1 \leqslant s \leqslant \infty, \tag{2}$$

а також

$$H_{\omega} = \{ \varphi \in C \colon \omega(\varphi; t) \leqslant \omega(t) \}, \tag{3}$$

де  $\omega(\varphi;t) = \sup\{|\varphi(x_1) - \varphi(x_2)| : |x_1 - x_2| \leq t, x_1, x_2 \in \mathbb{R}\}$  — модуль неперервності функції  $\varphi$ , а  $\omega(t)$  — фіксований опуклий модуль неперервності. Покладемо далі  $C^{\psi}_{\beta}\mathfrak{N} = C \bigcap L^{\psi}_{\beta}\mathfrak{N}$ . Для класів  $C^{\psi}_{\beta}\mathfrak{N}$  рівність (1) розуміється як рівність в кожній точці  $x \in \mathbb{R}$ . Класи  $L^{\psi}_{\beta}\mathfrak{N}$  та

 $C^{\psi}_{\beta}\mathfrak{N}$  введені О.І. Степанцем (див., наприклад, [1, с. 131–142]). Для зручності покладемо

 $C_{\beta,s}^{\stackrel{\vee}{\psi}} := C_{\beta}^{\psi}U_s.$  При кожному фіксованому  $q \in (0,1)$  через  $\mathcal{D}_q$  позначимо множину додатних послідовностей  $\psi(k), k \in \mathbb{N},$  для яких виконується умова  $\lim_{k \to \infty} \frac{\psi(k+1)}{\psi(k)} = q$ . Основні результати даної роботи отримані для класів  $C^{\psi}_{\beta}\mathfrak{N}$ , що визначаються послідовностями  $\psi\in\mathcal{D}_q$  при деякому  $q \in (0, 1)$ . У цьому випадку (див. [1, с. 351]) множини  $C^{\psi}_{\beta} \mathfrak{N}$  складаються з 2 $\pi$ -періодичних функцій f(x), що допускають регулярне продовження в смугу  $|\operatorname{Im} z| \leq \ln(1/q)$  комплексної площини, тобто з аналітичних функцій.

Важливим частинним випадком класів  $C^{\psi}_{\beta}\mathfrak{N}$ , для яких  $\psi \in \mathcal{D}_q$ ,  $q \in (0,1)$ , є класи інтегралів Пуассона, що складаються з функцій вигляду

$$f(x) = A_0 + \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varphi(x+t) P_{q,\beta}(t) dt, \qquad A_0 \in \mathbb{R}, \qquad \varphi \in \mathfrak{N}, \qquad \varphi \perp 1,$$

де

$$P_{q,\beta} = \sum_{k=1}^{\infty} q^k \cos\left(kt + \frac{\beta\pi}{2}\right), \qquad q \in (0,1), \qquad \beta \in \mathbb{R}, \quad -$$

ядро Пуассона з параметрами q та  $\beta$ . У цьому випадку класи  $C^{\psi}_{\beta}\mathfrak{N}$  позначають через  $C^{q}_{\beta}\mathfrak{N}$ .

Нехай  $f \in C$  і  $\widetilde{S}_{n-1}(f;x)$  — тригонометричний поліном порядку n-1, що інтерполює функцію f(x) у точках  $x_k^{(n-1)} = 2k\pi/(2n-1), k \in \mathbb{Z}$ , тобто такий, що

$$\widetilde{S}_{n-1}(f; x_k^{(n-1)}) = f(x_k^{(n-1)}), \qquad k \in \mathbb{Z}.$$

Поліном  $\widetilde{S}_{n-1}(f;x)$  можна записати у вигляді (див., наприклад, [2, с. 13–14])

$$\widetilde{S}_{n-1}(f;x) = \frac{a_0^{(n-1)}}{2} + \sum_{k=1}^{n-1} (a_k^{(n-1)} \cos kx + b_k^{(n-1)} \sin kx),$$
(4)

де

$$a_k^{(n-1)} = \frac{2}{2n-1} \sum_{j=0}^{2n-2} f(x_j^{(n-1)}) \cos k x_j^{(n-1)}, \qquad k = 0, 1, \dots, n-1,$$
(5)

$$b_k^{(n-1)} = \frac{2}{2n-1} \sum_{j=0}^{2n-2} f(x_j^{(n-1)}) \sin k x_j^{(n-1)}, \qquad k = 1, 2, \dots, n-1, \quad -$$
(6)

коефіцієнти Фур'є–Лагранжа функції f, за системою вузлів  $x_k^{(n-1)}$ .

Позначимо через  $\widetilde{V}_{n,p}(f;x)$  поліноми вигляду

$$\widetilde{V}_{n,p}(f;x) = \frac{1}{p} \sum_{k=n-p}^{n-1} \widetilde{S}_k^{(n-1)}(f;x), \qquad n, p \in \mathbb{N}, \qquad p \leqslant n,$$

$$\tag{7}$$

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

де  $\widetilde{S}_k^{(n-1)}(f;x)$ — частинні суми порядку kполіном<br/>а $\widetilde{S}_{n-1}(f;x)$ виду (4), тобто

$$\widetilde{S}_{k}^{(n-1)}(f;x) = \frac{a_{0}^{(n-1)}}{2} + \sum_{j=1}^{k} \left( a_{j}^{(n-1)} \cos jx + b_{j}^{(n-1)} \sin jx \right),$$

 $a_j^{(n-1)}$ і  $b_j^{(n-1)}$  означені формулами (5) та (6) відповідно. При p = 1 суми  $\widetilde{V}_{n,p}(f;x)$  збігаються з інтерполяційними поліномами  $\overset{\sim}{S}_{n-1}(f;x)$ . Для класичних сум Валле Пуссена  $V_{n,p}(f;x)$  має місце зображення

$$V_{n,p}(f;x) = \frac{1}{p} \sum_{k=n-p}^{n-1} S_k(f;x),$$
(8)

де  $S_k(f;x)$  — частинні суми ряду Фур'є функції f, тому суми (7) можна розглядати, як інтерполяційні аналоги сум (8).

У роботі досліджується асимптотична поведінка при  $n-p \to \infty$  і  $p \to \infty$  величин

$$\mathcal{E}(C^{\psi}_{\beta,s};\widetilde{V}_{n,p};x) = \sup_{f \in C^{\psi}_{\beta,s}} |f(x) - \widetilde{V}_{n,p}(f;x)|,$$
(9)

$$\mathcal{E}(C^{\psi}_{\beta}H_{\omega};\widetilde{V}_{n,p};x) = \sup_{f \in C^{\psi}_{\beta}H_{\omega}} |f(x) - \widetilde{V}_{n,p}(f;x)|,$$
(10)

при довільних  $x \in \mathbb{R}, \psi \in \mathcal{D}_q, q \in (0,1), \beta \in \mathbb{R}.$ 

Для формулювання основних результатів введемо такі позначення:

$$K_{q,p}(u) = 2^{-1/u} \left\| \frac{\sqrt{1 - 2q^p \cos pt + q^{2p}}}{1 - 2q \cos t + q^2} \right\|_u, \qquad 1 \le u \le \infty, \qquad q \in (0,1), \qquad p \in \mathbb{N},$$
(11)

$$\varepsilon_m = \sup_{k \ge m} \left| \frac{\psi(k+1)}{\psi(k)} - q \right|.$$
(12)

**Теорема 1.** Нехай  $\psi \in \mathcal{D}_q$ ,  $q \in (0,1)$ ,  $\beta \in \mathbb{R}$ ,  $1 \leq s \leq \infty$ ,  $n, p \in \mathbb{N}$ ,  $p \leq n$   $i \omega(t)$  — опуклий вгору модуль неперервності, що задовольняе умову  $\lim_{t \to 0} (\omega(t)/t) = \infty$ . Тоді для довільного  $x \in \mathbb{R}$  при  $n - p \to \infty$   $i \ p \to \infty$  мають місце асимптотичні рівності

$$\mathcal{E}(C_{\beta,s}^{\psi}; \widetilde{V}_{n,p}; x) = \frac{\psi(n-p+1)}{p} \left( \frac{\|\cos t\|_{s'}}{\pi^{1+\frac{1}{s'}}} K_{q,p}(s') + O(1) \left( \frac{1}{(n-p+1)(1-q)^3} + \frac{\varepsilon_{n-p+1}}{(1-q)^3} + \frac{\psi(n)}{\psi(n-p+1)} \frac{p}{1-q} \right) \right),$$
(13)

$$\mathcal{E}(C^{\psi}_{\beta}H_{\omega};\tilde{V}_{n,p};x) = \frac{\psi(n-p+1)}{p} \left(\frac{4}{\pi^2} \frac{1-q^{2p}}{1-q^2} \mathbf{K}(q^p) \int_{0}^{\pi/2} \omega\left(\frac{2t}{n-p+1}\right) \sin t dt + O(1) \left(\frac{\omega(\pi)}{(n-p+1)(1-q)^3} + \omega\left(\frac{1}{n-p+1}\right) \left(\frac{\varepsilon_{n-p+1}}{(1-q)^3} + \frac{\psi(n)}{\psi(n-p+1)}\frac{p}{1-q}\right)\right)\right),$$
(14)

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

 $\partial e \ s' = \frac{s}{s-1}, \ \mathbf{K}(\rho) = \int_{0}^{\pi/2} \frac{dt}{\sqrt{1-\rho^2 \sin^2 t}} - noehuŭ eninmuuhuŭ ihmespan nepuoro pody,$  $K_{-}(u) \ ma \in \mathcal{L}_{0}$ 

 $K_{q,p}(u)$  та  $\varepsilon_{n-p+1}$  означені рівностями (11) та (12) відповідно, а O(1) — величини, рівномірно обмежені за всіма розглядуваними параметрами.

**Доведення.** З леми 2 роботи [3, с. 287] випливає, що за умови  $\sum_{k=1}^{\infty} \psi(k) < \infty$  для довільної функції  $f \in C^{\psi}_{\beta} X$ , де  $X = L_s$  або X = C, у кожній точці  $x \in \mathbb{R}$  має місце рівність

$$\widetilde{\rho}_{n,p}(f;x) = \rho_{n,p}(f;x) + O(1)E_n(f^{\psi}_{\beta})_X \sum_{k=n}^{\infty} \psi(k),$$
(15)

в якій  $\rho_{n,p}(f;x) = f(x) - V_{n,p}(f;x)$ ,  $E_n(\varphi)_X$  — найкраще наближення функції  $\varphi$  тригонометричними поліномами порядку, не вищого ніж n-1, в метриці простору X, а O(1) — величина, рівномірно обмежена відносно всіх розглядуваних параметрів.

З леми 1 роботи [4, с. 379] випливає, що коли  $\psi \in \mathcal{D}_q, q \in (0, 1)$ , то має місце нерівність

$$\sum_{k=n}^{\infty} \psi(k) \leqslant \psi(n) \left( \frac{1}{1-q} + \frac{\varepsilon_n}{(1-q)(1-q-\varepsilon_n)} \right).$$
(16)

При досить великих значеннях n маємо  $\varepsilon_n < (1-q)/2$ , а отже, при  $n \to \infty$ 

$$\sum_{k=n}^{\infty} \psi(n) = O(1) \frac{\psi(n)}{1-q}.$$
(17)

Розглянувши точні верхні межі від модулів обох частин у рівності (15) за класом  $C^{\psi}_{\beta,s}$ ,  $1 \leq s \leq \infty$ , з урахуванням (17) отримаємо оцінку

$$\mathcal{E}(C^{\psi}_{\beta,s};\widetilde{V}_{n,p};x) = \mathcal{E}(C^{\psi}_{\beta,s};V_{n,p}) + O(1)\frac{\psi(n)}{1-q},$$
(18)

де  $\mathcal{E}(C^{\psi}_{\beta}\mathfrak{N}; V_{n,p}) = \sup_{f \in C^{\psi}_{\beta}\mathfrak{N}} |f(x) - V_{n,p}(f;x)|$ . З роботи [5, с. 9] випливає, що коли  $\psi \in \mathcal{D}_q$ ,  $q \in (0,1), \beta \in \mathbb{R}, 1 \leq s \leq \infty, n, p \in \mathbb{N}$  та  $p \leq n$ , то при  $n - p \to \infty$  і  $p \to \infty$  має місце асимптотична рівність

$$\mathcal{E}(C^{\psi}_{\beta,s}; V_{n,p}) = \frac{\psi(n-p+1)}{p} \left( \frac{\|\cos t\|_{s'}}{\pi^{1+\frac{1}{s'}}} K_{q,p}(s') + O(1) \left( \frac{1}{(n-p+1)(1-q)^3} + \frac{\varepsilon_{n-p+1}}{(1-q)^3} \right) \right), \quad (19)$$

де s' = s/(s-1), а O(1) — величина, рівномірно обмежена відносно всіх розглядуваних параметрів.

На основі (18) та (19) отримаємо рівність (13).

Враховуючи очевидні співвідношення  $1 - q^p \leqslant \sqrt{1 - 2q^p \cos pt + q^{2p}} \leqslant 1 + q^p$ , можемо записати

$$K_{q,p}(s') = 2^{-1/s'} \left\| \frac{1}{1 - 2q\cos t + q^2} \right\|_{s'} + O(1) \frac{q^p}{(1 - q)^2}.$$
(20)

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

Оскільки  $2^{-1/s'} \left\| \frac{1}{1 - 2q \cos t + q^2} \right\|_{s'} \ge \frac{1}{(1 + q)^2}$ , то, як випливає з (20), формула (13) є асимптотичною рівністю при  $p \to \infty$ ,  $n - p \to \infty$ .

Якщо  $f \in C^{\psi}_{\beta}H_{\omega}$ , то з (15) та (17) маємо

$$\tilde{\rho}_{n,p}(f;x) = \rho_{n,p}(f;x) + O(1)E_n(f^{\psi}_{\beta})C\frac{\psi(n)}{1-q}.$$
(21)

Внаслідок нерівності Джексона (див., наприклад, [6, с. 61]) існує абсолютна стала K > 0 така, що  $E_n(f^{\psi}_{\beta})_C \leq K\omega(1/n)$ , тому, розглянувши точні верхні межі від модулів обох частин рівності (21) за класом  $C^{\psi}_{\beta}H_{\omega}$ , отримаємо

$$\mathcal{E}(C^{\psi}_{\beta}H_{\omega};\widetilde{V}_{n,p};x) = \mathcal{E}(C^{\psi}_{\beta}H_{\omega};V_{n,p}) + O(1)\omega\left(\frac{1}{n}\right)\frac{\psi(n)}{1-q}.$$
(22)

З роботи [5, с. 11] випливає, що коли  $\psi \in \mathcal{D}_q$ ,  $q \in (0,1)$ ,  $\beta \in \mathbb{R}$ ,  $n, p \in \mathbb{N}$ ,  $p \leq n$ , а  $\omega(t)$  — опуклий вгору модуль неперервності, що задовольняє умову  $\lim_{t\to 0} (\omega(t)/t) = \infty$ , то при  $n - p \to \infty$  і  $p \to \infty$  має місце асимптотична рівність

$$\mathcal{E}(C^{\psi}_{\beta}H_{\omega};V_{n,p}) = \frac{\psi(n-p+1)}{p} \left(\frac{4}{\pi^2} \frac{1-q^{2p}}{1-q^2} \mathbf{K}(q^p) \int_{0}^{\pi/2} \omega\left(\frac{2t}{n-p+1}\right) \sin t dt + O(1) \left(\frac{\omega(\pi)}{(n-p+1)(1-q)^3} + \frac{\varepsilon_{n-p+1}}{(1-q)^3} \omega\left(\frac{1}{n-p+1}\right)\right)\right),$$
(23)

де  $\mathbf{K}(\rho)$  — повний еліптичний інтеграл першого роду, а O(1) — величина, рівномірно обмежена відносно всіх розглядуваних параметрів. Із (22) та (23) отримуємо рівність (14). Теорему доведено.

У випадку класів інтегралів Пу<br/>ассона  $C^q_\beta \mathfrak{N}$ з теореми 1 отримуємо таке твердження.

**Наслідок 1.** Нехай  $q \in (0,1)$ ,  $\beta \in \mathbb{R}$ ,  $1 \leq s \leq \infty$ ,  $n, p \in \mathbb{N}$ ,  $p \leq n$   $i \omega(t)$  — опуклий вгору модуль неперервності, що задовольняє умову  $\lim_{t\to 0} (\omega(t)/t) = \infty$ . Тоді для довільного  $x \in \mathbb{R}$  при  $n - p \to \infty$   $i p \to \infty$  мають місце асимптотичні рівності

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(C_{\beta,s}^{q};\widetilde{V}_{n,p};x) &= \frac{q^{n-p+1}}{p} \bigg( \frac{\|\cos t\|_{s'}}{\pi^{1+\frac{1}{s'}}} K_{q,p}(s') + O(1) \frac{1}{(n-p+1)(1-q)^{3}} + \frac{pq^{p-1}}{1-q} \bigg), \\ \mathcal{E}(C_{\beta}^{q}H_{\omega};\widetilde{V}_{n,p};x) &= \frac{q^{n-p+1}}{p} \bigg( \frac{4}{\pi^{2}} \frac{1-q^{2p}}{1-q^{2}} \mathbf{K}(q^{p}) \int_{0}^{\pi/2} \omega \bigg( \frac{2t}{n-p+1} \bigg) \sin t dt + \\ &+ O(1) \bigg( \frac{\omega(\pi)}{(n-p+1)(1-q)^{3}} + \omega \bigg( \frac{1}{n-p+1} \bigg) \frac{pq^{p-1}}{1-q} \bigg) \bigg), \end{aligned}$$

de s' = s/(s - 1),  $\mathbf{K}(\rho)$  — повний еліптичний інтеграл першого роду, величина  $K_{q,p}(u)$  означена рівністю (11), а O(1) — величини, рівномірно обмежені за всіма розглядуваними параметрами.

Прикладами опуклих модулів неперервності  $\omega(t)$ , що задовольняють умову  $\lim_{t\to 0} (\omega(t)/t) = \infty$ , є функції  $\omega(t) = t^{\alpha}$ ,  $\alpha \in (0,1)$ ,  $\omega(t) = \ln^{\beta}(t+1)$ ,  $\beta \in (0,1)$ , та інші. Відзначимо, що у випадку  $\omega(t) = t^{\alpha}$ ,  $\alpha \in (0,1)$ , класи  $H_{\omega}$  перетворюються у відомі класи Гельдера порядку  $\alpha$ , що позначаються через  $H^{\alpha}$ . В цьому випадку рівність (14) набуває вигляду

$$\mathcal{E}(C^{\psi}_{\beta}H^{\alpha}; \widetilde{V}_{n,p}; x) = \frac{\psi(n-p+1)}{p} \left( \frac{2^{\alpha+2}}{\pi^2(n-p+1)^{\alpha}} \frac{1-q^{2p}}{1-q^2} \mathbf{K}(q^p) \int_{0}^{\pi/2} t^{\alpha} \sin t dt + O(1) \left( \frac{\pi^{\alpha}}{(n-p+1)(1-q)^3} + \frac{1}{(n-p+1)^{\alpha}} \left( \frac{\varepsilon_{n-p+1}}{(1-q)^3} + \frac{\psi(n)}{\psi(n-p+1)} \frac{p}{1-q} \right) \right) \right)$$

- 1. Степанец А. И. Методы теории приближений: В 2 ч. Ч. 1. Київ, 2002. 427 с. (Праці Інституту математики НАН України; Т. 40).
- 2. Зигмунд А. Тригонометрические ряды: В 2 т. Москва: Мир, 1965. Т. 2. 538 с.
- Сердюк А. С., Войтович В. А. Наближення класів цілих функцій інтерполяційними аналогами сум Валле Пуссена // Теорія наближення функцій та суміжні питання: Зб. праць Ін-ту математики НАН України. – 2010. – 7, № 1. – С. 274–297.
- 4. Степанец А. И., Сердюк А. С. Приближение суммами Фурье и наилучшие приближения на классах аналитических функций // Укр. мат. журн. 2000. **52**, № 3. С. 375–395.
- Serdyuk A. S., Ovsii Ie. Yu., Musienko A. P. Approximation of classes of analytic functions by de la Vallee Poussin sums in uniform metric. – arXiv:1112.0967. – 14 p.
- 6. *Степанец А. И.* Методы теории приближений: В 2 ч. Ч. 2. Київ, 2002. 468 с. (Праці Інституту математики НАН України; Т. 40).

Інститут математики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 20.06.2012

# В.А. Войтович, А.С. Сердюк

# Приближение классов аналитических функций интерполяционными аналогами сумм Валле Пуссена

Получены асимптотические равенства для точных верхних границ приближений интерполяционными аналогами сумм Валле Пуссена на классах  $2\pi$ -периодических функций  $C_{\beta,s}^{\psi}$ и  $C_{\beta}^{\psi}H_{\omega}$ , которые задаются мультипликаторами  $\psi(k)$  и сдвигами по аргументу  $\beta \in \mathbb{R}$ , при условии, что последовательности  $\psi(k)$  удовлетворяют условию Даламбера  $\mathcal{D}_q$ :  $\lim_{k\to\infty} \psi(k+1)/\psi(k) = q, q \in (0,1)$ . В этом случае функции из указанных классов допускают регулярное продолжение в фиксированную полосу  $|\operatorname{Im} z| < \ln(1/q)$  комплексной плоскости, m. e. они являются аналитическими функциями.

#### V. A. Voytovich, A. S. Serdiyk

# Approximation of classes of analytic functions by interpolation analogs of Vallée–Poussin sums

We have found asymptotic estimates for the least upper bounds of approximations by the interpolation analogs of Vallée–Poussin sums on the classes of  $2\pi$ -periodic functions  $C^{\psi}_{\beta,s}$  and  $C^{\psi}_{\beta}H_{\omega}$ , that are set by multipliers  $\psi(k)$  and by shifts by the argument  $\beta_k$  under condition that the sequences  $\psi(k)$  satisfy the d'Alembert condition  $D_q$ ,  $q \in (0,1)$ . In this case, the functions of these classes allow a regular continuation in a fixed strip  $|\operatorname{Im} z| < \ln(1/q)$  of the complex plane i. e., they are analytic functions.

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

УДК 517.547.22 (**c**) **2012** 

#### К.Г. Малютин, О.А. Боженко

# Свободная интерполяция целыми функциями конечного порядка

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А.А. Борисенко)

Получены необходимые и достаточные критерии разрешимости задачи кратной интерполяции в классе целых функций конечного порядка и нормального типа, которые формулируются в терминах канонического произведения и меры, которая определяется узлами интерполяции.

Классическая задача интерполяции в классах целых функций состоит в нахождении функции F, принадлежащей данному классу, принимающей в заданных точках  $\{a_n\}, n \in \mathbb{N},$ узлах интерполяции, заданные значения  $\{b_n\}, n \in \mathbb{N}$ . Если на последовательность  $\{b_n\}$ накладываются минимальные ограничения, обусловленные заданным классом целых функций, то задача называется задачей свободной интерполяции.

Существенный вклад в решение таких задач внесли А. Ф. Леонтьев [1], А. В. Братищев и Ю. Ф. Коробейник [2], А. Ф. Гришин и А. Руссаковский [3], К. Г. Малютин [4]. Кроме того, в разное время этими задачами занимались Б. Я. Левин, Б. В. Винницкий, Т. И. Абанина, В. Б. Шаран, И. Б. Шепарович, Р. Э. Хейман и др.

Пусть  $\rho(r)$  — уточненный порядок в смысле Валирона,  $\lim_{r\to\infty} \rho(r) = \rho \ge 0$ . Обозначим через  $[\rho(r), \infty)$  класс целых функций типа не выше чем нормальный при  $\rho(r)$ , т.е. таких, что для функции f из этого класса существует константа  $K_f > 0$  (зависящая от f) такая, что

$$\ln|f(z)| \leqslant K_f V(|z|), \qquad z \in \mathbb{C},\tag{1}$$

где  $V(r) = r^{\rho(r)}, r \in [0,\infty), \lim_{r \to +0} V(r) \stackrel{def}{=} 1.$ 

Мы будем рассматривать задачу кратной интерполяции в классе  $[\rho(r),\infty)$ .

Определение 1. Дивизор  $D = \{a_n; q_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  (т. е. множество различных комплексных чисел  $a_n$  вместе с их кратностями  $q_n, q_n \ge 1$  — целое число) называется интерполяционным в классе  $[\rho(r), \infty)$ , если для любой последовательности комплексных чисел  $\{b_{n,j}\}, j \in \overline{1, q_n},$  $n \in \mathbb{N}$ , удовлетворяющей условию

$$\sup_{n \in \mathbb{N}} \frac{1}{V(|a_n|)} \ln^+ \max_{1 < j < q_n} \frac{|b_{n,j}|}{(j-1)!} < \infty,$$
(2)

существует целая функция F(z) класса  $[\rho(r),\infty)$  со свойством

$$F^{(j-1)}(a_n) = b_{n,j}, \qquad j \in \overline{1, q_n}, \qquad n \in \mathbb{N}.$$
(I)

Ограничение (2) на значения интерполирующей функции F(z) является следствием (1) и интегральной формулы Коши, поэтому рассматриваемая задача относится к классу задач свободной интерполяции.

Задача кратной интерполяции в классе  $[\rho(r), \infty)$  была решена в работе [2] в терминах канонического произведения E(z) множества D. При  $\rho = 0$  эта задача решена в работе [2] при двух ограничениях на функцию роста V(r):

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

1) V(r) — медленно возрастающая функция (определение авторов работы [2]);

2) V(r) — логарифмически выпуклая на  $[0,\infty)$  функция.

Других работ, в которых рассматривается случай  $\rho = 0$ , в наше поле зрения не попало.

В настоящей работе мы снимаем ограничение 1 и приводим два критерия разрешимости задачи (2): в терминах канонического произведения и в терминах меры, определяемой узлами интерполяции.

Отметим одно естественное ограничение на функцию роста V(r), связанное с тем, что класс  $[\rho(r), \infty)$  отличен от множества всех полиномов:

$$\lim_{r \to \infty} \frac{\ln r}{V(r)} = 0$$

Прежде чем сформулировать основной результат нашей работы, введем следующие обозначения и определения. Через C(z,r) мы будем обозначать открытый круг с центром в точке z радиуса r. Пусть  $D = \{a_n; q_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  — дивизор, G — множество в  $\mathbb{C}$ . Обозначим через

$$n_D(G) = \sum_{a_n \in G} q_n$$

меру, определяемую дивизором D, и рассмотрим семейство функций

$$\Phi_{D,z}(\alpha) = \frac{(n_d(C(r,\alpha|z|)) - q_z)^+}{V(|z|)}$$

где  $q_z$  — кратность ближайшей к точке z точки  $a_n$  (если таких точек несколько, то будем брать наибольшую кратность). Предположим, что точки дивизора занумерованы в порядке возрастания, т.е.  $r_1 < r_2 < \cdots < r_n < \cdots$ . Если  $D = \{a_n; q_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  — дивизор, то  $|D| = \bigcup_n a_n$ . Включение  $D \subset D' = \{s_n; p_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  означает, что  $|D| \subset |D'|$  и если  $a_n = s_n$ , то  $q_n \leq p_n$ . Если f(z) — целая функция, то через  $D_f$  будем обозначать дивизор ее корней, через  $n_f(G)$ и  $\Phi_{f,z}(\alpha)$  — величины, построенные с помощью дивизора  $D_f$ .

При нецелом  $\rho$  или  $\rho = 0$  присоединенной функцией  $E_D(z)$  дивизора D называется его каноническое произведение рода  $[\rho]$  (через  $[\cdot]$  как обычно обозначается целая часть числа). При целом  $\rho > 0$  присоединенная функция  $E_D(z)$  — это каноническое произведение рода  $\rho$ , построенное по точкам дивизора D' такого, что  $D \subset D'$ , причем точки  $\{s_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  дивизора D', отличные от точек D, простые, отделены от точек D и образуют слабо регулярное R-множество, т.е. удовлетворяют неравенству

$$|s_{n+1}| - |s_n| > d|s_n|^{1 - \rho(|s_n|)},$$

где d > 0 — фиксированное число.

Результат Братищева-Коробейника может быть сформулирован в виде следующей теоремы.

**Теорема** (Братищев–Коробейник). Пусть  $\rho(r) - уточненный порядок, <math>\lim_{r\to\infty} \rho(r) = \rho \ge 0$ . Причем если  $\rho = 0$ , то V(r) - медленно возрастающая и логарифмически выпуклая на  $[0,\infty)$  функция. Для того чтобы дивизор D был интерполяционным в классе  $[\rho(r),\infty)$ , необходимо и достаточно, чтобы его присоединенная функция  $E_D(z)$  удовлетворяла следующему условию:

$$\sup_{n \in \mathbb{N}} \frac{1}{V(|a_n|)} \ln \frac{q_n!}{|E_D^{(q_n)}(a_n)|} < \infty.$$
(3)

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

В работе мы получаем новый критерий разрешимости задачи (I). Этот критерий формулируется в терминах функций  $\Phi_{D,z}(\alpha)$  и является более удобным для проверки интерполяционности различных множеств. Для ясности изложения мы сформулируем наш результат в виде двух теорем для случая  $\rho > 0$  и для случая  $\rho = 0$ .

**Теорема 1.** Пусть  $D = \{a_n; q_n\}_{n \in \mathbb{N}} - d$ ивизор,  $\rho(r) - уточненный порядок такой, что <math>\lim_{r \to \infty} \rho(r) = \rho > 0$ . Для того чтобы дивизор D был интерполяционным в классе  $[\rho(r), \infty)$ , необходимо и достаточно, чтобы выполнялись следующие соотношения:

$$\sup_{z \in \mathbb{C}} \int_{0}^{1/2} \frac{\Phi_{D,z}(\alpha)}{\alpha} d\alpha < \infty, \tag{4}$$

$$\sup_{n\in\mathbb{N}}\frac{q_n\ln|a_n|}{V(|a_n|)}<\infty.$$
(5)

Случай  $\rho = 0$  является более сложным и требует дополнительных ограничений на функцию роста V(r).

**Теорема 2.** Пусть  $D = \{a_n; q_n\}_{n \in \mathbb{N}} - \partial u \varepsilon u s o p, \rho(r) - y m o v ненный порядок такой, что <math>\rho(r) = 0$ . Причем выполняется одно из двух условий:

а) функция V(r) логарифмически выпуклая на полуоси  $[0,\infty)$ ;

b) выполняется соотношение

$$\sup_{r>0} \frac{1}{\exp(V(r))} \max_{1 \le t \le r} \left(\frac{r}{t}\right)^{V(t)} < \infty.$$
(6)

Тогда следующие три утверждения эквивалентны:

1) дивизор D является интерполяционным в классе  $[
ho(r),\infty);$ 

2) присоединенная функция  $E_D(z)$  дивизора D удовлетворяет условию (3);

3) справедливы соотношения (4) u (5).

Доказательство теоремы 2 (как, впрочем, и теоремы 1) проводится по схеме (1)  $\implies$  $\Rightarrow$  (3)  $\implies$  (2)  $\implies$  (1). Доказательство импликаций (1)  $\implies$  (3)  $\implies$  (2) близко к рассуждениям в работе [3]. Заметим, что дополнительные условия *a* или *b* используются только в импликации (2)  $\implies$  (1), доказательство которой близко к рассуждениям работ [2, 5].

Приведем кратко доказательство теоремы. Рассмотрим импликацию  $(1) \Longrightarrow (3)$ . Докажем сначала, что  $(1) \Rightarrow (5)$ . Пусть  $F(z) - функция класса [\rho(r), \infty)$ , решающая интерполяционную задачу для последовательности  $b_{n,j}$ , где  $b_{n,j} = 0, j \in \overline{1, q_n - 1}, b_{n,q_n} = (q_n - 1)!$ . Напишем формулу Иенсена для функции F(z) в точке  $a_n$ :

$$q_{n} \ln \frac{1}{2} |a_{n}| + \int_{0}^{1/2|a_{n}|} \frac{n_{F}(C(a_{n},t)) - q_{n}}{t} dt =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \ln |F(a_{n} + \frac{1}{2}|a_{n}|e^{i\theta})| d\theta + \ln \frac{(q_{n} - 1)!}{|F(q_{n} - 1)(a_{n})|}.$$
(7)

Поскольку функция  $F \in [\rho(r), \infty)$ , то при некотором  $K_1 > 0$  выполняется неравенство

$$\ln|F(z)| \leqslant K_1 V(|z|). \tag{8}$$

21

Тогда из (7) и (8) следует неравенство (5). Аналогично доказывается, что

$$\sup_{n\in\mathbb{N}}\int_{0}^{1/2}\frac{\Phi_{D,a_n}(\alpha)}{\alpha}d\alpha<\infty.$$

Для завершения доказательства (4) остается заметить, что при  $\alpha \leqslant 1/2$ имеет место оценка

$$\int_{0}^{1/2} \frac{\Phi_{D,z}(\alpha)}{\alpha} d\alpha \leqslant K_2 \int_{0}^{1/2} \frac{\Phi_{D,a_n}(\alpha)}{\alpha} d\alpha,$$

где  $a_n$  — ближайшая к точке z точка дивизора D.

Импликация  $(1) \Longrightarrow (3)$  доказана.

Рассмотрим импликацию (3)  $\implies$  (2). Заметим, что если выполняется условие (3), то при  $\rho > 0$  присоединенная функция  $E_D(z)$  дивизора D принадлежит классу  $[\rho(r), \infty)$ . Если  $\rho = 0$ , то ее принадлежность классу  $[\rho(r), \infty)$  следует из результатов работы Рубела [6]. Используя лемму 4 из работы [2], найдем постоянную  $K_3$ , не зависящую от n, такую, что неравенство

$$\ln|E(z)| \ge -K_3 V(|z|) \tag{9}$$

выполняется в кольце  $|a_n|/2 \leq |z| \leq 3|a_n|/2$  для всех z, кроме, быть может, исключительного множества кружков  $U_n$  с общей суммой радиусов меньше  $|a_n|/4$ . Тогда найдется такое  $\delta_n \in (0, 1/2)$ , что окружность  $|z-a_n| = \delta_n |a_n|$  будет лежать вне множества  $U_n$ . В силу формулы Иенсена

$$\ln\left|\frac{E^{(q_{n})}(a_{n})}{q_{n}!}\right| = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \ln|E(a_{n} + \delta_{n}|a_{n}|e^{i\theta})| d\theta - V(|a_{n}|) \int_{0}^{\delta_{n}} \frac{\Phi_{D,a_{n}}(\alpha)}{\alpha} d\alpha - q_{n} \ln \delta_{n}|a_{n}| \ge \\ \ge \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \ln|E(a_{n} + \delta_{n}|a_{n}|e^{i\theta})| d\theta - V(|a_{n}|) \int_{0}^{1/2} \frac{\Phi_{D,a_{n}}(\alpha)}{\alpha} d\alpha - q_{n} \ln|a_{n}|.$$

Тогда из (4), (5) и (9) следует (3). Рассмотрим импликацию (2)  $\implies$  (1). Обозначим через

$$P_{k,j} = \frac{1}{(j-1)!} \left(\frac{d}{dz}\right)^{j-1} \frac{(z-a_k)^{q_k}}{E(z)}\Big|_{z=a_k},$$

где  $j = 1, 2, \ldots, q_k, k = 1, 2, \ldots$ 

Положим далее

$$\alpha_{k,m} = \frac{(-1)^{m-1}}{(m-1)!} \sum_{j=0}^{q_k-m} \frac{1}{j!} P_{k,q_k+1-m-j} b_{k,j+1}, \qquad m = 1, \dots, q_k, \qquad k = 1, 2, \dots,$$

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

$$P_k(z) = \sum_{m=1}^{q_k} \alpha_{k,m} \left[ \frac{1}{z - a_k} \left( \frac{z}{a_k} \right)^{S_k} \right]^{(m-1)},$$

где  $\{S_k\}_{k=1}^{\infty}$  — последовательность натуральних чисел, которая выбирается таким образом, что ряд

$$F(z) = E(z) \sum_{k=1}^{\infty} P_k(z)$$
(10)

принадлежит классу  $[\rho(r), \infty)$ .

Непосредственно проверяется, что формальный ряд (10) решает интерполяционную задачу (I).

Замечание. Можно показать, что при  $\rho > 0$  функция роста V(r) является выпуклой относительно  $\ln r$ , а при  $\rho > 1/e$  удовлетворяет и условию (6). Таким образом, дополнительные ограничения на V(r) при  $\rho = 0$  являются, в некотором смысле, естественными.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской темы №0111U002152.

- 1. *Леонтьев А. Ф.* К вопросу об интерполяции в классе целых функций конечного порядка // Мат. сб. 1957. **41**, № 83. С. 81–96.
- 2. Братищев А. В., Коробейник Ю. Ф. Кратная интерполяционная задача в пространстве целых функций заданного уточненного порядка // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1976. **40**, № 5. С. 1102–1127.
- Гришин А. Ф., Руссаковский А. М. Свободная интерполяция целыми функциями // Теория функций, функцион. анализ и их приложения. – 1985. – 44. – С. 32–42.
- 4. *Малютин К. Г.* Интерполяция голоморфными функциями: Дис. . . . канд. физ.-мат. наук. Харьков, 1980. 104 с.
- 5. *Малютин К. Г., Герасименко В. А.* Свободная интерполяция целыми функциями конечного гамма-типа // Мат. студії. – 2007. – **28**, № 1. – С. 45–50.
- 6. Rubel L. A. Entire and meromorphic functions. New York; Berlin; Heidelberg: Springer, 1996. 187 p.

Сумский государственный университет

Поступило в редакцию 29.05.2012

### К.Г. Малютін, О.А. Боженко

# Вільна інтерполяція цілими функціями скінченного порядку

Отримано необхідні і достатні критерії розв'язуваності задачі кратної інтерполяції в класі цілих функцій скінченного порядку і нормального типу, які формулюються в термінах канонічного добутку та міри, яка визначається вузлами інтерполяції.

### K.G. Malyutin, O.A. Bozhenko

### Free interpolation by entire functions of finite order

Necessary and sufficient criteria of resolvability of a problem of multiple interpolation in a class of entire functions of a finite order and the normal type, which are formulated in terms of a canonical product and a measure defined by interpolation knots, are obtained. УДК 517.95 © 2012

### О.А. Почекета, Р.О. Попович

# Оператори редукції рівняння Бюргерса

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

Систематично досліджено задачу про оператори редукції рівняння Бюргерса. Наведено нове доведення теореми про спеціальний "по-go" випадок регулярних операторів редукції, а також побудовано зображення коефіціентів цих операторів у спеціальному випадку через розб'язки вихідного рівняння.

Еволюційне рівняння другого порядку

$$L[u] := u_t + uu_x + u_{xx} = 0 \tag{1}$$

запропонував Дж. М. Бюргерс як одновимірну модель турбулентності. Його застосовують також для моделювання інших явищ у фізиці, хімії, математичній біології тощо. Досить повний огляд властивостей рівняння Бюргерса зроблено в [1, розділ 4].

Відомо, що рівняння (1) лінеаризується до рівняння теплопровідності  $v_t + v_{xx} = 0$  так званою заміною Коула–Хопфа  $u = 2v_x/v$  [2, с. 102], але внаслідок його важливості вичерпне вивчення властивостей цього рівняння в рамках симетрійного аналізу є актуальною задачею.

Ліївські симетрії рівняння Бюргерса та деяких його узагальнень досліджували починаючи з 1960-х років. Максимальну алгебру ліївської інваріантності рівняння (1) в процесі групової класифікації диференціальних рівнянь вигляду  $u_t + uu_x = (f(u)u_x)_x$  вперше обчислив В. Л. Катков [3]. Її породжують векторні поля

 $\partial_t, \quad \partial_x, \quad 2t\partial_t + x\partial_x - u\partial_u, \quad t\partial_x + \partial_u, \quad t^2\partial_t + tx\partial_x + (x - tu)\partial_u.$ 

Відповідну повну групу G точкових симетрій рівняння (1) складають перетворення

$$\widetilde{t} = \frac{\alpha t + \beta}{\gamma t + \delta}, \qquad \widetilde{x} = \frac{\kappa x + \mu_1 t + \mu_0}{\gamma t + \delta}, \qquad \widetilde{u} = \frac{\kappa (\gamma t + \delta)u - \kappa \gamma x + \mu_1 \delta - \mu_0 \gamma}{\alpha \delta - \beta \gamma},$$

де  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\mu_0$ ,  $\mu_1$  та  $\kappa$  — довільний набір сталих, визначених з точністю до ненульового множника, причому  $\alpha\delta - \beta\gamma = \kappa^2 > 0$ . З точністю до композиції з неперервними точковими симетріями група G містить лише одну дискретну симетрію  $(t, x, u) \rightarrow (t, -x, -u)$ .

Редукції диференціальних рівнянь з частинними похідними за допомогою їх ліївських симетрій, як правило, не дають достатньо широких сімей точних розв'язків цих рівнянь. У 1969 р. запропоновано так званий метод некласичної редукції, який використовує набагато ширший клас векторних полів, ніж ліївські симетрії [4]. Пізніше такі векторні поля отримали назву некласичних (умовних) симетрій або операторів редукції.

Оператором редукції рівняння (1) є векторне поле вигляду

$$Q = \tau(t, x, u)\partial_t + \xi(t, x, u)\partial_x + \eta(t, x, u)\partial_u$$
<sup>(2)</sup>

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

з коефіцієнтами  $\tau$  і  $\xi$ , що не дорівнюють одночасно нулю, яке дозволяє побудувати анзац, що зводить це рівняння до звичайного диференціального рівняння. Загальне означення операторів редукції див., наприклад, у [5]. Оператори ліївської симетрії також є операторами редукції. На множині операторів редукції існує відношення еквівалентності, породжене домноженням на функції від (t, x, u), які не набувають нульових значень.

Рівняння Бюргерса стало першим диференціальним рівнянням, розглянутим з точки зору некласичних симетрій, після відомої роботи [4]. Відповідні результати, вперше отримані Г. С. Вудардом, наведено в [6]. З інших публікацій, що стосуються некласичних симетрій рівняння Бюргерса, варто відзначити [7–12]. П. Олвер і Є. М. Воробйов дослідили некласичні симетрії системи диференціальних рівнянь першого порядку, що еквівалентна рівнянню Бюргерса [9]. Але насправді всі згадані статті містять лише окремі фрагменти розв'язання задачі про оператори редукції рівняння (1), до того ж подані доведення не оптимізовано, а відповідні твердження сформульовано нечітко. Метою цієї роботи є повне розв'язання задачі про оператори редукції рівняння Бюргерса з використанням спеціальних методів теорії умовних симетрій.

Визначальні рівняння для коефіцієнтів операторів редукції. Дослідження операторів редукції рівняння Бюргерса проводимо аналогічно [13].

Для (1 + 1)-вимірних еволюційних рівнянь задача знаходження операторів редукції з коефіцієнтом  $\tau = 0$  (такі оператори для еволюційних рівнянь є *сингулярними*) зводиться до розв'язання єдиного визначального рівняння на одну невідому функцію від трьох змінних, причому воно еквівалентне вихідному рівнянню [14, 15]. Для рівняння Бюргерса це визначальне рівняння має вигляд  $\eta_t + u\eta_x + \eta^2 + \eta_{xx} + 2\eta\eta_{xu} + \eta^2\eta_{uu} = 0$ ; коефіцієнт  $\xi$  покладено рівним одиниці завдяки згаданому відношенню еквівалентності.

Зосередимося на відшуканні регулярних операторів редукції вигляду (2) з ненульовими значеннями коефіцієнта  $\tau$ . З урахуванням того ж відношення еквівалентності для будьякого регулярного оператора Q можна покласти  $\tau = 1$ . Визначальні рівняння на коефіцієнти  $\xi$  та  $\eta$  отримаємо, використовуючи критерій умовної інваріантності  $Q_{(2)}L[u] \mid_{\mathcal{L}\cap Q^{(2)}} = 0$  (див., наприклад, [5]). Тут  $Q_{(2)}$  — друге продовження оператора Q;  $\mathcal{L}$  — многовид у просторі  $J^{(2)}$  струменів другого порядку, який відповідає рівнянню Бюргерса L[u] = 0;  $Q^{(2)}$  — многовид у цьому ж просторі струменів, визначений умовою інваріантної поверхні Q[u] = 0 та її диференціальними наслідками  $D_tQ[u] = 0$  і  $D_xQ[u] = 0$ , де  $Q[u] = \eta - u_t - \xi u_x$  — характеристика оператора Q, а  $D_t$  та  $D_x$  — оператори повного диференціювання за змінними t і x відповідно. Але за рахунок того, що коефіцієнт  $\tau$  віднормовано, диференціальні наслідки при виведенні визначальних рівнянь використовувати не потрібно, тобто для переходу на многовид  $\mathcal{L} \cap Q^{(2)}$  у критерії умовної інваріантності достатньо врахувати лише рівняння  $u_t + uu_x + u_{xx} = 0$  та  $\eta - u_t - \xi u_x = 0$ . Підставивши отримані з цих рівнянь вирази для  $u_t$  та  $u_{xx}$  у диференціальну функцію  $Q_{(2)}L[u]$  та розщепивши результат за  $u_x$ , маємо

$$\xi_{uu} = 0, 
\eta_{uu} = 2\xi_{xu} + 2\xi_u \xi - 2u\xi_u, 
\xi_t - u\xi_x + \xi_{xx} + 2\xi_x \xi - 2\eta_{xu} - 2\xi_u \eta - \eta = 0, 
\eta_t + u\eta_x + \eta_{xx} + 2\xi_x \eta = 0.$$
(3)

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

Інтегруючи перші два рівняння, функції  $\xi$  та  $\eta$  можна подати у вигляді многочленів від u з коефіцієнтами, які зображено через гладкі функції  $\xi^1$ ,  $\xi^0$ ,  $\eta^1$  і  $\eta^0$  змінних t, x:

$$\xi = \xi^{1}u + \xi^{0}, \qquad \eta = \frac{1}{3}\xi^{1}(\xi^{1} - 1)u^{3} + (\xi^{1}_{x} + \xi^{1}\xi^{0})u^{2} + \eta^{1}u + \eta^{0}.$$
(4)

Це дозволяє розщепити третє рівняння системи (3) за u, внаслідок чого отримаємо таку систему диференціальних рівнянь на функції  $\xi^1$ ,  $\xi^0$ ,  $\eta^1$  та  $\eta^0$ :

$$\xi^{1}(2\xi^{1}+1)(\xi^{1}-1) = 0,$$

$$\xi^{1}(2\xi^{1}+1)\xi^{0} + 4\xi^{1}\xi^{1}_{x} = 0,$$

$$\xi^{1}_{t} - 2(\xi^{1}\xi^{0})_{x} - 3\xi^{1}_{xx} - (2\xi^{1}+1)\eta^{1} - \xi^{0}_{x} = 0,$$

$$\xi^{0}_{t} + 2\xi^{0}\xi^{0}_{x} + \xi^{0}_{xx} - (2\xi^{1}+1)\eta^{0} - 2\eta^{1}_{x} = 0.$$
(5)

Подальший розгляд проводимо в залежності від вибору одного з трьох можливих розв'язків першого рівняння. Останнє рівняння системи (3) перепишемо в термінах  $\xi^1$ ,  $\xi^0$ ,  $\eta^1$ ,  $\eta^0$  та розщепимо за u окремо для кожного конкретного значення  $\xi^1$ .

Випадок  $\xi^1 = 1$  тривіальний, оскільки, як видно із системи (5), коефіцієнти  $\xi^0$ ,  $\eta^1$  та  $\eta^0$  при цьому значенні  $\xi^1$  нульові. Відповідне векторне поле  $Q^1 = \partial_t + u\partial_x - \epsilon$ диний (з точністю до відношення еквівалентності) оператор редукції для рівняння Бюргерса у цьому випадку. Множина  $Q^1$ -інваріантних розв'язків складається з двох сімей — двопараметричної та однопараметричної. Двопараметричну сім'ю утворюють функції  $u = (x + c_1)/(t + c_2)$ , де  $c_1, c_2$  — довільні сталі. Кожен з цих розв'язків є ліївськи інваріантним й еквівалентним масштабно-інваріантному розв'язку u = x/t. Елементами однопараметричної сім'ї є сталі функції. Кожна з них інваріантна відносно зсувів і за t, і за x.

Випадок  $\xi^1 = 0$  повністю розглянуто в [7] (див. також [8]), де відзначено, що відповідні розв'язки рівняння Бюргерса ліївськи інваріантні. Із системи (5) при  $\xi^1 = 0$  випливає, що  $\eta^1 = -\xi_x^0$  і  $\eta^0 = \xi_t^0 + 2\xi^0 \xi_x^0 + 3\xi_{xx}^0$ , а розщеплення останнього рівняння системи (3) за u дає  $\xi_x^0 = 0$ 

$$\xi_{xx}^0 = 0,$$

$$\xi_{tt}^{0} + 2\xi^{0}\xi_{tx}^{0} + 4\xi_{t}^{0}\xi_{x}^{0} + 4\xi^{0}(\xi_{x}^{0})^{2} = 0$$

Звідси отримаємо, що  $\xi^0 = \xi^{01}(t)x + \xi^{00}(t)$ , де коефіцієнти  $\xi^{01}$  та  $\xi^{00}$  задовольняють систему

$$\xi_{tt}^{01} + 6\xi^{01}\xi_t^{01} + 4(\xi^{01})^3 = 0,$$
  
$$\xi_{tt}^{00} + 4\xi^{01}\xi_t^{00} + 2\xi_t^{01}\xi^{00} + 4(\xi^{01})^2\xi^{00} = 0.$$

Заміна  $\xi^{01} = \alpha_t/2\alpha$ ,  $\xi^{00} = \beta/\alpha$  зводить цю систему до двох простих незачеплених рівнянь  $\alpha_{ttt} = 0$  і  $\beta_{tt} = 0$  відносно функцій  $\alpha = \alpha(t)$  і  $\beta = \beta(t)$ , а тому

$$\xi^{01} = \frac{c_2 t + c_1}{c_2 t^2 + 2c_1 t + c_0}, \qquad \xi^{00} = \frac{c_4 t + c_3}{c_2 t^2 + 2c_1 t + c_0}$$

де  $c_0, \ldots, c_4$  — довільні сталі, для яких  $(c_0, c_1, c_2) \neq (0, 0, 0)$ . Залишається підставити знайдені значення  $\eta^1, \eta^0$  і  $\xi^0 = \xi^{01}x + \xi^{00}$  у рівності (4), звідки

$$Q = \partial_t + \frac{(c_2t + c_1)x + c_4t + c_3}{c_2t^2 + 2c_1t + c_0}\partial_x + \frac{-(c_2t + c_1)u + c_2x + c_4}{c_2t^2 + 2c_1t + c_0}\partial_u,$$

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

тобто оператор Q відрізняється від оператора ліївської симетрії рівняння Бюргерса на множник  $(c_2t^2 + 2c_1t + c_0)^{-1}$ . Таким чином, доведено таку теорему.

**Теорема 1.** Будь-який оператор редукції вигляду  $Q = \partial_t + \xi(t,x)\partial_x + (\eta^1(t,x)u + \eta^0(t,x))\partial_u$  рівняння Бюргерса еквівалентний оператору ліївської симетрії цього рівняння.

Випадок  $\xi^1 = -1/2$  приводить до операторів редукції загального вигляду

$$Q = \partial_t + \left(-\frac{1}{2}u + \xi^0\right)\partial_x + \left(\frac{1}{4}u^3 - \frac{\xi^0}{2}u^2 + \eta^1 u + \eta^0\right)\partial_u,$$
(6)

де функції  $\xi^0,\,\eta^1$ та  $\eta^0$ задовольняють систему диференціальних рівнянь

$$\begin{aligned} \xi_t^0 + 2\xi^0 \xi_x^0 + \xi_{xx}^0 - 2\eta_x^1 &= 0, \\ \eta_t^1 + 2\xi_x^0 \eta^1 + \eta_{xx}^1 + \eta_x^0 &= 0, \\ \eta_t^0 + 2\xi_x^0 \eta^0 + \eta_{xx}^0 &= 0, \end{aligned}$$
(7)

яка є прямим наслідком (5). Оскільки диференціальною підстановкою систему (7) можна звести до незачепленої системи з трьох копій лінійного рівняння теплопровідності [11, 12], її повне розв'язання неможливе, а тому випадок  $\xi^1 = -1/2$  є "по-go". Доведемо, що це випливає безпосередньо з того факту, що Q — оператор редукції рівняння (1). Більш того, покажемо, що розв'язки системи (7) можна виразити через розв'язки незачепленої системи з трьох копій рівняння Бюргерса.

**Теорема 2.** Будь-який розв'язок системи визначальних рівнянь (7) на коефіцієнти операторів редукції з  $\xi^1 = -1/2$  можна зобразити у вигляді

$$\xi^{0} = \frac{(W(\overline{v}))_{x}}{W(\overline{v})}, \qquad \eta^{1} = \frac{|\overline{v}, \overline{v}_{xx}, \overline{v}_{xxx}|}{W(\overline{v})}, \qquad \eta^{0} = -2\frac{W(\overline{v}_{x})}{W(\overline{v})}, \tag{8}$$

de  $\overline{v} = (v^1, v^2, v^3)$  — набір з трьох лінійно незалежних розв'язків рівняння теплопровідності  $v_t + v_{xx} = 0$ ,  $W(\overline{v})$  та  $W(\overline{v}_x)$  — вронскіани цього набору та набору відповідних похідних за x, а позначення  $|\overline{a}, \overline{b}, \overline{c}|$  використано для визначника матриці, складеної з трикомпонентних стовпчиків  $\overline{a}, \overline{b}$  та  $\overline{c}$ . І навпаки, будь-який набір функцій  $\xi^0$ ,  $\eta^1$  і  $\eta^0$ , який допускае зображення (8), задовольняє систему (7).

Доведення. Фіксуємо оператор Q вигляду (6). Множина Q-інваріантних розв'язків рівняння Бюргерса L[u] = 0 збігається з множиною розв'язків системи L[u] = 0, Q[u] = 0і параметризована двома довільними сталими, оскільки Q — регулярний оператор редукції рівняння Бюргерса [14]. Рівняння системи зручно перекомбінувати таким чином: L[u] = 0, L[u] + Q[u] = 0. Перетворення Коула–Хопфа  $u = 2v_x/v$  зводить цю систему до лінійної системи

$$v_t + v_{xx} = 0,$$

$$v_{xxx} - \xi^0 v_{xx} + \eta^1 v_x + \frac{1}{2} \eta^0 v = 0.$$
(9)

Нехай для деякого натурального n функції  $v^1, \ldots, v^n$  змінних t і x є лінійно незалежними розв'язками системи (9). Тоді формула

$$u = 2\frac{c_1 v_x^1 + \dots + c_n v_x^n}{c_1 v^1 + \dots + c_n v^n},$$
(10)

27

де  $c_1, \ldots, c_n$  — довільні сталі, які одночасно не дорівнюють нулю, визначає сім'ю Qінваріантних розв'язків рівняння Бюргерса, параметризовану n-1 суттєвими сталими, а тому  $n \leq 3$ , оскільки таких параметрів не може бути більше, ніж два. Інакше кажучи, розмірність простору V розв'язків системи (9) не перевищує три. Ця розмірність не може бути і менше трьох. Дійсно, нехай тепер функції  $v^1, \ldots, v^n$  змінних t і x утворюють базис простору V, де  $n = \dim V$ . Тоді формула (10) є зображенням загального розв'язку системи L[u] = 0, Q[u] = 0, що містить n-1 суттєвих сталих параметрів, а тому n-1 = 2, тобто n = 3.

Розглянемо деякий базис  $\{v^1, v^2, v^3\}$  простору V. Його елементи є розв'язками лінійного рівняння теплопровідності  $v_t + v_{xx} = 0$  за означенням простору V, а тому з їх звичайної лінійної незалежності випливає їх лінійна незалежність над кільцем гладких функцій від t, тобто вронскіан  $W(\bar{v})$  функцій  $v^1, v^2, v^3$  за змінною x не дорівнює нулю (див., наприклад, зауваження 5 в [13]). Підстановка елементів базису в друге рівняння системи (9) дає добре визначену систему лінійних алгебраїчних рівнянь

$$v_{xxx}^{i} - \xi^{0} v_{xx}^{i} + \eta^{1} v_{x}^{i} + \frac{1}{2} \eta^{0} v^{i} = 0, \qquad i = 1, 2, 3,$$

відносно коефіцієнтів  $\xi^0$ ,  $\eta^1$ ,  $\eta^0$ , або, у матричному вигляді,  $M\overline{q} = \overline{v}_{xxx}$ , де

$$\overline{v} = \begin{pmatrix} v^1 \\ v^2 \\ v^3 \end{pmatrix}, \qquad M = \begin{pmatrix} v^1 & v^1_x & v^1_{xx} \\ v^2 & v^2_x & v^2_{xx} \\ v^3 & v^3_x & v^3_{xx} \end{pmatrix}, \qquad \overline{q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\eta^0 \\ -\eta^1 \\ \xi^0 \end{pmatrix}.$$

Розв'язавши цю систему відносно  $\xi^0$ ,  $\eta^1$  та  $\eta^0$ , отримаємо зображення (8).

Оскільки доведення можна обернути, зворотне твердження також вірне.

Теорему доведено.

**Наслідок 1.** Коефіцієнти оператора редукції (6) рівняння Бюргерса можна зобразити у вигляді

$$\xi^{0} = \frac{1}{2} \frac{|\overline{e}, \overline{u}, \overline{z}|}{|\overline{e}, \overline{u}, \overline{y}|}, \qquad \eta^{1} = \frac{1}{4} \frac{|\overline{e}, \overline{y}, \overline{z}|}{|\overline{e}, \overline{u}, \overline{y}|}, \qquad \eta^{0} = -\frac{1}{4} \frac{|\overline{u}, \overline{y}, \overline{z}|}{|\overline{e}, \overline{u}, \overline{y}|}, \tag{11}$$

де стовпчики  $\overline{e}$ ,  $\overline{y}$  та  $\overline{z}$  складені з трьох одиниць, виразів  $y^i = 2u_x^i + (u^i)^2$  та  $z^i = 4u_{xx}^i + 6u^i u_x^i + (u^i)^3$  відповідно, а  $\overline{u}$  — з трьох розв'язків рівняння Бюргерса з  $|\overline{e}, \overline{u}, \overline{y}| \neq 0$ . Тут i = 1, 2, 3.

**Доведення.** Зв'язок  $2v_x^i/v^i = u^i$  між розв'язками рівняння теплопровідності і рівнянням Бюргерса через перетворення Коула–Хопфа дає вирази

$$\frac{v_{xx}^{i}}{v^{i}} = \frac{1}{2}u_{x}^{i} + \frac{1}{4}(u^{i})^{2}, \qquad \frac{v_{xxx}^{i}}{v^{i}} = \frac{3}{4}u^{i}u_{x}^{i} + \frac{1}{8}(u^{i})^{3} + \frac{1}{2}u_{xx}^{i}, \qquad i = 1, 2, 3,$$

підстановка яких у (8) і доводить наслідок. Визначник  $|\overline{e}, \overline{u}, \overline{y}|$  не дорівнює нулю, оскільки ненульовим є вронскіан  $W(\overline{v})$ .

Наслідок 2. Зображення (8) та (10), де n = 3, явно визначають взаемно однозначну відповідність між операторами редукції вигляду (6) та сім'ями розв'язків рівняння Бюргерса, інваріантними відносно цих операторів.

Таким чином, з точністю до відношення еквівалентності на множині операторів редукції, що дозволяє покласти  $\tau = 1$  при  $\tau \neq 0$ , підмножина таких регулярних операторів

складається з сім'ї операторів з  $\xi^1 = -1/2$ , де коефіцієнти  $\xi^0$ ,  $\eta^1$  та  $\eta^0$  задовольняють рівняння (11), одного оператора  $\partial_t + u \partial_x$  з  $\xi^1 = 1$ , а також операторів з  $\xi^1 = 0$ , кожен з яких еквівалентний ліївському.

Проблему опису некласичних симетрій рівняння Бюргерса розглядали в багатьох статтях, але в цій роботі вперше її розв'язання викладено систематично і вичерпно. Також наведено нове доведення теореми про оператори редукції у випадку  $\xi^1 = -1/2$ , що ґрунтується безпосередньо на властивостях таких операторів. Як наслідок теореми отримано, що коефіцієнти операторів редукції в цьому випадку допускають зображення через розв'язки незачепленої системи з трьох копій рівняння Бюргерса.

Автори висловлюють вдячність В. М. Бойку за плідні обговорення. Дослідження підтримано Австрійським науковим фондом (FWF), проект P23714.

- 1. Whitham G. B. Linear and nonlinear waves New York: Wiley, 1974. 636 p.
- 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.
- 3. *Катков В. Л.* Групповая классификация решений уравнений Хопфа // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1965. № 6. С. 105–106.
- Bluman G. W., Cole J. D. The general similarity solution of the heat equation // J. Math. Mech. 1969. 18, No 11. – P. 1025–1042.
- Zhdanov R. Z., Tsyfra I. M., Popovych R. O. A precise definition of reduction of partial differential equations // J. Math. Anal. Appl. 1999. 238, No 1. P. 101–123.
- 6. Ames W. F. Nonlinear partial differential equations in engineering. Vol. 2. New York: Academic Press, 1972. 305 p.
- Pucci E. Similarity reductions of partial differential equations // J. Phys. A. 1992. 25, No 9. P. 2631– 2640.
- Arrigo D. J., Broadbridge P., Hill J. M. Nonclassical symmetry solutions and the methods of Bluman–Cole and Clarkson–Kruskal // J. Math. Phys. – 1993. – 34, No 10. – P. 4692–4703.
- Olver P. J., Vorob'ev E. M. Nonclassical and conditional symmetries // CRC handbook of Lie group analysis of differential equations. Vol. 3. – Boca Raton, FL: CRC, 1996. – P. 291–328.
- 10. *Черніга Н. Д.* Умовна симетрія рівняння Бюргерса та деяких його узагальнень // Праці Інституту математики НАН України. 1998. **19**. С. 265–269.
- Mansfield E. L. The nonclassical group analysis of the heat equation // J. Math. Anal. Appl. 1999. –
   231, No 2. P. 526–542.
- Arrigo D. J., Hickling F. On the determining equations for the nonclassical reductions of the heat and Burgers' equation // Ibid. – 2002. – 270, No 2. – P. 582–589.
- Popovych R. O. Reduction operators of linear second-order parabolic equations // J. Phys. A. 2008. 41, No 18. – 185202, 31 p.
- 14. Kunzinger M., Popovych R. O. Singular reduction operators in two dimensions // Ibid. 2008. 41, No 50. 505201, 24 p.
- Zhdanov R. Z., Lahno V. I. Conditional symmetry of a porous medium equation // Phys. D. 1998. 122, No 1–4. – P. 178–186.

Інститут математики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 12.06.2012

# А.А. Почекета, Р.Е. Попович

### Операторы редукции уравнения Бюргерса

Систематически исследована задача об операторах редукции уравнения Бюргерса. Приведено новое доказательство теоремы о специальном "по-go" случае регулярных операторов редукции, а также построено представление коэффициентов этих операторов в специальном случае через решения исходного уравнения.

# O.A. Pocheketa, R.O. Popovych

# Reduction operators of the Burgers equation

The problem of reduction operators of the Burgers equation is systematically studied. A new proof of the theorem on the special "no-go" case of regular reduction operators is presented, and the representation of the coefficients of these operators in the special case in terms of solutions of the initial equation is constructed.





### ІНФОРМАТИКА ТА КІБЕРНЕТИКА

УДК 517.9:519.6 (C) **2012** 

В.М. Булавацкий

# Численное моделирование динамики некоторых аномальных процессов переноса

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины И. Н. Парасюком)

Выполнено численное моделирование динамики некоторых миграционных процессов в рамках субдиффузионной модели распределенного порядка. Сформулирована соответствующая нелинейная краевая задача для моделирования аномального процесса геомиграции солевых растворов, разработан алгоритм ее приближенного решения, приведены результаты численной реализации указанного алгоритма.

Вопросы математического моделирования динамики систем, описывающих пространственно-временные процессы геофильтрации и массопереноса, в настоящее время представляют значительный интерес, в частности, при решении задач охраны подземных вод и водозаборов от загрязнений, являющихся (часто на фоне сложных горно-геологических условий) результатом действия техногенных факторов. Следует отметить, что в сложных горно-геологических условиях существенно проявляются эффекты неравновесности геомиграционных процессов, что обусловлено рядом причин, например сложностью пространственно-временной структуры среды, ее неоднородностью, кавернозностью и т. д. [1]. Попытки учесть указанные эффекты при теоретическом описании процессов переноса в насыщенной геопористой среде стимулировали разработку соответствующих локально-неравновесных математических моделей [2, 3]. Так, в работе [4] в рамках теории аномальной диффузии [5] построена математическая модель для исследования динамики геомиграционных процессов в насыщенной солевыми растворами геопористой среде в условиях значительной временной нелокальности и разработана методика численного решения соответствующих этой модели краевых задач.

Данная работа посвящена разработке методики численного моделирования локально-неравновесных во времени геомиграционных процессов в рамках субдиффузионной модели, описываемой уравнениями распределенного порядка [6–8], в частности рассмотрена задача моделирования динамики фильтрационно-консолидационного процесса в насыщенной солевым раствором геопористой среде. Полученные результаты могут быть применены для математического моделирования динамики миграционных процессов в геопористых средах фрактальной структуры в условиях временной нелокальности.

Разностный метод решения первой краевой задачи для уравнения аномальной диффузии распределенного порядка. В области  $(0, l) \times (0, T]$  рассмотрим первую краевую задачу для обобщенного уравнения диффузии [6–8]

$$D_t^{(\lambda)}u(x,t) = a\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - qu + f(x,t), \tag{1}$$

$$u(0,t) = u(l,t) = 0,$$
(2)

$$u(x,0) = u_0(x),$$
(3)

где введены обозначения [8]:

$$D_t^{(\lambda)} u = \int_{\alpha}^{\beta} \lambda(\gamma) D_t^{(\gamma)} u d\gamma;$$
(4)

 $D_t^{(\gamma)}$  — оператор регуляризованной дробной производной [9] по временной переменной порядка  $\gamma, 0 \leq \alpha < \gamma < \beta \leq 1, \lambda(\gamma) > 0, a > 0, q \geq 0.$ 

Введем в рассмотрение сеточные области  $\omega_h = \{x_i : x_i = ih \ (i = \overline{0, m})\},\$ 

$$\omega_{\tau} = \{t_j \colon t_j = j\tau \ (j = \overline{0, n})\}, \quad \omega_{h\tau} = \omega_h \times \omega_{\tau}, \quad \omega_{h_*} = \{\gamma_k \colon \gamma_k = \alpha + kh_*(k = \overline{0, N})\},$$

где  $h, h_*, \tau$  — шаги сетки по переменным  $x, \gamma, t$  соответственно. Применяя к (4) квадратурную формулу трапеций, аппроксимируем на сетке  $\omega_{h_*}$  уравнение (1) таким уравнением:

$$\frac{h_*}{2} \left( \lambda(\alpha) D_t^{(\alpha)} u + \lambda(\beta) D_t^{(\beta)} u + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \lambda(\gamma_k) D_t^{(\gamma_k)} u \right) = a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - qu + f(x, t).$$
(5)

Задаче (5), (2), (3) поставим в соответствие на сетке  $\omega_{h\tau}$  следующую разностную схему:

$$\widetilde{\Delta}_t y = \frac{1}{2} \Lambda(\widehat{y} + y) + \varphi, \tag{6}$$

$$y_0 = y_m = 0, \qquad y(x,0) = u_0(x),$$
(7)

где обозначено

$$\begin{split} \Lambda y &= ay_{\overline{x}x} - qy, \qquad \widehat{y} = y^{j+1}, \qquad y = y^{j}, \qquad \varphi = f(x, t_{j+1/2}), \\ \widetilde{\Delta}_{t}y &= \frac{h_{*}}{2} \left( \lambda(\alpha) \Delta_{t}^{(\alpha)} y + \lambda(\beta) \Delta_{t}^{(\beta)} y + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \lambda(\gamma_{k}) \Delta_{t}^{(\gamma_{k})} y \right), \\ \Delta_{t}^{(\alpha)}y &= \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \sum_{s=0}^{j} b_{s}^{(j)}(\alpha) y_{t}^{s}, \\ b_{s}^{(j)}(\alpha) &= \tau^{1-\alpha} ((j-s+1)^{1-\alpha} - (j-s)^{1-\alpha}), \qquad \Delta_{t}^{(\beta)}y = \frac{1}{\Gamma(2-\beta)} \sum_{s=0}^{j} d_{s}^{(j)}(\beta) y_{t}^{s}, \end{split}$$

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

$$d_s^{(j)}(\beta) = \tau^{1-\beta} ((j-s+1)^{1-\beta} - (j-s)^{1-\beta}), \qquad \Delta_t^{(\gamma_k)} y = \frac{1}{\Gamma(2-\gamma_k)} \sum_{s=0}^j c_s^{(j)}(\gamma_k) y_t^s,$$
$$c_s^{(j)}(\gamma_k) = \tau^{1-\gamma_k} ((j-s+1)^{1-\gamma_k} - (j-s)^{1-\gamma_k}), \qquad y_t^s = \frac{y^{s+1} - y^s}{\tau},$$

 $\Gamma(z)$  — гамма-функция Эйлера [10].

Отметим, что в классе достаточно гладких функций справедливо соотношение

$$\frac{h_*}{2} \left( \lambda(\alpha) D_t^{(\alpha)} u + \lambda(\beta) D_t^{(\beta)} u + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \lambda(\gamma_k) D_t^{(\gamma_k)} u \right) = \widetilde{\Delta}_t u + O(\tau).$$

Расписывая в (6) соответствующие разностные операторы и приводя подобные члены, получаем систему уравнений

$$Ay_{i-1}^{j+1} - Cy_i^{j+1} + Ay_{i+1}^{j+1} = -F_i^j \qquad (i = \overline{1, m-1}; \ j = \overline{0, n}),$$
(8)

где

$$\begin{split} F_{i}^{j} &= \frac{a\tau}{2h^{2}}(y_{i+1}^{j} + y_{i-1}^{j}) + \left(\rho_{j,N}^{(j)} - \rho_{j-1,N}^{(j)} - \tau \left(\frac{q}{2} + \frac{a}{h^{2}}\right)\right)y_{i}^{j} + R + \tau\varphi_{i}^{j}, \qquad A = \frac{a\tau}{2h^{2}}, \\ R &= \rho_{j-1,N}^{(j)}y_{i}^{j-1} - \tau \sum_{s=0}^{j-2}\rho_{s,N}^{(j)}y_{t}^{s}, \qquad C = \frac{a\tau}{h^{2}} + \frac{q\tau}{2} + \rho_{j,N}^{(j)}, \\ \rho_{s,N}^{(j)} &= \frac{h_{*}}{2}\left(\frac{\lambda(\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)}b_{s}^{(j)}(\alpha) + \frac{\lambda(\beta)}{\Gamma(2-\beta)}d_{s}^{(j)}(\beta) + 2\sum_{k=1}^{N-1}\frac{\lambda(\gamma_{k})}{\Gamma(2-\gamma_{k})}c_{s}^{(j)}(\gamma_{k})\right) \qquad (s = \overline{0,j}). \end{split}$$

Система (8) эффективно решается методом прогонки [11, 12]. Неравенство

$$D = |C| - 2|A| = \frac{q\tau}{2} + \rho_{j,N}^{(j)} > 0$$

определяет устойчивость прогонки. На основании принципа максимума [12] имеем неравенство

$$\|y^{j+1}\|_C \leqslant \left\|\frac{F}{D}\right\|_C,\tag{9}$$

где  $\|y\|_C = \max_{0 \leq i \leq m} |y_i|.$ С учетом неравенства [13]  $(j+1)^{1-\gamma} - 2j^{1-\gamma} + (j-1)^{1-\gamma} < 0 \ (\forall \gamma \geq 1)$  имеем

$$|R| \leq \max_{0 \leq s \leq j-1} \|y^s\|_C \tau^{1-\beta} (2^{1-\alpha} - 1)\omega_{\lambda}^N,$$
(10)

где

$$\omega_{\lambda}^{N} = \frac{h_{*}}{2} \left( \frac{\lambda(\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)} + \frac{\lambda(\beta)}{\Gamma(2-\beta)} + 2\sum_{k=1}^{N-1} \frac{\lambda(\gamma_{k})}{\Gamma(2-\gamma_{k})} \right).$$
(11)

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

При выполнении условия

$$\tau^{\alpha} \leqslant (2 - 2^{1 - \alpha}) h^2 \omega_{\lambda}^N \tag{12}$$

с учетом неравенства (10) получаем оценку для F в виде

$$\|F^{j}\|_{C} \leqslant \tau^{1-\beta} \omega_{\lambda}^{N} \max_{0 \leqslant s \leqslant j} \|y^{s}\|_{C} + \tau \max_{0 \leqslant s \leqslant j} \|\varphi^{s}\|_{C}.$$
(13)

Тогда, на основании неравенства (9), с учетом (13) и неравенства  $D \ge \rho_{j,N}^{(j)}$  получаем

$$\|y^{j+1}\|_{C} \leq \|y^{0}\|_{C} + \frac{\tau^{\alpha}}{\omega_{\lambda}^{N}} \sum_{\nu=0}^{j} \|\varphi^{\nu}\|_{C},$$
(14)

где  $\omega_{\lambda}^{N}$ дается соотношением (11). Отсюда легко находится оценка для погрешности z = y - u (u - непрерывное решение)

$$\|z^{j+1}\|_{C} \leqslant \frac{\tau^{\alpha}}{\omega_{\lambda}^{N}} \sum_{\nu=0}^{j} \|\psi^{\nu}\|_{C},$$
(15)

где  $\psi = \frac{1}{2}\Lambda(\hat{u}+u) + \varphi - \widetilde{\Delta}_t u.$ 

Неравенства (14), (15) выражают устойчивость разностной задачи (6), (7) по начальным данным и правой части, а также сходимость схемы в равномерной метрике при выполнении условия (12). Следует отметить, что указанное условие устойчивости (12) для разностной схемы, соответствующей уравнению диффузии распределенного порядка, с точностью до не зависящего от  $\tau$  постоянного множителя совпадает с соответствующим условием устойчивости [13] разностной схемы для уравнения диффузии дискретного дробного порядка.

**Численно-аналитическое решение задачи.** На основании метода суммарных представлений (дискретный аналог метода интегральных преобразований [14]) ниже построено численно-аналитическое (замкнутое) решение краевой задачи (1)–(4), непрерывное по временной и дискретное по геометрической переменной.

Не нарушая общности, положим  $\alpha = 0$  и, применяя к (4) квадратурную формулу трапеций, аппроксимируем на сетке  $\omega_{h_*}$  уравнение (1) следующим:

$$\frac{h_*}{2}\left(\lambda(\beta)D_t^{(\beta)}u + 2\sum_{k=1}^{N-1}\lambda(\gamma_k)D_t^{(\gamma_k)}u\right) = a\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \left(q + \frac{\lambda(0)h_*}{2}\right)u + f(x,t).$$
(16)

На сетке  $\omega_h$  поставим в соответствие задаче (16), (2), (3) дифференциально-разностную задачу вида

$$\frac{h_*}{2} \left( \lambda(\beta) D_t^{(\beta)} \vec{u}(t) + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \lambda(\gamma_k) D_t^{(\gamma_k)} \vec{u}(t) \right) = \\ = \frac{a}{h^2} (T^{(m-1)} - 2E) \vec{u}(t) - \left( q + \frac{\lambda(0)h_*}{2} \right) \vec{u}(t) + \vec{f}(t),$$
(17)

$$\vec{u}(0) = \vec{u}_0,\tag{18}$$

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

где

$$\vec{u}(t) = [u_1(t), u_2(t), \dots, u_{m-1}(t)]^T; \qquad \vec{f}(t) = [f_1(t), f_2(t), \dots, f_{m-1}(t)]^T; \vec{u}_0 = [u_0(x_1), u_0(x_2), \dots, u_0(x_{m-1})]^T = [u_{0_1}, u_{0_2}, \dots, u_{0_{m-1}}]^T;$$

 $u_i(t) = u(x_i, t)$   $(i = \overline{1, m-1}); T^{(m-1)}$  — квадратная матрица порядка m-1, определенная в [14]; E — единичная матрица (m-1)-го порядка.

Введем в рассмотрение P-трансформации векторов  $\vec{u}, \vec{f}, \vec{u}_0$  соотношениями

$$\vec{\hat{u}}(t) = P^{(m-1)}\vec{u}(t), \qquad \vec{\hat{f}}(t) = P^{(m-1)}\vec{f}(t), \qquad \vec{\hat{u}}_0 = P^{(m-1)}\vec{u}_0,$$

где  $P^{(m-1)}$  — фундаментальная по отношению к матрице  $T^{(m-1)}$  матрица порядка m-1, определенная соотношением [14]

$$P^{(m-1)} = [p_{kj}]_{k,j=1}^{m-1} = \sqrt{\frac{2}{m}} \left[ \sin\left(\frac{\pi kj}{m}\right) \right]_{k,j=1}^{m-1}.$$
(19)

Умножая (17), (18) слева на матрицу  $P^{(m-1)}$ , с учетом равенства [14]  $T^{(m-1)} = P^{(m-1)}\Lambda^{(m-1)}P^{(m-1)}$  ( $\Lambda^{(m-1)} = [\lambda_1^*, \lambda_2^*, \dots, \lambda_{m-1}^*]$  — диагональная матрица собственных чисел матрицы  $T^{(m-1)}, \lambda_k^* = 2\cos(\pi k/m)$  ( $k = \overline{1, m-1}$ )), получаем в изображениях задачу Коши, записываемую в скалярной форме в виде

$$D_{t}^{(\beta)}\hat{u}_{i}(t) - \tilde{\lambda}D_{t}^{(\gamma_{N-1})}\hat{u}_{i}(t) - \sum_{k=1}^{N-2} A_{k}D_{t}^{(\gamma_{k})}\hat{u}_{i}(t) - \tilde{A}_{i}\hat{u}_{i}(t) = \hat{F}_{i}(t) \qquad (i = \overline{1, m-1}), \quad (20)$$
$$\hat{u}_{i}(0) = \hat{u}_{0_{i}} \qquad (i = \overline{1, m-1}). \quad (21)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \widehat{u}_i(0) &= \sum_{k=1}^{m-1} p_{ik} u_{0_k} \qquad (i = \overline{1, m-1}); \qquad \widetilde{\lambda} = -\frac{2\lambda(\gamma_{N-1})}{\lambda(\beta)}; \\ A_k &= -\frac{2\lambda(\gamma_k)}{\lambda(\beta)} \qquad (k = \overline{1, N-2}); \qquad \widehat{F}_i(t) = \frac{2}{\lambda(\beta)h_*} \widehat{f}_i(t) \qquad (i = \overline{1, m-1}); \\ \widetilde{A}_i &= \frac{1}{\lambda(\beta)} \left( \frac{2a}{h^2 h_*} (\lambda_i^* - 2 - q) - \lambda(0) \right) \qquad (i = \overline{1, m-1}); \qquad \lambda(\beta) \neq 0. \end{aligned}$$

Решение задачи (20), (21), согласно [9], имеет вид

$$\widehat{u}_{i}(t) = \widehat{u}_{0_{i}}\Phi_{i}(t) + \int_{0}^{t} (t-\tau)^{\beta-1} G^{(i)}_{\gamma_{1},\gamma_{2},\dots,\gamma_{N-2;\gamma_{N-1},\beta;\tilde{\lambda}}}(t-\tau)\widehat{F}_{i}(\tau) \, d\tau \quad (i=\overline{1,m-1}), \quad (22)$$

где функции  $\Phi_i$ ,  $G^{(i)}$ записываются в замкнутом виде в терминах обобщенной функции Райта [9] (ввиду громоздкости соответствующие соотношения здесь не приводятся).

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

Возвращаясь в соотношениях (22) к оригиналам по геометрической переменной, получаем решение дифференциально-разностной задачи (17), (18) в виде

$$u_i(t) = \chi_i(t) + \sum_{k=1}^{m-1} \int_0^t \Omega_{ik}(t-\tau) f_k(\tau) d\tau \qquad (i = \overline{1, m-1}),$$
(23)

где

$$\Omega_{ik}(t-\tau) = \frac{2(t-\tau)^{\beta-1}}{\lambda(\beta)h_*} \sum_{l=1}^{m-1} p_{il}p_{lk}G^{(l)}_{\gamma_1,\gamma_2,\dots,\gamma_{N-2};\gamma_{N-1},\beta;\tilde{\lambda}}(t-\tau),$$

$$\chi_i(t) = \sum_{l=1}^{m-1} \sum_{k=1}^{m-1} p_{il}p_{lk}\Phi_l(t)u_{0_k} \qquad (i=\overline{1,m-1}; \ k=\overline{1,m-1}).$$
(24)

Данное решение обладает, в частности, преимуществом, состоящем в возможности выборочного счета значений искомой функции в фиксированной точке сеточной области в заданный момент времени. Указанное свойство позволяет во многих случаях сократить время вычисления решения и удобно в инженерных приложениях.

Численное моделирование динамики локально-неравновесного во времени процесса геомиграции солевых растворов на основе субдиффузионной модели распределенного порядка. Математическая модель для изучения динамики процесса миграции солевых растворов в геопористой среде в условиях сильной временной нелокальности построена в [4] и базируется на системе уравнений дискретного дробного порядка для полей поровых давлений p(x,t) и концентрации в жидкой фазе C(x,t). В рамках теории аномальных субдиффузионных процессов распределенного порядка [6–8] соответствующая модель может быть сформулирована в виде следующей системы уравнений с производными распределенного порядка от искомых функций:

$$D_t^{(\lambda)} p(x,t) = \kappa \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \eta \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},\tag{25}$$

$$\sigma D_t^{(\lambda)} C(x,t) = d \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x},$$
(26)

где  $v_x = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \frac{\partial C}{\partial x}$  — скорость фильтрации; k — коэффициент фильтрации;  $\mu$  — вязкость жидкости;  $\nu$  — коэффициент осмоса,  $\kappa = k/(\mu\beta_1^*)$ ,  $\eta = \nu/\beta_1^*$ ,  $\beta_1^*$  — коэффициент упругоемкости пласта;  $D_t^{(\lambda)}$  — оператор производной распределенного порядка вида (4) ( $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1$ );  $\sigma$  — пористость среды; d — коэффициент диффузии.

Таким образом, исследование динамики полей давлений и концентраций при геофильтрации солевых растворов в условиях временной нелокальности процесса, например в случае массива конечной мощности l с проницаемыми границами, сводится к решению в области  $(0, l) \times (0, +\infty)$  системы уравнений (25), (26) с краевыми условиями

$$p(0,t) = 0, \qquad p(l,t) = 0, \qquad p(x,0) = p_0,$$
(27)

$$C(0,t) = C_0, \qquad C'_x(l,t) = 0, \qquad C(x,0) = 0,$$
(28)

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12
где  $p_0$  — начальное поровое давление;  $C_0$  — заданное значение концентрации солей на входе фильтрационного потока.

Введем в рассмотрение безразмерные переменные и параметры соотношениями

$$x' = \frac{x}{l}, \qquad t' = \left(\frac{\kappa}{l^2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} t, \qquad C' = \frac{C}{C_0}, \qquad p' = \frac{p}{p_0}, \qquad d' = \frac{d}{\kappa},$$
  

$$\nu' = \frac{\nu C_0}{\kappa}, \qquad k' = \frac{kp_0}{\mu\kappa}, \qquad \eta' = \frac{\eta C_0}{\kappa p_0} \qquad (\gamma = \text{const}).$$
(29)

Переходя в (25)–(28) к безразмерным переменным согласно соотношениям (29) и опуская в дальнейшем знак "штрих" над безразмерными величинами, получаем нелинейную краевую задачу

$$D_t^{(\lambda)} p = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \eta \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},\tag{30}$$

$$\sigma D_t^{(\lambda)} C = d \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x},\tag{31}$$

$$p(0,t) = p(1,t) = 0, \qquad p(x,0) = 1,$$
(32)

$$C(0,t) = 1, \qquad C'_x(1,t) = 0, \qquad C(x,0) = 0,$$
(33)

где  $v = -k\frac{\partial p}{\partial x} + v\frac{\partial C}{\partial x}.$ 

Конечноразностная методика построения приближенного решения краевой задачи (30)– (33) кратко состоит в следующем.

Введем в рассмотрение сеточную область  $\omega_{h\tau}$ и используем аппроксимацию континуальных производных вида

$$D_t^{(\lambda)} u \approx \Delta_t^{(\lambda)} u$$

где

$$\begin{split} \Delta_t^{(\lambda)} u &= \sum_{s=0}^j \rho_s^{(j)} u_t^s, \qquad \rho_s^{(j)} = \int_0^1 \frac{\lambda(\gamma)}{\Gamma(2-\gamma)} b_s^{(j)}(\gamma) \, d\gamma, \\ b_s^{(j)}(\gamma) &= \tau^{1-\gamma} ((j-s+1)^{1-\gamma} - (j-s)^{1-\gamma}), \qquad u_t^s = \frac{u^{s+1} - u^s}{\tau} \end{split}$$

 $\lambda(\gamma) > 0$  — весовая функция.

Отметим, что в классе достаточно гладких функций справедливо соотношение  $D_t^{(\lambda)} u = \Delta_t^{(\lambda)} u + O(\tau)$ . Применяя для аппроксимации на сетке  $\omega_{h\tau}$  уравнений (30), (31) неявную шеститочечную разностную схему, имеем в стандартных обозначениях теории разностных схем [12] систему вида

$$\Delta_t^{(\lambda)} p = \frac{1}{2} (\hat{p}_{\overline{x}x} + p_{\overline{x}x}) - \eta \widehat{C}_{\overline{x}x}, \tag{34}$$

$$\sigma \Delta_t^{(\lambda)} C = \frac{d}{2} (\widehat{C}_{\overline{x}x} + C_{\overline{x}x}) + \frac{1}{2} (k p_{\frac{0}{x}} - \nu C_{\frac{0}{x}}) (\widehat{C}_{\frac{0}{x}} + C_{\frac{0}{x}}).$$
(35)

37

Расписывая в соотношениях (34), (35) соответствующие разностные операторы и приводя подобные члены, получаем следующие системы линейных алгебраических уравнений:

$$Ap_{i-1}^{j+1} - Sp_i^{j+1} + Ap_{i+1}^{j+1} = -F_i^j \qquad (i = \overline{1, m-1}; \ j = \overline{0, n}),$$
(36)

$$\widetilde{A}_{i}^{j}C_{i-1}^{j+1} - \widetilde{S}_{i}^{j}C_{i}^{j+1} + \widetilde{B}_{i}^{j}C_{i+1}^{j+1} = -\widetilde{F}_{i}^{j} \qquad (i = \overline{1, m-1}; \ j = \overline{0, n}),$$
(37)

где обозначено

$$\begin{split} &A = \frac{1}{2h^2}, \qquad S = 2A + \frac{\rho}{\tau}, \qquad \widetilde{A}_i^j = \frac{1}{2h} \left(\frac{d}{h} - v_i^j\right), \qquad \widetilde{B}_i^j = \frac{1}{2h} \left(\frac{d}{h} + v_i^j\right), \\ &\widetilde{S}_i^j = \sigma \frac{\rho}{\tau} + \widetilde{A}_i^j + \widetilde{B}_i^j, \qquad v_i^j = \frac{1}{4h} (k(p_{i+1}^j - p_{i-1}^j) - \nu(C_{i+1}^j - C_{i-1}^j)), \\ &F_i^j = \frac{\rho}{\tau} p_i^j - \sum_{s=0}^{j-1} \rho_s^{(j)} \frac{p_i^{s+1} - p_i^s}{\tau} + \frac{1}{2h^2} (p_{i-1}^j - 2p_i^j + p_{i+1}^j) - \frac{\eta}{h^2} (C_{i-1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i+1}^{j+1}), \\ &\widetilde{F}_i^j = \sigma \frac{\rho}{\tau} C_i^j - \sigma \sum_{s=0}^{j-1} \rho_s^{(j)} \frac{C_i^{s+1} - C_i^s}{\tau} + \frac{d}{2h^2} (C_{i-1}^j - 2C_i^j + C_{i+1}^j) + \frac{v_i^j}{2h} (C_{i+1}^j - C_{i-1}^j), \\ &\rho = \int_0^1 \frac{\lambda(\gamma)\tau^{1-\gamma}}{\Gamma(2-\gamma)} d\gamma, \qquad \sum_{s=0}^{j-1} (\cdot) = 0 \qquad \text{при} \qquad j = 0. \end{split}$$

Разностные уравнения систем (36), (37), являясь трехточечными, эффективно решаются методом прогонки [11, 12]. При этом устойчивость метода прогонки вытекает из факта диагонального преобладания в матрицах коэффициентов этих систем алгебраических уравнений.

Вычислительный алгоритм для приближенного решения рассматриваемой задачи состоит в последовательном вычислении на данном временном слое значений концентрации *C* в соответствии с (37) и давления *p* — в соответствии с (36).

Численное моделирование динамики полей фильтрационных давлений и полей концентраций в рамках рассматриваемой локально-неравновесной во времени математической модели геомиграции (называемой в дальнейшем моделью распределенного порядка) выполнено относительно безразмерных переменных и параметров, определяемых соотношениями (29). Некоторые из полученных результатов для случая  $\lambda(\gamma) = H(\gamma) - H(\gamma - 1)$  (H - функция Хевисайда) графически изображены на рис. 1, где показана динамика полей поровых давлений для дробно-дифференциальной геомиграционной модели [4] дискретного порядка (кривые 1-4,  $\gamma = 0,8$ ) и модели распределенного порядка (кривые 1'-4') в различные моменты времени: 1, 1' - t = 0,15; 2, 2' - t = 0,3; 3, 3' - t = 0,45; 4, 4' - t = 0,75.

Анализ результатов численных экспериментов позволяет сделать вывод о том, что за исключением начальной стадии процесса (для которой имеет место несколько ускоренное рассеивание полей давлений в рамках модели распределенного порядка) на всех последующих стадиях геомиграционного процесса имеем стойкое замедление процесса рассеивания полей поровых давлений, описываемых моделью распределенного порядка, по сравнению со случаем его описания дробно-дифференциальной моделью дискретного порядка (кри-



вые 2, 2'; 3, 3'; 4, 4' на рис. 1). Кроме того, сопоставление результатов численных экспериментов, касающихся динамики соответствующих полей концентраций в жидкой фазе в рамках обоих упомянутых выше моделей, показывает заметное отставание во времени при формировании полей концентраций в случае описания процесса моделью распределенного порядка.

В заключение отметим, что компьютерные эксперименты свидетельствуют о качественном соответствии результатов моделирования динамики рассматриваемого геомиграционного процесса при описании его как моделью распределенного порядка (в рамках теории сверхмедленной диффузии [6–8]), так и дробно-дифференциальной моделью дискретного порядка [4].

- 1. *Хасанов М. М., Булгакова Г. Т.* Нелинейные и неравновесные эффекты в реологически сложных средах. Москва; Ижевск: Изд. Ин-та компьютерных исследований, 2003. 288 с.
- Булавацький В. М., Кривонос Ю. Г., Скопецький В. В. Некласичні математичні моделі процесів тепло- та масопереносу. – Киев: Наук. думка, 2005. – 283 с.
- 3. Бомба А. Я., Булавацький В. М., Скопецький В. В. Нелінійні математичні моделі процесів геогідродинаміки. – Київ: Наук. думка, 2007. – 292 с.
- Булавацкий В. М. Математическая модель геоинформатики для исследования динамики локально-неравновесных геофильтрационных процессов // Пробл. управления и информатики. – 2011. – № 6. – С. 76–83.
- Zaslavsky G. M. Chaos, fractional kinetics and anomalous transport // Phys. Reports. 2002. 371. -P. 461-580.
- Chechkin A. V., Gorenflo R., Sokolov I. M., Gonchar V. Yu. Distributed order time fractional diffusion equation // Fractional Calculus and Appl. Analysis. – 2003. – No 6. – P. 259–279.
- 7. Naber M. Distributed order fractional sub-diffusion // Fractals. 2004. 12. P. 23–32.
- Kochubei A. N. Distributed order calculus and equations of ultraslow diffusion // J. of Math. Anal. and Appl. – 2008. – 340, 1. – P. 252–281.
- Kilbas A. A., Srivastava H. M., Trujillo J. J. Theory and applications of fractional differential equations. Amsterdam: Elsevier, 2006. – 523 p.
- 10. Abramovitz M., Stegun I. A. Handbook of Mathematical Functions. New York: Dover, 1965. 831 p.
- 11. Ляшко И.И., Макаров В.Л., Скоробогатько А.А. Методы вычислений. Киев: Вища шк., 1977. 408 с.
- 12. Самарский А.А. Теория разностных схем. Москва: Наука, 1977. 656 с.
- Таукенова Ф. И., Шхануков-Лафишев М. Х. Разностные методы решения краевых задач для дифференциальных уравнений дробного порядка // Журн. вычислит. математики и мат. физики. 2006. 46. – № 10. – С. 1871–1881.

14. *Положий Г. Н.* Численное решение двумерных и трехмерных краевых задач математической физики и функции дискретного аргумента. – Киев: Вища шк., 1962. – 161 с.

Институт кибернетики им. В. М. Глушкова НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 24.04.2012

#### В.М. Булавацький

### Числове моделювання динаміки деяких аномальних процесів переносу

Виконано числове моделювання динаміки деяких міграційних процесів у рамках субдифузійної моделі розподіленого порядку. Сформульовано відповідну нелінійну крайову задачу для моделювання аномального процесу геоміграції сольових розчинів, розроблено алгоритм її наближеного розв'язання, наведено результати чисельної реалізації вказаного алгоритму.

#### V.M. Bulavatsky

## Numerical modeling of the dynamics of some anomalous transfer processes

The numerical modeling of the dynamics of some migration processes in the frame of a sub-diffusion model of distributed order has been performed. The corresponding nonlinear boundary-value problem for the modeling of the anomalous geomigration of salt solutions is formulated, the algorithm of its approximate solution is developed, and the results of numerical realization of the specified algorithm are given.

УДК 519.85 © 2012

#### В.В. Семкин, А.М. Чугай

#### Нормализованная Ф-функция сферических сегментов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Г. Стояном)

Для аналитического описания отношений включения, пересечения и касания двух сферических сегментов строится нормализованная Ф-функция. Данная функция может быть использована для математического моделирования задач оптимального размещения трехмерных объектов, образованных с помощью произвольных сферических сегментов.

Теория Ф-функций [1, 2] позволила создать фундаментальные основы построения адекватных математических моделей задач размещения геометрических объектов. Целью данной работы является построение нормализованной Ф-функции сферических сегментов.

Рассмотрим следующие типы сегментов:

$$\begin{split} \breve{G} &= \{ (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \colon x^2 + y^2 + (z - \tau)^2 \leqslant \rho^2, z \leqslant 0 \}, \\ G &= \{ (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \colon x^2 + y^2 + (z + \tau)^2 \leqslant \rho^2, -z \leqslant 0 \}, \end{split}$$

где  $\tau = \rho - w, w$  — высота сегмента. Обозначим через  $S_i$  шар, с помощью которого образован сегмент  $G_i$  (или  $\check{G}_i$ ). Радиус окружности в основании сегмента  $G_i$  (или  $\check{G}_i$ ) обозначим через  $r_i = w_i \sqrt{\frac{2}{w_i}\rho_i - 1}$ , а сечения  $S_i$  и  $G_i$  плоскостью YOZ — через  $S_i^*$  и  $G_i^*$  соответственно, i = 1, 2. Сегменты допускают лишь аффинные преобразования трансляции. Сегмент  $G_i$ (или  $\check{G}_i$ ), транслированный на вектор  $u_i = (x_i, y_i, z_i)$ , обозначим  $G_i(u_i)$  (или  $\check{G}_i(u_i)$ ).

Построим нормализованную  $\Phi$ -функцию для  $G_1$  и  $G_2$ . Координаты точки P на  $S_1^*$ , в которой касательная к  $S_1^*$  совпадает с касательной к  $S_2^*$  в точке  $(y_2 - r_2, z_2)$ , равны  $\left(\rho_1 \frac{r_2}{\rho_2}, \rho_1 \left(\frac{\tau_1}{\rho_1} - \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)\right)$ . Введем функцию  $f(\nu) = \frac{\tau_1}{\rho_1} - \frac{\tau_2}{\rho_2}$ , где  $\nu = (\nu_1, \nu_2), \nu_i = (\rho_i, w_i),$ i = 1, 2, значение которой будет определять вид искомой  $\Phi$ -функции. Рассмотрим следующие случаи.

1. Если  $f(\nu) > 0$ , то  $P \notin \check{G}_1^*$  и сечение плоскостью YOZ поверхности *d*-уровня  $\Phi$ -функции для  $\check{G}_1(0,0,0)$  и  $G_2(0,y_2,z_2)$  будет иметь вид, представленный на рис. 1.

Введем следующие функции:

$$\begin{split} \omega_1(x,y,z) &= \sqrt{\left(\sqrt{x^2 + y^2} - R_{12}\right)^2 + z^2};\\ \omega_2(x,y,z) &= \sqrt{\left(\sqrt{x^2 + y^2} - r_1\right)^2 + (z - \tau_2)^2} - \rho_2;\\ \theta_1(x,y,z) &= \frac{r_2}{w_2}\sqrt{x^2 + y^2} + z - \frac{r_2}{w_2}R_{12};\\ \theta_2(x,y,z) &= \frac{2}{k} \left(\left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)\sqrt{x^2 + y^2} - \left(\frac{\tau_1}{\rho_1} + \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)z - \left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)R_{12}\right), \end{split}$$

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

41



Рис. 1. Сечение поверхности *d*-уровня  $\Phi$ -функции для  $\check{G}_1(0,0,0)$  и  $G_2(0,y_2,z_2)$  при  $f(\nu) > 0$ 

где

$$k = \left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)^2 + \left(\frac{\tau_1}{\rho_1} + \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)^2, \qquad R_{12} = r_1 + r_2$$

Для определения коэффициентов функции  $\theta_1(x, y, z)$  осуществим следующие построения. Вначале построим нормальное уравнение прямой  $l_1$ , проходящей через точки с координатами  $A(R_{12}, d)$  и  $B\left(R_{12} + d\frac{r_2}{\rho_2}, -d\frac{\tau_2}{\rho_2}\right)$  (рис. 1). Поскольку  $L(R_{12}, 0)$ , то  $LE = LA + LB = d\left(\frac{r_2}{\rho_2}, \frac{w_2}{\rho_2}\right)$ , где LA = (0, d) и  $LB = d\left(\frac{r_2}{\rho_2}, -\frac{\tau_2}{\rho_2}\right)$ , и  $\|LE\| = d\sqrt{\frac{2w_2}{\rho_2}}$ . Поэтому нормальное уравнение прямой  $l_1$  будет иметь вид

$$\frac{r_2}{\sqrt{2\rho_2 w_2}}y + \frac{w_2}{\sqrt{2\rho_2 w_2}}z + \hat{C} = 0.$$

Далее, 
$$L\widetilde{E} = d\cos\frac{\mu_1}{2}, \cos\mu_1 = -\frac{\tau_2}{\rho_2}, \cos\frac{\mu_1}{2} = \sqrt{\frac{1+\cos\mu_1}{2}} = \frac{w_2}{\sqrt{2\rho_2 w_2}},$$
 где  $\mu_1 = \angle ALB,$ 

 $\frac{\mu_1}{2} = \angle ALE.$  Поэтому  $d = \frac{LE}{\cos(\mu_1/2)}.$  Отсюда коэффициенты  $\widetilde{A}, \ \widetilde{B}, \ \widetilde{C}$  в уравнении конуса  $\theta_1(x, y, z) = \widetilde{A}\sqrt{x^2 + y^2} + \widetilde{B}z - \widetilde{C} = 0$  равны  $\widetilde{A} = \frac{r_2}{\sqrt{2\rho_2 w_2}} \frac{\sqrt{2\rho_2 w_2}}{w_2} = \frac{r_2}{w_2}, \ \widetilde{B} = \frac{w_2}{\sqrt{2\rho_2 w_2}} \frac{\sqrt{2\rho_2 w_2}}{w_2} = 1.$  Коэффициент  $\widetilde{C} = \frac{r_2}{w_2}R_{12} + 1 \cdot 0 = \frac{r_2}{w_2}R_{12}$  получается из необходимости прохождения прямой  $l_1$  на 0-уровне через точку  $(R_{12}, 0).$ 

Аналогичным образом определяются коэффициенты функции  $\theta_2(x, y, z)$ . Для этого строится нормальное уравнение прямой  $l_2$ , проходящей через точки с координатами  $B\left(R_{12} + d\frac{r_2}{\rho_2}, -d\frac{\tau_2}{\rho_2}\right)$  и  $C\left(r_1 + (\rho_2 + d)\frac{r_1}{\rho_1}, \tau_2 - (\rho_2 + d)\frac{\tau_1}{\rho_1}\right)$  (см. рис. 1). Так как  $M(r_1, \tau_2)$  и MH = MB + MC, то  $MH = (\rho_2 + d)\left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}, -\left(\frac{\tau_1}{\rho_1} + \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)\right)$ , где  $MC = (\rho_2 + d)\left(\frac{r_1}{\rho_1}, -\frac{\tau_1}{\rho_1}\right)$ 



Рис. 2. Сечение поверхности *d*-уровня  $\Phi$ -функции для  $\check{G}_1(0,0,0)$  и  $G_2(0,y_2,z_2)$  при  $f(\nu) < 0$ 

и 
$$MB = (\rho_2 + d) \left(\frac{r_2}{\rho_2}, -\frac{\tau_2}{\rho_2}\right), \|MH\| = (\rho_2 + d) \sqrt{\left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)^2 + \left(\frac{\tau_1}{\rho_1} + \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)^2} = (\rho_2 + d)c,$$

 $c = \sqrt{k}$ . Отсюда нормальное уравнение прямой  $l_2$  примет вид

$$\frac{1}{c}\left(\left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)y - \left(\frac{\tau_1}{\rho_1} + \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)z + \widehat{C}\right) = 0$$

Далее,  $M\widetilde{H} = (\rho_2 + d)\cos\frac{\mu_2}{2}, \cos\mu_2 = \frac{r_1}{\rho_1}\frac{r_2}{\rho_2} + \frac{\tau_1}{\rho_1}\frac{\tau_2}{\rho_2} = \frac{c^2}{2} - 1, \cos\frac{\mu_2}{2} = \sqrt{\frac{1+\cos\mu_2}{2}} = \frac{c}{2},$ где  $\mu_2 = \angle BMC, \frac{\mu_2}{2} = \angle BMH$ . Поэтому  $\rho_2 + d = \frac{MH'}{\cos(\mu_2/2)}$ . Отсюда коэффициенты в уравнении конуса равны  $\widetilde{A} = \frac{2}{k}\left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right), \widetilde{B} = -\frac{2}{k}\left(\frac{\tau_1}{\rho_1} + \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)$ . Коэффициент  $\widetilde{C} = \frac{2}{k}\left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)R_{12}$  получается из необходимости прохождения прямой  $l_2$  на 0-уровне через точку  $(R_{12}, 0)$ .

Положим

$$\varphi_i(x, y, z) = \min\{\theta_i(x, y, z), \omega_i(x, y, z)\}, \quad i = 1, 2;$$
  
$$\varphi_3(x, y, z) = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - (\tau_1 + \tau_2))^2} - (\rho_1 + \rho_2); \quad \varphi_4(x, y, z) = z.$$

Очевидно, если  $\vartheta(x, y, z) = \max_{i=1,2,3,4} \varphi_i(x, y, z) > 0$ , то  $\check{G}_1 \bigcap G_2 = \varnothing$ . Тогда нормализованная Ф-функция сегментов  $\check{G}_1(u_1)$  и  $G_2(u_2)$  для случая  $f(\nu) > 0$  примет вид  $\Phi^{\check{G}G}(u_1, u_2) =$  $= \vartheta(u_2 - u_1).$ 

2. Если  $f(\nu) < 0$ , то  $P \in \check{G}_1^*$  и сечение плоскостью YOZ поверхности d-уровня  $\Phi$ -функции для  $\check{G}_1(0,0,0)$  и  $G_2(0,y_2,z_2)$  будет иметь вид, представленный на рис. 2.

Введем следующие функции:

$$\omega_1'(x, y, z) = \sqrt{\left(\sqrt{x^2 + y^2} - R_{12}\right)^2 + z^2};$$

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

43

$$\begin{split} \omega_2'(x,y,z) &= \sqrt{\left(\sqrt{x^2 + y^2} - r_2\right)^2 + (z - \tau_1)^2} - \rho_1; \\ \theta_1'(x,y,z) &= \frac{r_1}{w_1}\sqrt{x^2 + y^2} + z - \frac{r_1}{w_1}R_{12}; \\ \theta_2'(x,y,z) &= \frac{2}{k} \left( \left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)\sqrt{x^2 + y^2} - \left(\frac{\tau_1}{\rho_1} + \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)z - \left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)R_{12} \right). \end{split}$$

Коэффициенты в функциях  $\theta_i'(x,y,z), i = 1,2$ , определяются по аналогии с первым случаем. Пусть

$$\begin{aligned} \varphi_i'(x,y,z) &= \min\{\theta_i'(x,y,z), \omega_i'(x,y,z)\}, \quad i = 1,2; \\ \varphi_3'(x,y,z) &= \sqrt{x^2 + y^2 + (z - (\tau_1 + \tau_2))^2} - (\rho_1 + \rho_2); \quad \varphi_4'(x,y,z) = z. \end{aligned}$$

Очевидно, если  $\vartheta'(x, y, z) = \max_{i=1,2,3,4} \varphi'_i(x, y, z) > 0$ , то  $\check{G}_1 \bigcap G_2 = \varnothing$ . Тогда нормализованная Ф-функция сегментов  $\check{G}_1(u_1)$  и  $G_2(u_2)$  для случая  $f(\nu) < 0$  будет иметь вид  $\Phi^{\check{G}G}(u_1, u_2) = \vartheta'(u_2 - u_1)$ .

3. Если  $f(\nu) = 0$ , то  $P \in \check{G}_1^*$ . В этом случае действует любая из  $\Phi$ -функций, полученных для предыдущих случаев. При этом функции  $\omega_2(x, y, z)$  и  $\theta_2(x, y, z)$  в данном случае будут отсутствовать.

Таким образом, на основании описанных случаев  $\Phi$ -функция для сегментов  $\check{G}_1(u_1)$  и  $G_2(u_2)$  может быть записана в виде

$$\Phi^{\check{G}G}(u_1, u_2, \nu) = \max_{i=1,2,3,4} \varphi_i(u_2 - u_1, \nu),$$

где

$$\begin{split} \varphi_1(u,\nu) &= \min\{\theta_1(u,\nu), \omega_1(u,\nu)\}; \qquad \varphi_2(u,\nu) = \min\{\theta_2(u,\nu), \omega_2(u,\nu), \zeta(\nu)\}; \\ \varphi_3(u,\nu) &= \sqrt{x^2 + y^2 + (z - (\tau_1 + \tau_2))^2} - (\rho_1 + \rho_2); \qquad \varphi_4(u,\nu) = z; \\ \omega_1(u,\nu) &= \sqrt{\left(\sqrt{x^2 + y^2} - R_{12}\right)^2 + z^2}; \\ \omega_2(u,\nu) &= \sqrt{\left(\sqrt{x^2 + y^2} - r_{3-t}\right)^2 + (z - \tau_t)^2} - \rho_t; \\ \theta_1(u,\nu) &= \frac{r_t}{w_t}\sqrt{x^2 + y^2} + z - \frac{r_t}{w_t}R_{12}; \\ \theta_2(u,\nu) &= \frac{2}{k} \left( \left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)\sqrt{x^2 + y^2} - \left(\frac{\tau_1}{\rho_1} + \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)z - \left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)R_{12} \right); \\ f &= \frac{\tau_1}{\rho_1} - \frac{\tau_2}{\rho_2}, \qquad t = \begin{cases} 1, \ \text{если} \quad f(\nu) < 0, \\ 2, \ \text{если} \quad f(\nu) \ge 0, \end{cases} \quad k = \left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)^2 + \left(\frac{\tau_1}{\rho_1} + \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)^2, \\ R_{12} &= r_1 + r_2, \qquad \zeta(\nu) = \begin{cases} -\lambda, \ \text{если} \quad f(\nu) = 0, \\ \lambda, \ \text{если} \quad |f(\nu)| > 0, \end{cases} \end{split}$$



Рис. 3. Сечение поверхности *d*-уровня  $\Phi$ -функции для  $G_1(0,0,0)$  и  $G_2(0,y_2,z_2)$  при  $f(\nu) > 0$ 



Рис. 4. Сечение поверхности d-уровня  $\Phi$ -функции для  $G_1(0,0,0)$  и  $G_2(0,y_2,z_2)$  при  $f(\nu) < 0$ 

 $\lambda$  — сколь угодно большое положительное число, не влияющее на значение <br/>Ф-функции,  $u \in R^3.$ 

Построим нормализованную  $\Phi$ -функцию для  $G_1(u_1)$  и  $G_2(u_2)$ . При этом воспользуемся рассуждениями, изложенными выше. Как и в случае с  $\Phi$ -функцией для  $\check{G}_1(u_1)$  и  $G_2(u_2)$ , вид  $\Phi$ -функции для  $G_1(u_1)$  и  $G_2(u_2)$  будет зависеть от значения функции  $f(\nu) = \tau_1/\rho_1 + \tau_2/\rho_2$ . На рис. 3, 4 представлены сечения плоскостью YOZ поверхности *d*-уровня  $\Phi$ -функции сегментов  $G_1(0,0,0)$  и  $G_2(0, y_2, z_2)$  для случаев  $f(\nu) > 0$  и  $f(\nu) < 0$ .

Основываясь на рассуждениях, приведенных выше, введем следующие функции:

$$\omega_i(u,\nu) = \sqrt{\left(\sqrt{x^2 + y^2} - r_{3-i}\right)^2 + (z + (-1)^{i-1}\tau_i)^2} - \rho_i, \qquad i = 1,2;$$
  
$$\omega_3(u,\nu) = \begin{cases} \sqrt{\left(\sqrt{x^2 + y^2} - R_{12}\right)^2 + z^2}, & \text{если} \quad f(\nu) > 0, \\ \sqrt{x^2 + y^2} + (z - (\tau_2 - \tau_1))^2 - (\rho_1 + \rho_2), & \text{если} \quad f(\nu) < 0, \end{cases}$$

$$\theta_i(u,\nu) = \begin{cases} \frac{w_i}{r_i}\sqrt{x^2 + y^2} + (-1)^{i-1}z + \frac{w_i}{r_i}R_{12}, & \text{если} \quad f(\nu) \ge 0, \\ \frac{r_{3-i}}{w_{3-i}}\sqrt{x^2 + y^2} + (-1)^{i-1}z + 2\rho_{3-i} - w_{3-i} + w_i, & \text{если} \quad f(\nu) < 0, \end{cases} \quad i = 1, 2,$$

$$\theta_3(u,\nu) = \frac{2}{k} \left( \left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)\sqrt{x^2 + y^2} + \left(\frac{\tau_1}{\rho_1} - \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)z - \left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)R_{12} \right),$$

где

$$k = \left(\frac{r_1}{\rho_1} + \frac{r_2}{\rho_2}\right)^2 + \left(\frac{\tau_1}{\rho_1} - \frac{\tau_2}{\rho_2}\right)^2, \qquad u \in \mathbb{R}^3$$

Пусть

$$\begin{aligned} \varphi_i(u,\nu) &= \min\{\theta_i(u,\nu), \omega_i(u,\nu)\}, \quad i = 1, 2, \\ \varphi_3(u,\nu) &= \min\{\theta_3(u,\nu), \omega_3(u,\nu), \zeta(\nu)\}; \quad \varphi_4(u,\nu) = z - w_1; \quad \varphi_5(u,\nu) = -z - w_2. \end{aligned}$$

Тогда нормализованную  $\Phi$ -функцию для сферических сегментов  $G_1(u_1)$  и  $G_2(u_2)$  можно записать в следующем виде:

$$\Phi^{GG}(u_1, u_2, \nu) = \max_{i=1,2,3,4,5} \varphi_i(u_2 - u_1, \nu).$$

На основании построенных  $\Phi$ -функций легко можно получить  $\Phi$ -функции для трехмерных объектов, сформированных с использованием различных сферических сегментов. В качестве примера такой  $\Phi$ -функции приведем вид  $\Phi$ -функции для дисков L, образованных объединением двух сегментов  $\check{G}$  и G, высота которых не превышает радиус шара.

Пусть даны диски  $L_j$ , j = 1, 2, с параметрами:  $r_j$  — радиус основания;  $\rho_{j,j}$  — радиус верхнего шара;  $\rho_{3-j,j}$  — радиус нижнего шара;  $w_{j,j}$  — высота верхнего сегмента;  $w_{3-j,j}$  — высота нижнего сегмента, причем  $\rho_{i,j} = \frac{r_j^2 + w_{i,j}^2}{2w_{i,j}^2}$ , i = 1, 2;  $\nu_{s,i} = (\rho_{s,i}, w_{s,i})$ ,  $\nu_s = (\nu_{s,1}, \nu_{s,2})$ ,

 $i, s = 1, 2; \ \nu = (\nu_1, \nu_2).$ 

Введем две функции:

$$f_s(\nu_s) = \frac{\tau_{s,1}}{\rho_{s,1}} - \frac{\tau_{s,2}}{\rho_{s,2}}, \qquad s = 1, 2,$$

а также зададим функции

$$\begin{split} \omega_s(u,\nu) &= \sqrt{\left(\sqrt{x^2 + y^2} - r_{3-t_s}\right)^2 + \left(z + (-1)^{s-1}\tau_{s,t_s}\right)^2} - \rho_{s,t_s}, s = 1,2, \\ \omega_3(u,\nu) &= \sqrt{\left(\sqrt{x^2 + y^2} - R_{12}\right)^2 + z^2}, \\ \theta_s(u,\nu) &= \frac{2}{k_s} \left( \left(\frac{r_1}{\rho_{s,1}} + \frac{r_2}{\rho_{s,2}}\right) \sqrt{x^2 + y^2} + (-1)^{s-1} \left(\frac{\tau_{s,1}}{\rho_{s,1}} + \frac{\tau_{s,2}}{\rho_{s,2}}\right) z - \left(\frac{r_1}{\rho_{s,1}} + \frac{r_2}{\rho_{s,2}}\right) R_{12} \right), \\ s &= 1,2, \\ \theta_3(u,\nu) &= \frac{2}{\mu} \left( \left(\frac{r_2}{\rho_{1,2}} + \frac{r_2}{\rho_{2,2}}\right) \sqrt{x^2 + y^2} + \left(\frac{\tau_{1,2}}{\rho_{1,2}} - \frac{\tau_{2,2}}{\rho_{2,2}}\right) z - \left(\frac{r_2}{\rho_{1,2}} + \frac{r_2}{\rho_{2,2}}\right) R_{12} \right), \end{split}$$

$$\begin{split} \omega_{s,1}(x,y,z) &= \sqrt{x^2 + y^2 + (z + (-1)^{s-1}(\tau_{s,1} + \tau_{s,2} - H_{12}))^2} - (\rho_{s,1} + \rho_{s,2}); \\ \omega_{s,2}(x,y,z) &= \sqrt{(\sqrt{x^2 + y^2} - r_{3-t_s})^2 + (z + (-1)^{s-1}(\tau_{s,t_s} - H_{12}))^2} - \rho_{s,t_s}; \\ \omega_{s,3}(x,y,z) &= \sqrt{(\sqrt{x^2 + y^2} - R_{12})^2 + z^2}; \\ \theta_{s,1}(x,y,z) &= (-1)^{s-1}z - \left(w_{s,t_s} - \frac{\rho_{s,t_s}}{\rho_{s,3-t_s}}w_{s,3-t_s} + H_{12}\right); \\ \theta_{s,2}(x,y,z) &= \frac{2}{k_s} \left( \left(\frac{r_1}{\rho_{s,1}} + \frac{r_2}{\rho_{s,2}}\right)\sqrt{x^2 + y^2} + (-1)^{s-1}\left(\frac{\tau_{s,1}}{\rho_{s,1}} + \frac{\tau_{s,2}}{\rho_{s,2}}\right)z - \right. \\ &- \left(\frac{r_1}{\rho_{s,1}} + \frac{r_2}{\rho_{s,2}}\right)R_{12} + \left(\frac{\tau_{s,1}}{\rho_{s,1}} + \frac{\tau_{s,2}}{\rho_{s,2}}\right)H_{12}\right); \\ \theta_{s,3}(x,y,z) &= \frac{2}{\mu} \left( \left(\frac{r_2}{\rho_{1,2}} + \frac{r_2}{\rho_{2,2}}\right)\sqrt{x^2 + y^2} + \left(\frac{\tau_{1,2}}{\rho_{1,2}} - \frac{\tau_{2,2}}{\rho_{2,2}}\right)z - \left(\frac{r_2}{\rho_{1,2}} + \frac{r_2}{\rho_{2,2}}\right)R_{12}\right), \end{split}$$

где

$$\begin{aligned} k_s &= \left(\frac{r_1}{\rho_{s,1}} + \frac{r_2}{\rho_{s,2}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{s,1}}{\rho_{s,1}} + \frac{\tau_{s,2}}{\rho_{s,2}}\right)^2; \qquad \mu = \left(\frac{r_2}{\rho_{2,2}} + \frac{r_2}{\rho_{1,2}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{1,2}}{\rho_{1,2}} - \frac{\tau_{2,2}}{\rho_{2,2}}\right)^2; \\ t_s &= \begin{cases} 1, & \text{если} \quad f_s(\nu_s) < 0, \\ 2, & \text{если} \quad f_s(\nu_s) \ge 0 \end{cases} \quad u \in \mathbb{R}^3. \end{aligned}$$

Пусть

$$\begin{split} \varphi_{s,1}(u,\nu) &= \min\{\theta_s(u,\nu), \omega_s(u,\nu), \zeta(\nu_s)\}, \qquad s = 1, 2, \\ \varphi_{s,2}(u,\nu) &= \sqrt{x^2 + y^2 + (z + (-1)^{s-1}(\tau_{s,1} + \tau_{s,2}))^2} - (\rho_{s,1} + \rho_{s,2}), \qquad s = 1, 2, \\ \varphi_s(u,\nu) &= \max\{\varphi_{s,1}(u,\nu), \varphi_{s,2}(u,\nu)\}, \qquad s = 1, 2, \\ \varphi_3(u,\nu) &= \min\{\theta_3(u,\nu), \omega_3(u,\nu)\}. \end{split}$$

Тогда нормализованная Ф-функция для рассматриваемых объектов будет иметь вид

$$\Phi^{LL}(u_1, u_2, \nu) = \max_{i=1,2,3} \varphi_i(u_2 - u_1, \nu).$$

Представленные в работе Ф-функции позволяют строить математические модели оптимизационных задач размещения трехмерных объектов, образованных с помощью сферических сегментов. Аппарат Ф-функций дает возможность применять для решения прикладных оптимизационных задач упаковки трехмерных объектов современные методы локальной и глобальной оптимизации [3].

- 1. Stoyan Yu. G. Ф-function and its basic properties // Доп. НАН України. 2001. No 8. С. 112–117.
- 2. Стоян Ю. Г., Романова Т. Е., Шайтхауэр Г. Математическое моделирование взаимодействий базовых геометрических 3D объектов // Кибернетика и системн. анализ. 2005. № 3. С. 19–31.

3. Chernov N., Stoyan Y., Romanova T. Mathematical model and efficient algorithms for object packing problem // Computational Geometry: Theory and Applications. – 2010. – 43, No 5. – P. 535–553.

Институт проблем машиностроения им. А. Н. Подгорного НАН Украины, Харьков Поступило в редакцию 03.05.2012

#### В.В. Сьомкін, А.М. Чугай

#### Нормалізована Ф-функція сферичних сегментів

Для аналітичного опису відношень включення, перетинання та торкання двох сферичних сегментів будується нормалізована Ф-функція. Ця функція може бути використана для математичного моделювання задач оптимального розміщення тривимірних об'єктів, утворених за допомогою довільних сферичних сегментів.

#### V.V. Semkin, A.M. Chugay

#### The normalized $\Phi$ -function for spherical segments

For the analytical description of the relations of inclusion, intersection, and contact for spherical segments, the normalized  $\Phi$ -function is constructed. The  $\Phi$ -function can be used for the mathematical modeling of problems of optimal packing of three-dimensional objects, which are formed by arbitrary spherical segments.



12 • 2012

MEXAHIKA

УДК 534.3+611.539 © **2012** 

А.О. Борисюк

# Функція Гріна рівняння Гельмгольца для нескінченної прямої жорсткостінної труби кругового поперечного перерізу з осередненою течією

(Представлено академіком НАН України В. Т. Грінченком)

Побудовано функцію Гріна тривимірного рівняння Гельмгольца для нескінченної прямої жорсткостінної труби кругового поперечного перерізу з осередненою течією. Ця функція записується у вигляді ряду за акустичними модами зазначеної труби і є періодичною за азимутальною координатою та симетричною відносно осьового перерізу, в якому розташоване точкове джерело. Крім того, в ній у явному вигляді відображені ефекти осередненої течії. Ці ефекти стають вагомішими зі збільшенням числа Маха течії, зумовлюючи, зокрема, появу і подальше збільшення асиметрії функції Гріна відносно поперечного перерізу, в якому знаходиться точкове джерело. І навпаки, зі зменшенням числа Маха вагомість впливу осередненої течії на зазначену функцію зменшується, спричиняючи, окрім іншого, зменшення вказаної її асиметрії. У випадку ж відсутності осередненої течії побудована функція Гріна є симетричною відносно вказаного поперечного перерізу і збігається з відповідною функцією Гріна для досліджуваної труби, яка наведена в науковій літературі.

Дослідження акустичних полів у трубах є актуальною проблемою у літако- та автомобілебудуванні, комунальному господарстві, архітектурі, медицині, нафтогазовій промисловості тощо [1–3]. Ця проблема, незалежно від типу труб й акустичних джерел у них, в принципі може бути розв'язана за допомогою методу функцій Гріна. Проте його застосування є доцільним лише за умови існування принципової можливості побудови відповідної функції Гріна.

Ця можливість, окрім кваліфікації дослідника, залежить від геометрії досліджуваної труби та форми її поперечного перерізу, фізичних властивостей її стінок та умов її закріплення, акустичних умов на кінцях труби та наявності або відсутності течії в ній тощо. Як показує аналіз наукової літератури, з-поміж випадків, які визначаються різними комбінаціями цих факторів, найбільш дослідженими є випадки нескінченної прямої жорсткостінної труби кругового та прямокутного поперечного перерізу [1, 3–10]. Для цих випадків побудовано відповідні функції Гріна хвильового рівняння і рівняння Гельмгольца, а також, з їх



Рис. 1. Геометрія задачі

допомогою, одержано вирази для різних характеристик акустичних полів, згенерованих відповідними джерелами у зазначених трубах. Проте всі ці результати, як правило, обмежуються випадком відсутності течії в трубі. Якщо ж наявність течії і береться до уваги, то її ефекти у відповідних функціях Гріна та/або кінцевих результатах проявляються лише у неявному вигляді [1, 4, 7–10].

Цей недолік частково виправляється у даній роботі. Тут будується функція Гріна рівняння Гельмгольца для нескінченної прямої жорсткостінної труби кругового поперечного перерізу з осередненою течією. Ця функція має явну залежність від параметрів течії, а в разі її відсутності — збігається з відповідною функцією Гріна для зазначеної труби, яка наведена в науковій літературі [1, 6–10].

Постановка задачі. Розглядається нескінченна пряма жорсткостінна труба кругового поперечного перерізу радіусом a (див. рис. 1), в якій з осередненою осьовою швидкістю U тече рідина. У трубі задані довільним чином розташовані акустичні джерела різної природи, які генерують в ній звукове поле. Це поле описується конвективним хвильовим рівнянням<sup>1</sup>, яке в циліндричній системі координат  $(r, \varphi, z)$  має такий вигляд [7–10]:

$$\frac{1}{c_0^2} \frac{\mathrm{d}^2 p_a}{\mathrm{d}t^2} - \nabla^2 p_a = \gamma, \qquad 0 \leqslant r \leqslant a, \qquad 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi, \qquad |z| < \infty, \qquad |t| < \infty,$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + U\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 2U\frac{\partial^2}{\partial t\partial z} + U^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 2c_0M\frac{\partial^2}{\partial t\partial z} + c_0^2M^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}, \qquad (1)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Образ Фур'є рівняння (1) у частотній області

$$\nabla^{2} \breve{p}_{a} + k_{0}^{2} \breve{p}_{a} + i2k_{0}M \frac{\partial \breve{p}_{a}}{\partial z} - M^{2} \frac{\partial^{2} \breve{p}_{a}}{\partial z^{2}} = \breve{\gamma}, \quad 0 \leqslant r \leqslant a, \quad 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi, \quad |z| < \infty$$
(2)

описує довільну частотну компоненту зазначеного поля [7–10] і називається конвективним рівнянням Гельмгольца (тут  $p_a$  та  $p_a$  — відповідно акустичний тиск та його частотний образ Фур'є,  $c_0$  — швидкість звуку в незбуреній рідині,  $\gamma$  — функція, що описує сумарний розподіл вищевказаних джерел,  $\gamma$  — її частотний образ Фур'є,  $M = U/c_0$  — число Маха

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Наявість терміну "конвективне" у назві цього рівняння зумовлена тим, що воно, внаслідок наявності конвективної похідної  $U\partial/\partial z$  у повній похідній за часом d/dt, містять доданки, які залежать від числа Маха течії. У разі відсутності течії (M = 0) зазначені доданки зникають, і це рівняння збігається зі своїм класичним аналогом.

течії,  $k_0 = \omega/c_0$  — акустичне хвильове число, а  $\omega$  — колова частота). Необхідно побудувати функцію Гріна рівняння (2) для досліджуваної труби.

**Функція Гріна.** Функція Гріна G рівняння (2) задовольняє рівняння

$$\nabla^{2}\widetilde{G} + k_{0}^{2}\widetilde{G} + i2k_{0}M\frac{\partial\widetilde{G}}{\partial z} - M^{2}\frac{\partial^{2}\widetilde{G}}{\partial z^{2}} = -\frac{1}{2\pi}\frac{1}{r}\delta(r - r_{0})\delta(\varphi - \varphi_{0})\delta(z - z_{0}),$$

$$0 \leq r, r_{0} \leq a, \qquad 0 \leq \varphi, \varphi_{0} \leq 2\pi, \qquad |z| < \infty, \qquad |z_{0}| < \infty$$
(3)

(де  $\delta(...)$  — дельта-функція Дірака) і описує акустичний тиск у точці  $(r, \varphi, z)$ , який генерується в трубі на частоті  $\omega$  точковим джерелом, розташованим у точці  $(r_0, \varphi_0, z_0)$ . Крім цього,  $\tilde{G}$  повинна мати нульову радіальну похідну на нерухомій жорсткій стінці труби

$$\left. \frac{\partial \widetilde{G}}{\partial r} \right|_{r=a} = 0,\tag{4}$$

задовольняти умову випромінювання у нескінченність<sup>2</sup>, а також бути періодичною за координатою  $\varphi$  і симетричною відносно площини  $\varphi = \varphi_0$  розташування зазначеного джерела.

Розв'язок граничної задачі (3), (4) шукаємо у вигляді ряду за акустичними модами труби  $\{\Psi_{nm}^{(1)}, \Psi_{nm}^{(2)}\}$ :

$$\widetilde{G}(r,\varphi,z,r_0,\varphi_0,z_0;\omega) = \sum_{j=1}^2 \sum_{n=0}^\infty \sum_{m=1}^\infty \widetilde{G}_{nm}^{(j)}(z,r_0,\varphi_0,z_0;\omega) \Psi_{nm}^{(j)}(r,\varphi),$$

$$\Psi_{nm}^{(1)}(r,\varphi) = J_n(\alpha_{nm}r)\cos(n\varphi), \qquad \Psi_{nm}^{(2)}(r,\varphi) = J_n(\alpha_{nm}r)\sin(n\varphi),$$
(5)

де  $J_n$  — циліндричні функції Бесселя першого роду порядку n;  $\alpha_{nm} = \zeta_{nm}/a$  — радіальні хвильові числа;  $\zeta_{nm}$  — корені рівняння  $J'_n(\zeta_{nm}) = 0$  (m = 1, 2, ...); а  $\Psi^{(2)}_{0m} \equiv 0$ . Вибране представлення (5) функції  $\tilde{G}$  задовольняє умову (4), а його невідомі коефіцієнти  $\tilde{G}^{(j)}_{nm}$  — одновимірне конвективне рівняння Гельмгольца<sup>2</sup>

$$(1 - M^{2})\frac{\partial^{2}\widetilde{G}_{nm}^{(j)}}{\partial z^{2}} + k_{nm}^{2}\widetilde{G}_{nm}^{(j)} + i2k_{0}M\frac{\partial\widetilde{G}_{nm}^{(j)}}{\partial z} = -\frac{1}{2\pi}\frac{\Psi_{nm}^{(j)}(r_{0},\varphi_{0})}{\|\Psi_{nm}^{(j)}\|^{2}}\delta(z - z_{0}),$$

$$k_{nm} = \sqrt{k_{0}^{2} - \alpha_{nm}^{2}}; \quad |z| < \infty, \quad |z_{0}| < \infty; \quad j = 1, 2; \quad n \ge 0; \quad m \ge 1; \quad (6)$$

$$\|\Psi_{nm}^{(1)}\|^{2} = \begin{cases} \pi a^{2}J_{0}^{2}(\alpha_{0m}a), & n = 0, \\ \frac{\pi a^{2}}{2}J_{n}^{2}(\alpha_{nm}a) \left[1 - \frac{n^{2}}{\alpha_{nm}^{2}a^{2}}\right], \quad n \ge 1, \end{cases} \quad \|\Psi_{nm}^{(2)}\|^{2} = \begin{cases} 0, & n = 0, \\ \|\Psi_{nm}^{(1)}\|^{2}, \quad n \ge 1, \end{cases}$$

яке одержується з рівняння (3) після підстановки в нього ряду (5) та подальшого множення одержаного при цьому співвідношення скалярно на моди  $\Psi_{nm}^{(j)}$  і врахування ортогональності останніх.

Розв'язок рівняння (6) можна одержати з розв'язку класичного одновимірного рівняння Гельмгольца, до якого можна звести рівняння (6) шляхом виконання певних математичних операцій. Для цього запишемо функції  $\widetilde{G}_{nm}^{(j)}$  у вигляді

$$\widetilde{G}_{nm}^{(j)}(z, r_0, \varphi_0, z_0; \omega) = \frac{\lambda a}{c_0} e^{-i\lambda^2 M k_0(z-z_0)} \widetilde{G}_{nm}^{(j)}(Z, r_0, \varphi_0, Z_0; \Omega),$$
(7)

51

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Перша умова означає рівність нулю радіальної компоненти акустичної швидкості на стінці труби, тоді як друга — відсутність відбиття звуку на її кінцях (на нескінченності).

де  $\widehat{G}_{nm}^{(j)}$  є новими невідомими функціями,

$$Z = \frac{\lambda z}{a}, \qquad Z_0 = \frac{\lambda z_0}{a} \quad - \tag{8}$$

безрозмірними осьовими координатами,

$$\Omega = \lambda \frac{\omega a}{c_0} = \lambda k_0 a \quad - \tag{9}$$

безрозмірною частотою, а

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{1 - M^2}} \quad - \tag{10}$$

безрозмірним параметром. Тоді підстановка представлення (7) у рівняння (6) і врахування там співвідношень (8)–(10) приводить до рівняння для функцій  $\tilde{G}_{nm}^{(j)}$ :

$$\frac{\partial^2 \widetilde{G}_{nm}^{(j)}}{\partial Z^2} + K_{nm}^2 \widetilde{G}_{nm}^{(j)} = -\frac{1}{2\pi} \frac{c_0 a}{\lambda} \frac{\Psi_{nm}^{(j)}(r_0, \varphi_0)}{\|\Psi_{nm}^{(j)}\|^2} \delta\left(\frac{a}{\lambda}(Z - Z_0)\right),$$

$$K_{nm} = \sqrt{\Omega^2 - \alpha_{nm}^2 a^2} = \sqrt{\lambda^2 k_0^2 - \alpha_{nm}^2} a,$$

$$|Z| < \infty, \quad |Z_0| < \infty, \quad j = 1, 2; \quad n \ge 0, \quad m \ge 1,$$
(11)

яке є класичним одновимірним рівнянням Гельмгольца. Його розв'язок для нескінченної області має такий вигляд [1, 7–10]:

$$\widetilde{G}_{nm}^{(j)} = \frac{ic_0}{4\pi K_{nm}} \frac{\Psi_{nm}^{(j)}(r_0,\varphi_0)}{\|\Psi_{nm}^{(j)}\|^2} e^{iK_{nm}|Z-Z_0|};$$

$$|Z| < \infty; \qquad |Z_0| < \infty; \qquad j = 1,2; \qquad n \ge 0; \qquad m \ge 1.$$
(12)

Наявність виразу (12) для функцій  $\widehat{G}_{nm}^{(j)}$ , а також виразів (8), (9) і (11) для параметрів  $\{Z, Z_0\}, \Omega$  і  $K_{nm}$  відповідно дозволяє, на основі (7), одержати розв'язок рівняння (6):

$$\widetilde{G}_{nm}^{(j)} = \frac{i\lambda}{4\pi\sqrt{\lambda^2 k_0^2 - \alpha_{nm}^2}} \frac{\Psi_{nm}^{(j)}(r_0, \varphi_0)}{\|\Psi_{nm}^{(j)}\|^2} e^{i\left(\lambda\sqrt{\lambda^2 k_0^2 - \alpha_{nm}^2}|z-z_0| - \lambda^2 M k_0(z-z_0)\right)}.$$
(13)

Тоді врахування коефіцієнтів (13) у ряді (5) приводить до виразу для шуканої функції Гріна конвективного рівняння Гельмгольца (2) для досліджуваної труби:

$$\widetilde{G} = \frac{i\lambda}{4\pi} e^{-i\lambda^2 M k_0(z-z_0)} \sum_{j=1}^2 \sum_{n=0}^\infty \sum_{m=1}^\infty \frac{\Psi_{nm}^{(j)}(r_0,\varphi_0)}{\|\Psi_{nm}^{(j)}\|^2} \Psi_{nm}^{(j)}(r,\phi) \frac{e^{i\lambda\sqrt{\lambda^2 k_0^2 - \alpha_{nm}^2 |z-z_0|}}}{\sqrt{\lambda^2 k_0^2 - \alpha_{nm}^2}}.$$
(14)

Аналіз співвідношення (14) показує, що функція  $\tilde{G}$  розкладається в ряд за акустичними модами труби  $\Psi_{nm}^{(j)}$  і, як і має бути, є періодичною за координатою  $\varphi$  та симетричною відносно площини  $\varphi = \varphi_0$ . Крім того, в (14) через числа M і  $\lambda$  у явному вигляді відображено вплив осередненої течії на функцію  $\tilde{G}$ . Цей вплив збільшується зі збільшенням числа M,

викликаючи, крім іншого, появу і подальше збільшення асиметрії функції  $\tilde{G}$  відносно перерізу  $z = z_0$  розташування точкового джерела, що стоїть у правій частині рівняння (3). Натомість зменшення числа Маха приводить до зменшення впливу течії на функцію  $\tilde{G}$ , зумовлюючи, зокрема, зменшення зазначеної асиметрії. У випадку ж відсутності осередненої течії ( $M = 0, \lambda = 1$ ) функція (14) є симетричною відносно перерізу  $z = z_0$  і збігається з функцією Гріна класичного рівняння Гельмгольца для досліджуваної труби, яка наведена в науковій літературі.

Таким чином, зробимо такі висновки.

1. У даній роботі побудовано функцію Гріна рівняння Гельмгольца (вираз (14)) для нескінченної прямої жорсткостінної труби кругового поперечного перерізу з осередненою течією. Ця функція записуються у вигляді ряду за акустичними модами зазначеної труби і є періодичною за азимутальною координатою  $\varphi$  та симетричною відносно площини  $\varphi = \varphi_0$  розташування точкового джерела.

2. У побудованій функції Гріна в явному вигляді відображені ефекти осередненої течії. Ці ефекти стають вагомішими зі збільшенням числа Маха течії, зумовлюючи, зокрема, появу і подальше збільшення асиметрії функції відносно поперечного перерізу  $z = z_0$ , в якому розташоване вказане джерело. І навпаки, зі зменшенням числа Маха вагомість впливу осередненої течії на функцію Гріна зменшується, спричиняючи, окрім іншого, зменшення зазначеної її асиметрії.

3. У випадку відсутності осередненої течії побудована функція Гріна є симетричною відносно перерізу  $z = z_0$  і збігається з відповідною функцією Гріна для досліджуваної труби, яка наведена в науковій літературі.

4. У процесі побудови функції Гріна запропоновано перетворення (7)–(10), що дозволяє зводити одновимірне конвективне рівняння Гельмгольца (6) до його класичного одновимірного аналогу (11), і на основі відомого розв'язку останнього одержувати розв'язок першого рівняння.

- 1. Борисюк А. О. Генерація звуку обмеженою областю збуреної течії в жорсткостінному каналі кругового поперечного перерізу. Ч. 1. Загальна теорія // Акуст. вісник. 2003. **6**, № 3. С. 3–9.
- 2. Berger S.A., Jou L.-D. Flows in stenotic vessels // Ann. Rev. Fluid Mech. 2000. 32. P. 347-382.
- 3. Вовк И.В., Гринченко В. Т., Малюга В. С. Особенности движения среды в каналах со стенозами // Прикл. гідромеханіка. 2009. **11**, № 4. С. 17–30.
- Davies H. G., Ffowcs Williams J. E. Aerodynamic sound generation in a pipe // J. Fluid Mech. 1968. 32, No 4. – P. 765–778.
- Doak P. E. Excitation, transmission and radiation of sound from source distributions in hard-walled ducts of finite length (1): the effects of duct cross-section geometry and source distribution space-time pattern // J. Sound Vib. - 1973. - 31, No 1. - P. 1-72.
- 6. Morse P. M., Feshbach H. Methods of theoretical physic: Vol. 1. New York: McGraw-Hill, 1953. 997 p.
- 7. Howe M.S. Acoustics of fluid-structure interactions. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998. 560 p.
- Crighton D. G., Dowling A. P., Ffowcs Williams J. E. et al. Modern methods in analytical acoustics. London: Springer, 1992. – 738 p.
- 9. Грінченко В. Т., Вовк І. В., Маципура В. Т. Основи акустики. Київ: Наук. думка, 2007. 640 с.
- 10. Голдстейн М. Е. Аэроакустика. Москва: Машиностроение, 1981. 294 с.

Інститут гідромеханіки НАН України, Київ

Надійшло до редакції 10.04.2012

#### А.А. Борисюк

# Функция Грина уравнения Гельмгольца для бесконечной прямой жосткостенной трубы кругового поперечного сечения с осредненным течением

Построена функция Грина трехмерного уравнения Гельмгольца для бесконечной прямой жосткостенной трубы кругового поперечного сечения с осредненным течением. Эта функция записывается в виде ряда по акустическим модам указанной трубы и является периодической по азимутальной координате и симметричной относительно осевого сечения, в котором расположен точечный источник. Кроме этого, в ней в явном виде отражены эффекты осредненного течения. Эти эффекты становятся более существенными с увеличением числа Маха течения, вызывая, в частности, появление и дальнейшее увеличение асимметрии функции Грина относительно поперечного сечения, в котором находится точечный источник. И наоборот, с уменьшением числа Маха весомость влияния осредненного течения на указанную функцию уменьшается, приводя, кроме прочего, к уменьшению указанной асимметрии. В случае же отсутствия осредненного течения построенная функция Грина является симметричной относительно указанного поперечного сечения и совпадает с соответствующей функцей Грина для исследуемой трубы, приведенной в научной литературе.

#### A.O. Borisyuk

#### Green's function of the Helmholtz equation for an infinite straight rigid-walled pipe of circular cross-section with mean flow

Green's function of the three-dimensional Helmholtz equation for an infinite straight rigid-walled pipe of circular cross-section with mean flow is found. This function is written in terms of a series of the pipe acoustic modes and is periodic in the azimuthal coordinate and symmetric with respect to the axial section, where a point source is located. Apart from this, the mean flow effects are directly reflected in the function. The effects become more significant as the Mach number increases, causing, in particular, the appearance and a further growth of the Green's function asymmetry with respect to the cross-section of the point source location. Vice versa, the decrease of the Mach number results in a decrease of the effects and, in particular, a decrease of the indicated asymmetry of the function. Without the mean flow, the obtained Green's function is symmetric with respect to the indicated cross-section and coincides with the corresponding Green's function for the investigated pipe, which is available in the scientific literature. УДК 539.3 © **2012** 

С.О. Папков, В.Н. Чехов

#### Исследование регулярности бесконечной системы алгебраических уравнений и определение критических нагрузок в задаче об устойчивости сжатой прямоугольной пластины

(Представлено академиком НАН Украины А. Н. Гузем)

Исследуется квазирегулярная бесконечная система линейных алгебраических уравнений для прогиба тонкой прямоугольной пластины, сжимаемой двумя равномерными нормальными к границам усилиями в плоскости пластины. Численное сканирование достаточных условий существования ограниченного решения бесконечной системы позволяет локализовать область критических значений сжимающих усилий. Построена уточненная зависимость между критическими значениями сжимающих усилий в частном случае квадратной пластины.

Проблемы устойчивости тонкостенных элементов конструкций остаются актуальными. Постановка задач, различные обобщения и обзоры представлены в работах [1–3].

Ниже предлагается новый подход к исследованию устойчивости на примере классической задачи об устойчивости защемленной тонкой пластины  $(x, y) \in \{[-a; a] \times [-b; b]\}$ , равномерно сжатой усилиями  $N_x$  и  $N_y$  в своей плоскости. Прогиб w(x, y) должен [3] удовлетворять линеаризованному уравнению устойчивости (D — изгибная жесткость пластины):

$$D\Delta\Delta w + N_x \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + N_y \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} = 0.$$
<sup>(1)</sup>

На границе пластины Г заданы условия жесткого защемления:

$$w|_{\Gamma} = 0;$$
  $\left. \frac{\partial w}{\partial n} \right|_{\Gamma} = 0.$  (2)

Точное решение дифференциального уравнения (1) получаем методом разделения переменных и с учетом симметрии представляем в виде ряда с неопределенными коэффициентами  $A_n, B_n$ 

$$w = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \operatorname{ch} p_{1,n} b \left( \frac{\operatorname{ch} p_{1,n} y}{\operatorname{ch} p_{1,n} b} - \frac{\operatorname{ch} p_{2,n} y}{\operatorname{ch} p_{2,n} b} \right) \cos \alpha_n x +$$
$$+ \sum_{n=1}^{\infty} B_n \operatorname{ch} q_{1,n} a \left( \frac{\operatorname{ch} q_{1,n} x}{\operatorname{ch} q_{1,n} a} - \frac{\operatorname{ch} q_{2,n} x}{\operatorname{ch} q_{2,n} a} \right) \cos \beta_n y.$$
(3)

Здесь  $\alpha_n = (n - 1/2)\pi/a$ ,  $\beta_n = (n - 1/2)\pi/b$ ; величины  $p_{1,n}$ ,  $p_{2,n}$ ,  $q_{1,n}$ ,  $q_{2,n}$  являются корнями характеристических уравнений ( $Q = N_x/D$ ;  $P = N_y/D$ ):

$$p_{1,n} = \sqrt{\alpha_n^2 - \frac{P}{2} + \sqrt{(Q - P)\alpha_n^2 + \frac{P^2}{4}}}, \qquad q_{1,n} = \sqrt{\beta_n^2 - \frac{Q}{2} + \sqrt{(P - Q)\beta_n^2 + \frac{Q^2}{4}}},$$

$$p_{2,n} = \sqrt{\alpha_n^2 - \frac{P}{2} - \sqrt{(Q - P)\alpha_n^2 + \frac{P^2}{4}}}, \qquad q_{2,n} = \sqrt{\beta_n^2 - \frac{Q}{2} - \sqrt{(P - Q)\beta_n^2 + \frac{Q^2}{4}}}$$

Подстановка решения (3) в краевые условия (2) приводит к бесконечной системе однородных линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов  $A_n$ ,  $B_n$ :

$$X_m \Delta_m^x = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha_n Y_n}{(\alpha_n^2 + q_{1,m}^2)(\alpha_n^2 + q_{2,m}^2)},$$

$$Y_m \Delta_m^y = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\beta_n X_n}{(\beta_n^2 + p_{1,m}^2)(\beta_n^2 + p_{2,m}^2)} \qquad (m = 1, 2, ...),$$
(4)

где  $X_n = B_n \frac{(-1)^n}{a} (q_{1,n}^2 - q_{2,n}^2) \operatorname{ch} q_{1,n} a,$   $Y_n = A_n \frac{(-1)^{n+1}}{b} (p_{1,n}^2 - p_{2,n}^2) \operatorname{ch} p_{1,n} b;$  $\frac{\Delta_m^x}{a} = \frac{q_{1,m} \operatorname{th} q_{1,m} a - q_{2,m} \operatorname{th} q_{2,m} a}{\beta_m (q_{1,m}^2 - q_{2,m}^2)};$   $\frac{\Delta_m^y}{b} = \frac{p_{1,m} \operatorname{th} p_{1,m} b - p_{2,m} \operatorname{th} p_{2,m} b}{\alpha_m (p_{1,m}^2 - p_{2,m}^2)}.$ 

Систему (4) можно записать в канонической форме

$$z_m = \sum_{n=1}^{\infty} M_{mn}(P,Q) z_n \qquad (m = 1, 2, \ldots),$$
(5)

обозначив  $z_{2m-1} = X_m, z_{2m} = Y_m.$ 

Если в некоторой области параметров (P, Q) система (5) является вполне регулярной, т. е. найдется такая константа  $\theta \in (0, 1)$ , что все ряды из абсолютных значений коэффициентов (5) удовлетворяют неравенствам

$$S_m = \sum_{n=1}^{\infty} |M_{mn}(P,Q)| \le \theta < 1, \tag{6}$$

то существует [4] единственное ограниченное решение системы (5), которое в силу однородности системы является тривиальным  $z_m \equiv 0$ . Очевидно, что в такой области параметров не могут находиться значения критических сил.

Ряды в условиях регулярности (6) вычисляются при помощи дигамма-функции  $\psi(z)$ :

$$S_{2m-1} = \frac{a\left(\psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{aq_{1m}}{\pi}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{aq_{2m}}{\pi}\right) + \psi\left(\frac{1}{2} - i\frac{aq_{1m}}{\pi}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} - i\frac{aq_{2m}}{\pi}\right)\right)}{|\Delta_m^x|\pi(q_{1m}^2 - q_{2m}^2)},$$

$$S_{2m} = \frac{b\left(\psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{bp_{1m}}{\pi}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{bp_{2m}}{\pi}\right) + \psi\left(\frac{1}{2} - i\frac{bp_{1m}}{\pi}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} - i\frac{bp_{2m}}{\pi}\right)\right)}{|\Delta_m^y|\pi(p_{1m}^2 - p_{2m}^2)}.$$
(7)

Переходя здесь к пределу, получаем для любых значений Р и Q:

$$\lim_{m \to \infty} S_m = \frac{2}{\pi}.$$

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

56

Таким образом, система (5) удовлетворяет условиям (6), начиная с некоторого номера  $m > N_R$ , т.е. является квазирегулярной.

В работе [2] были предложены следующие условия существования ограниченного решения для квазирегулярной бесконечной системы.

**Теорема 1.** Бесконечная система  $z_k = \sum_{n=1}^{\infty} a_{kn} z_n + b_k$  (k = 1, 2, ...) имеет ограниченное решение, если ее коэффициенты и свободные члены при заданном значении N удовлетворяют условиям:

a) 
$$\det[\delta_{kn} - a_{kn}]_{k,n=1}^{N} \neq 0,$$
  
b)  $\max_{j=1..N} \sum_{i=1}^{N} |c_{ji}| \sum_{n=N+1}^{\infty} |a_{in}| < 1 + \inf_{k>N} \frac{\rho_k}{\sum_{n=1}^{N} |a_{kn}|},$   
b)  $|b_k| \leq B_N \sum_{n=1}^{N} |a_{kn}| \qquad (k = N+1, N+2, \ldots),$ 

где  $\{c_{ji}\}_{j,i=1}^{N}$  — матрица, обратная к матрице  $\{\delta_{kn} - a_{kn}\}_{k,n=1}^{N}$ ;  $\delta_{kn}$  — символы Кронекера;  $\rho_{k} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} |a_{kn}|.$ 

Применение теоремы 1 к системе (5) сводится к проверке условия

$$\max_{j=1,\dots,N} \sum_{i=1}^{N} |c_{ji}| \left( 1 - \rho_i - \sum_{n=1}^{N} |M_{in}| \right) < 1 + \inf_{m>N} \frac{\rho_m}{\sum_{n=1}^{N} |M_{mn}|},\tag{8}$$

достаточного для регулярности бесконечной системы

$$z_m = \sum_{n=N+1}^{\infty} \left( M_{mn} + \sum_{i,j=1}^{N} M_{mi} c_{ij} M_{jn} \right) z_n \qquad (m = N+1, N+2, \ldots),$$
(9)

получающейся после исключения из системы (5) первых N неизвестных.

В силу оценки

$$S_{m}^{N} = \sum_{n=N+1}^{\infty} \left| M_{mn} + \sum_{i,j=1}^{N} M_{mi} c_{ij} M_{jn} \right| \leq \sum_{n=N+1}^{\infty} |M_{mn}| + \sum_{i=1}^{N} |M_{mi}| \mu_{i}$$
$$\left( \mu_{i} = \sum_{j=1}^{N} |c_{ij}| \left( 1 - \rho_{j} - \sum_{n=1}^{N} |M_{jn}| \right) \right)$$

и асимптотического поведения элементов бесконечной матрицы  $\lim_{m\to\infty} M_{mi} = 0$ , следует, что при  $m \to \infty$  ряды в условиях регулярности для систем (5) и (9) эквиваленты, т.е.

$$\lim_{m \to \infty} S_m^N = \frac{2}{\pi}.$$

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

57



Рис. 1. Локализация области критических нагрузок

Следовательно, бесконечная система (9) является [4] вполне регулярной. Таким образом, выполнение критерия (8) в некоторой области параметров (P,Q) гарантирует отсутствие критических нагрузок в этой области.

Реализация условия (8) сводится к аналитическому суммированию рядов с помощью формул (7) и обращению конечной матрицы порядка N.

На рис. 1 представлена область  $(Pa^2/\pi^2, Qb^2/\pi^2) \in \{[0;3] \times [0;3]\}$  в случае квадратной пластины (a = b). Белым цветом окрашены подобласти параметров, удовлетворяющие условию существования нулевого решения системы (9). На рис. 1, *a* условие (8) совпадает с проверкой регулярности системы (5) на основе (7). Увеличением порядка *N* удается сузить область критических нагрузок настолько, что в значениях критических сил начинают совпадать несколько первых значащих цифр. В табл. 1 это показано для случая одноосного сжатия (P = 0).

Из таблицы следует критическое значение  $Q_C = 2,518(\pi/a)^2$ . По приближенной формуле для критических нагрузок

$$Q + P = \frac{8}{3}(\pi/a)^2,$$
(10)

Таблица 1

N	4	10	20	30	50
Интервал для $\left(\frac{b}{\pi}\right)^2 Q$	2,456-2,586	2,507-2,530	2,515-2,522	2,517-2,520	2,518–2,518

приведенной в [5], ему соответствует  $Q_0 = 2,667(\pi/a)^2$ . В [6] дается уточненное значение  $Q_1 = 2,517(\pi/a)^2$ , которое отлично согласуется с найденным значением.

Аппроксимация кривой на рис. 1, *г* позволяет заменить приближенную зависимость (10) на следующую уточненную зависимость между критическими значениями параметров нагрузки при двухосном сжатии квадратной пластины:

$$Q + P + 0.0211 \frac{a^2}{\pi^2} (Q - P)^2 = 2.652 \frac{\pi^2}{a^2}.$$
(11)

Для определения формы потери устойчивости остается с учетом найденных значений критических нагрузок  $P_C$  и  $Q_C$  выполнить численные оценки нетривиального ограниченного решения квазирегулярной бесконечной системы (4) и воспользоваться аналитическим представлением прогиба в форме бесконечного ряда (3).

- 1. Гузь А. Н. Устойчивость трехмерных деформируемых тел. Киев: Наук. думка, 1971. 276 с.
- 2. Папков С. О., Чехов В. Н. О локализации собственных частот прямоугольной призмы посредством исключения неизвестных в квазирегулярной бесконечной системе // Доп. НАН України. 2004. № 10. С. 57–62.
- 3. Timoshenko S. P., Gere J. M. Theory of elastic stability. New York: McGraw-Hill, 1961. 541 p.
- 4. *Канторович Л. В., Крылов В. И.* Приближенные методы высшего анализа. 5-е изд. Москва; Ленинград: Физматгиз, 1962. – 695 с.
- 5. *Прочность*, устойчивость, колебания: Справочник / Под общ. ред. И.А. Биргера, Я.Г. Пановко. Москва: Машиностроение, 1968. Т. 3. 508 с.
- Levy S. Buckling of rectangular plates with built-in edges // J. Appl. Mech. ASME. 1942. 9. P. A171– A174.

Поступило в редакцию 04.04.2012

Севастопольский национальный технический университет Таврический национальный университет им. В. И. Вернадского, Симферополь

#### С.О. Папков, В.М. Чехов

#### Дослідження регулярності нескінченної системи алгебраїчних рівнянь та знаходження критичних зусиль в задачі про стійкість прямокутної пластини, що стискається

Досліджується квазірегулярна нескінченна система лінійних алгебраїчних рівнянь щодо прогину тонкої прямокутної пластини, яка стискається двома рівномірними перпендикулярними до границь зусиллями в площині пластини. Числове сканування достатніх умов існування обмеженого розв'язку нескінченної системи дозволяє локалізувати область критичних значень зусиль, що стискають пластину. Побудовано уточнену залежність між критичними зусиллями в частинному випадку квадратної пластини.

#### S.O. Papkov, V.N. Chekhov

#### Research of a regularity for the infinite system of algebraic equations and the buckling problem for a compressed rectangular plate

The quasiregular infinite system of linear algebraic equations for the bending of a thin rectangular plate compressed by two uniform forces in a plane of the plate is investigated. Numerical scanning of sufficient conditions for the existence of a bounded solution of the infinite system allows us to localize the area of critical forces. The refined dependence between the critical values of forces in the partial case of a square plate is constructed. УДК 539.3 © **2012** 

Член-корреспондент НАН Украины Л.П. Хорошун, О.И. Левчук

# Плоская задача о растяжении тела с трещиной для линейно-упрочняющегося материала

Рассмотрена плоская задача о растяжении тела с трещиной для линейно-упрочняющихся материалов. Методом интегрального преобразования Фурье задача сведена к системе нелинейных алгебраических уравнений. Для применения численных методов проведена дискретизация полученной системы. На основании численного решения задачи исследовано распределение напряжений и деформаций, зоны пластичности для плоского деформированного и плоского напряженного состояний.

При рассмотрении задачи о деформировании линейно-упрочняющегося материала с трещиной учет реальной диаграммы деформирования материалов приводит к значительным трудностям вычислительного характера, поэтому используются различные упрощающие предположения, позволяющие их избежать [1–4]. Но возникающие при таких предположениях неограниченные напряжения в вершине трещины противоречат физическим соображениям.

В настоящей работе рассматривается плоская задача о растяжении тела с трещиной для линейно-упрочняющегося материала с постоянным коэффициентом Пуассона. На основе интегрального преобразования Фурье задача сведена к системе нелинейных интегро-дифференциальных уравнений и проведена их дискретизация для применения численных методов. Получено решение задачи в случае плоского деформированного и плоского напряженного состояний. Исследованы зоны пластических деформаций, распределение напряжений.

**Основные уравнения и соотношения.** При постоянном коэффициенте Пуассона *v* зависимости между напряжениями и деформациями можно представить как

$$\sigma_{ij} = 2\mu (J_{\varepsilon}) \left( \frac{\nu}{1 - 2\nu} \varepsilon_{rr} \delta_{ij} + \varepsilon_{ij} \right), \qquad J_{\varepsilon} = (\varepsilon'_{ij} \varepsilon'_{ij})^{1/2} \qquad (i, j = 1, 2, 3).$$
(1)

Модуль сдвига  $\mu(J_{\varepsilon})$  для диаграммы деформирования с линейным законом упрочнения определяется выражением

$$\mu(J_{\varepsilon}) = \begin{cases} \mu_0, & J_{\varepsilon} < \frac{k}{2\mu_0}, \\ \mu' + \left(1 - \frac{\mu'}{\mu_0}\right) \frac{k}{2J_{\varepsilon}}, & J_{\varepsilon} \geqslant \frac{k}{2\mu_0}, \end{cases}$$
(2)

где  $\mu_0, \mu', k = \sigma_0 \sqrt{2/3}$  — постоянные ( $\sigma_0$  — предел текучести материала). Введем замену

$$\sigma_{ij} = \overline{\mu}\widehat{\sigma}_{ij}, \qquad \overline{\mu} = \frac{\mu}{\mu_0}.$$
(3)

Подставляя (3) в уравнение равновесия, относительно модифицированных напряжений будем иметь

$$\widehat{\sigma}_{ij,j} + \widehat{f}_i = 0, \qquad \widehat{f}_i = \frac{1}{\overline{\mu}} (\widehat{\sigma}_{ij} \overline{\mu}_{,j} + F_i), \tag{4}$$

61

где  $F_i$  — объемные силы. При этом безразмерный модуль сдвига  $\overline{\mu}$ , согласно (2), (3), определяется выражением

$$\overline{\mu}(J_{\widehat{\sigma}}) = \begin{cases} 1, & J_{\widehat{\sigma}} < k, \\ \frac{1}{\mu'} + (1 - \overline{\mu}') \frac{k}{J_{\widehat{\sigma}}}, & J_{\widehat{\sigma}} \ge k \end{cases} \qquad \left(\overline{\mu}' = \frac{\mu'}{\mu_0}\right). \tag{5}$$

Решение дифференциальных уравнений (4) будем искать в виде суммы  $\hat{\sigma}_{ij} = \hat{\sigma}_{ij}^0 + \hat{\sigma}_{ij}^*$ , где  $\hat{\sigma}_{ij}^0$  — решение однородных уравнений (4);  $\hat{\sigma}_{ij}^*$  — частное решение. Для решения однородных уравнений (4) используем функцию напряжений

$$\hat{\sigma}_{11}^0 = \varphi_{,22}, \qquad \hat{\sigma}_{22}^0 = \varphi_{,11}, \qquad \hat{\sigma}_{12}^0 = -\varphi_{,12},$$
(6)

удовлетворяющую бигармоническому уравнению

$$\varphi_{,iijj} = 0$$
  $(i, j = 1, 2).$  (7)

Частное решение неоднородных уравнений (4), которое можно построить методом преобразований Фурье для бесконечной области [1], представляется через интегралы по области D тела

$$\begin{aligned} \widehat{\sigma}_{11}^{*} + \widehat{\sigma}_{22}^{*} &= -\frac{1}{2\pi(1-\widehat{\nu})} \int_{D} \frac{(x_{j}-\xi_{j})\widehat{f}_{j}(\xi_{r})}{(x_{i}-\xi_{i})(x_{i}-\xi_{i})} d\xi_{1}d\xi_{2}, \\ \widehat{\sigma}_{11}^{*} - \widehat{\sigma}_{22}^{*} &= \frac{1-2\widehat{\nu}}{\pi(1-\widehat{\nu})} \int_{D} \frac{(x_{1}-\xi_{1})(x_{2}-\xi_{2})e_{ij}(x_{i}-\xi_{i})\widehat{f}_{j}(\xi_{r})}{[(x_{i}-\xi_{i})(x_{i}-\xi_{i})]^{2}} d\xi_{1}d\xi_{2} - \\ &- \frac{1}{\pi} \int_{D} \frac{(x_{1}-\xi_{1})^{2} - (x_{2}-\xi_{2})^{2}}{[(x_{i}-\xi_{i})(x_{i}-\xi_{i})]^{2}} (x_{j}-\xi_{j})\widehat{f}_{j}(\xi_{r}) d\xi_{1}d\xi_{2}, \end{aligned}$$
(8)  
$$\widehat{\sigma}_{12}^{*} &= -\frac{1-2\widehat{\nu}}{4\pi(1-\widehat{\nu})} \int_{D} \frac{(x_{1}-\xi_{1})^{2} - (x_{2}-\xi_{2})^{2}}{[(x_{i}-\xi_{i})(x_{i}-\xi_{i})]^{2}} e_{ij}(x_{i}-\xi_{i})\widehat{f}_{j}(\xi_{r})d\xi_{1}d\xi_{2} - \\ &- \frac{1}{\pi} \int_{D} \frac{(x_{1}-\xi_{1})(x_{2}-\xi_{2})(x_{j}-\xi_{j})\widehat{f}_{j}(\xi_{r})}{[(x_{i}-\xi_{i})(x_{i}-\xi_{i})]^{2}} d\xi_{1}d\xi_{2} \qquad (i,j,r=1,2), \end{aligned}$$

где  $e_{11} = e_{22} = 0$ ,  $e_{12} = -e_{21} = 1$ . В результате приходим к системе нелинейных интегро-дифференциальных уравнений относительно модифицированных напряжений  $\hat{\sigma}_{11}$ ,  $\hat{\sigma}_{22}$ ,  $\hat{\sigma}_{12}$ .

Плоская задача о растяжении тела с трещиной. Рассмотрим плоскую задачу о распределении напряжений в бесконечном двухмерном теле, ослабленном внутренней трещиной ( $-c \leq x \leq c, y = 0$ ), при заданной на бесконечности нормальной равномерно распределенной нагрузке  $p_0$ , действующей вдоль оси y. В силу симметрии распределения напряжений относительно осей x и y достаточно ограничиться первым квадрантом  $D_1$  области тела D, учитывая при этом влияние остальных квадрантов  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$  при построении

частного решения (8). В результате приходим к соотношениям

$$\widehat{\sigma}_{11}^{*}(x,y) = \int_{D_{1}} [P_{i}(x,y;\xi,\eta) + Q_{i}(x,y;\xi,\eta)] \widehat{f}_{i}(\xi,\eta) \, d\xi d\eta, 
\widehat{\sigma}_{22}^{*}(x,y) = \int_{D_{1}} [P_{i}(x,y;\xi,\eta) - Q_{i}(x,y;\xi,\eta)] \widehat{f}_{i}(\xi,\eta) \, d\xi d\eta, 
\widehat{\sigma}_{12}^{*}(x,y) = \int_{D_{1}} S_{i}(x,y;\xi,\eta) \widehat{f}_{i}(\xi,\eta) \, d\xi d\eta \qquad \left(\widehat{f}_{i} = \widehat{\sigma}_{ij} \frac{\overline{\mu},j}{\overline{\mu}}; \ i,j = 1,2\right),$$
(9)

где функции влияния определяются формулами

$$\begin{split} P_{1}(x,y;\xi,\eta) &= -\frac{1}{4\pi(1-\hat{\nu})} \left( \frac{\alpha_{1}}{\beta_{1}} - \frac{\alpha_{2}}{\beta_{2}} - \frac{\alpha_{2}}{\beta_{3}} + \frac{\alpha_{1}}{\beta_{4}} \right); \\ P_{2}(x,y;\xi,\eta) &= -\frac{1}{4\pi(1-\hat{\nu})} \left( \frac{\alpha_{3}}{\beta_{1}} + \frac{\alpha_{3}}{\beta_{2}} - \frac{\alpha_{4}}{\beta_{3}} - \frac{\alpha_{4}}{\beta_{4}} \right), \\ Q_{1}(x,y;\xi,\eta) &= -\frac{1-2\hat{\nu}}{2\pi(1-\hat{\nu})} \left( \frac{\alpha_{1}\alpha_{3}^{2}}{\beta_{1}^{2}} - \frac{\alpha_{2}\alpha_{3}^{2}}{\beta_{2}^{2}} - \frac{\alpha_{2}\alpha_{4}^{2}}{\beta_{3}^{2}} + \frac{\alpha_{1}\alpha_{4}^{2}}{\beta_{4}^{2}} \right) - \\ &- \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\alpha_{1}\gamma_{1}}{\beta_{1}^{2}} - \frac{\alpha_{2}\gamma_{2}}{\beta_{2}^{2}} - \frac{\alpha_{2}\gamma_{3}}{\beta_{3}^{2}} + \frac{\alpha_{1}\gamma_{4}}{\beta_{4}^{2}} \right), \\ Q_{2}(x,y;\xi,\eta) &= -\frac{1-2\hat{\nu}}{2\pi(1-\hat{\nu})} \left( -\frac{\alpha_{1}^{2}\alpha_{3}}{\beta_{1}^{2}} - \frac{\alpha_{2}^{2}\alpha_{3}}{\beta_{2}^{2}} + \frac{\alpha_{2}^{2}\alpha_{4}}{\beta_{3}^{2}} + \frac{\alpha_{1}^{2}\alpha_{4}}{\beta_{4}^{2}} \right) - \\ &- \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\alpha_{3}\gamma_{1}}{\beta_{1}^{2}} + \frac{\alpha_{3}\gamma_{2}}{\beta_{2}^{2}} - \frac{\alpha_{4}\gamma_{3}}{\beta_{3}^{2}} - \frac{\alpha_{4}\gamma_{4}}{\beta_{4}^{2}} \right), \\ S_{1}(x,y;\xi,\eta) &= -\frac{1-2\hat{\nu}}{4\pi(1-\hat{\nu})} \left( -\frac{\alpha_{3}\gamma_{1}}{\beta_{1}^{2}} + \frac{\alpha_{3}\gamma_{2}}{\beta_{2}^{2}} + \frac{\alpha_{4}\gamma_{3}}{\beta_{3}^{2}} - \frac{\alpha_{4}\gamma_{4}}{\beta_{4}^{2}} \right), \\ S_{2}(x,y;\xi,\eta) &= -\frac{1-2\hat{\nu}}{4\pi(1-\hat{\nu})} \left( \frac{\alpha_{1}\gamma_{1}}{\beta_{1}^{2}} + \frac{\alpha_{2}\gamma_{2}}{\beta_{2}^{2}} - \frac{\alpha_{2}\gamma_{3}}{\beta_{3}^{2}} - \frac{\alpha_{1}\gamma_{4}}{\beta_{4}^{2}} \right), \\ S_{2}(x,y;\xi,\eta) &= -\frac{1-2\hat{\nu}}{4\pi(1-\hat{\nu})} \left( \frac{\alpha_{1}\gamma_{1}}{\beta_{1}^{2}} + \frac{\alpha_{2}\gamma_{2}}{\beta_{2}^{2}} - \frac{\alpha_{2}\gamma_{3}}{\beta_{3}^{2}} - \frac{\alpha_{1}\gamma_{4}}{\beta_{4}^{2}} \right), \\ S_{1}(x,y;\xi,\eta) &= -\frac{1-2\hat{\nu}}{4\pi(1-\hat{\nu})} \left( \frac{\alpha_{1}\gamma_{1}}{\beta_{1}^{2}} + \frac{\alpha_{2}\gamma_{2}}{\beta_{2}^{2}} - \frac{\alpha_{2}\gamma_{3}}{\beta_{3}^{2}} - \frac{\alpha_{1}\gamma_{4}}{\beta_{4}^{2}} \right), \\ S_{2}(x,y;\xi,\eta) &= -\frac{1-2\hat{\nu}}{4\pi(1-\hat{\nu})} \left( \frac{\alpha_{1}\gamma_{1}}{\beta_{1}^{2}} + \frac{\alpha_{2}\gamma_{2}}{\beta_{2}^{2}} - \frac{\alpha_{2}\gamma_{3}}}{\beta_{3}^{2}} - \frac{\alpha_{1}\gamma_{4}}}{\beta_{4}^{2}} \right), \\ \alpha_{1} = x - \xi, \qquad \alpha_{2} = x + \xi, \qquad \alpha_{3} = y - \eta, \qquad \alpha_{4} = y + \eta, \\ \beta_{1} = \alpha_{1}^{2} + \alpha_{3}^{2}, \qquad \beta_{2} = \alpha_{2}^{2} + \alpha_{3}^{2}, \qquad \beta_{3} = \alpha_{2}^{2} - \alpha_{4}^{2}, \qquad \gamma_{4} = \alpha_{1}^{2} - \alpha_{4}^{2}. \end{split}$$

Нагрузку  $p_0$  принимаем меньшей предела текучести k, приводящую к образованию нелинейной зоны лишь в окрестности трещины, так что на бесконечности, согласно (4), выполняются граничные условия  $\hat{\sigma}_{22}|_{\infty} = p_0$ ,  $\hat{\sigma}_{11}|_{\infty} = \hat{\sigma}_{12}|_{\infty} = 0$ . На оси y = 0 граничные условия

формулируются в виде  $\widehat{\sigma}_{22}(x,0) = 0$  для  $|x| \leq c$ ,  $u_2(x,0) = 0$  для  $|x| \geq c$ ,  $\widehat{\sigma}_{12}(x,0) = 0$  для  $L_r(i,j,k,n) = \sum_{p,q=1}^N (I_{ijp}^{(1)} + I_{ijp}^{(2)}) I_{pq}^{-1}$ , где  $u_2(x,0)$  — перемещение вдоль оси y.

На основе интегрального преобразования [5] решение сформулированной задачи можно представить в виде

$$\hat{\sigma}_{11}(x,y) = \hat{\sigma}_{11}^{*}(x,y) - \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \widetilde{p}(\xi)(1-\xi y)e^{-\xi y}\cos\xi xd\xi,$$

$$\hat{\sigma}_{22}(x,y) = p_{0} + \hat{\sigma}_{22}^{*}(x,y) - \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \widetilde{p}(\xi)(1+\xi y)e^{-\xi y}\cos\xi xd\xi,$$

$$\hat{\sigma}_{12}^{(}x,y) = \hat{\sigma}_{12}^{*}(x,y) - \frac{2y}{\pi} \int_{0}^{\infty} \widetilde{p}(\xi)\xi e^{-\xi y}\sin\xi xd\xi,$$
(11)

где функция  $\widetilde{p}(\xi)$  определяется из дуальных интегральных уравнений

$$\frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \widetilde{p}(\xi) \cos \xi x d\xi = p_0 + \widehat{\sigma}_{22}^*(x,0), \quad 0 \leqslant x \leqslant c, \qquad \int_{0}^{\infty} \widetilde{p}(\xi) \frac{\cos \xi x}{\xi} d\xi = 0, \quad x \geqslant c, \tag{12}$$

при этом перемещение берегов трещины находим согласно выражению

$$u_2(x,0) = \frac{2(1-\hat{\nu})}{\pi\mu_0} \int_0^\infty \widetilde{p}(\xi) \frac{\cos\xi x}{\xi} d\xi, \qquad 0 \le x \le c.$$
(13)

Таким образом, приходим к системе нелинейных интегро-дифференциальных уравнений (9)–(12) относительно модифицированных напряжений  $\hat{\sigma}_{11}$ ,  $\hat{\sigma}_{22}$ ,  $\hat{\sigma}_{12}$ .

Численное решение системы (9)–(12) связано с необходимостью определения функции  $\tilde{p}(\xi)$  в пространстве изображений в области  $0 \leq \xi < \infty$ , что существенно усложняет задачу. В связи с этим, учитывая соотношение

$$\widetilde{u}_2(\xi,0) = \frac{1-\widehat{\nu}}{\mu_0} \frac{\widetilde{p}(\xi)}{\xi},\tag{14}$$

преобразуем уравнения (11) к виду

$$\hat{\sigma}_{11}(x,y) = \hat{\sigma}_{11}^*(x,y) - \frac{2\mu_0}{\pi(1-\hat{\nu})} \int_0^c [R_1(x,y,\eta) - yR_2(x,y,\eta)] u_2(\eta,0) d\eta,$$
$$\hat{\sigma}_{22}(x,y) = p_0 + \hat{\sigma}_{22}^*(x,y) - \frac{2\mu_0}{\pi(1-\hat{\nu})} \int_0^c [R_1(x,y,\eta) + yR_2(x,y,\eta)] u_2(\eta,0) d\eta, \tag{15}$$

$$\widehat{\sigma}_{12}(x,y) = \widehat{\sigma}_{12}^*(x,y) - \frac{2\mu_0}{\pi(1-\widehat{\nu})} \int_0^c R_3(x,y,\eta) u_2(\eta,0) d\eta,$$

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

64

где функция  $u_2(\eta, 0)$  удовлетворяет интегральному уравнению

$$p_0 + \hat{\sigma}_{22}^*(x,0) = \frac{2\mu_0}{\pi(1-\hat{\nu})} \int_0^c R(x,\eta) u_2(\eta,0) d\eta, \qquad 0 \le x \le c,$$
(16)

а ядра определяются формулами

$$R(x,\eta) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{1}{x+\eta} - \frac{1}{x-\eta} \right),$$

$$R_1(x,y,\eta) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \frac{x+\eta}{(x+\eta)^2 + y^2} - \frac{x-\eta}{(x-\eta)^2 + y^2} \right],$$

$$R_2(x,y,\eta) = \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ \frac{y(x+\eta)}{[(x+\eta)^2 + y^2]^2} - \frac{y(x-\eta)}{[(x-\eta)^2 + y^2]^2} \right\},$$

$$R_3(x,y,\eta) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ \frac{(x+\eta)^2 - y^2}{[(x+\eta)^2 + y^2]^2} - \frac{(x-\eta)^2 - y^2}{[(x-\eta)^2 + y^2]^2} \right\}.$$
(17)

Введем безразмерные параметры

$$\overline{\sigma}_{ij} = \frac{\widehat{\sigma}_{ij}}{k}, \qquad \overline{\sigma}_{ij}^* = \frac{\widehat{\sigma}_{ij}^*}{k}, \qquad \overline{p}_0 = \frac{p_0}{k}, \qquad \overline{u}(\eta, 0) = \frac{2\mu_0 u_2(\eta, 0)}{\pi(1 - \widehat{\nu})kc}, \tag{18}$$

тогда соотношения (15) приводятся к виду

$$\overline{\sigma}_{11}(x,y) = \overline{\sigma}_{11}^*(x,y) - c \int_0^c [R_1(x,y,\eta) - yR_2(x,y,\eta)] \overline{u}(\eta,0) \, d\eta,$$

$$\overline{\sigma}_{22}(x,y) = \overline{p}_0 + \overline{\sigma}_{22}^*(x,y) - c \int_0^c [R_1(x,y,\eta) + yR_2(x,y,\eta)] \overline{u}(\eta,0) \, d\eta,$$
(19)

$$\overline{\sigma}_{12}^{(}x,y) = \overline{\sigma}_{12}^{*}(x,y) - cy \int_{0}^{c} R_{3}(x,y,\eta)\overline{u}(\eta,0)d\eta,$$

где функция  $\overline{u}(\eta, 0)$ , как следует из (16), удовлетворяет интегральному уравнению

$$\overline{p}_o + \overline{\sigma}_{22}^*(x,0) = c \int_0^c R(x,\eta)\overline{u}(\eta,0)d\eta, \qquad 0 \le x \le c.$$
(20)

При этом частное решение, согласно (9), определяется интегралами

$$\overline{\sigma}_{11}^*(x,y) = \int_{D_1} [P_i(x,y;\xi,\eta) + Q_i(x,y;\xi,\eta)]\overline{f}_i(\xi,\eta) \,d\xi d\eta,$$

$$\overline{\sigma}_{22}^*(x,y) = \int_{D_1} [P_i(x,y;\xi,\eta) - Q_i(x,y;\xi,\eta)]\overline{f}_i(\xi,\eta) \,d\xi d\eta,$$

$$\overline{\sigma}_{12}^*(x,y) = \int_{D_1} S_i(x,y;\xi,\eta)\overline{f}_i(\xi,\eta) \,d\xi d\eta \qquad \left(\overline{f}_i = \overline{\sigma}_{ij}\frac{\overline{\mu}_{,j}}{\overline{\mu}}, \ i,j=1,2\right).$$
(21)

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

65

Дискретизация задачи. Поскольку решить систему интегро-дифференциальных уравнений (19) в аналитическом виде не представляется возможным, воспользуемся численными методами. Для этого необходимо преобразовать (19) из континуальной формы в дискретную. Разобьем интервал (0, c) на N частей, представив интеграл в (20) суммой

$$\int_{0}^{c} R(x,\eta)\overline{u}(\eta,0)d\eta = \sum_{k=1}^{N} \overline{u}(x_k,0) \int_{x_k-a_k}^{x_k+a_k} R(x,\eta)d\eta \qquad \left(\sum_{k=1}^{N} 2a_k = c\right).$$
(22)

Учитывая (17), приведем интегральное уравнение (20) относительно  $\overline{u}(\eta, 0)$  к системе алгебраических уравнений

$$\overline{p}_0 + \overline{\sigma}_{22}^*(x_i, 0) = \sum_{k=1}^N I_{ik} \overline{u}(x_k, 0) \qquad (i = 1, \dots, N),$$
(23)

где матрица  $I_{ik}$  с безразмерными элементами определяется формулой

$$I_{ik} = -\overline{a}_k \left[ \frac{1}{(\overline{x}_i + \overline{x}_k)^2 - \overline{a}_k^2} + \frac{1}{(\overline{x}_i - \overline{x}_k)^2 - \overline{a}_k^2} \right] \qquad \left( \overline{x}_i = \frac{x_i}{c}; \ \overline{a}_k = \frac{a_k}{c}; \ i, k = 1, \dots, N \right).$$
(24)

Аналогично на основе (17), (20) получим представление решения в произвольной точке  $x_i, y_j$  области  $D_1$ , включая границу, через суммы

$$\overline{\sigma}_{11}(x_i, y_j) = \overline{\sigma}_{11}^*(x_i, y_j) - \sum_{k=1}^N (I_{ijk}^{(1)} - I_{ijk}^{(2)}) \overline{u}(x_k, 0);$$

$$\overline{\sigma}_{22}(x_i, y_j) = \overline{p}_0 + \overline{\sigma}_{22}^*(x_i, y_j) - \sum_{k=1}^N (I_{ijk}^{(1)} + I_{ijk}^{(2)}) \overline{u}(x_k, 0),$$

$$\overline{\sigma}_{12}(x_i, y_j) = \overline{\sigma}_{12}^*(x_i, y_j) - \sum_{k=1}^N I_{ijk}^{(3)} \overline{u}(x_k, 0),$$
(25)

где матрицы  $I_{ijk}^{(1)}, I_{ijk}^{(2)}, I_{ijk}^{(3)}$  определяются формулами

$$\begin{split} I_{ijk}^{(1)} &= \frac{1}{2} \left( \frac{r_1}{r_1^2 + r_5^2} - \frac{r_2}{r_2^2 + r_5^2} + \frac{r_3}{r_3^2 + r_5^2} - \frac{r_4}{r_4^2 + r_5^2} \right), \\ I_{ijk}^{(2)} &= r_5^2 \left[ \frac{r_1}{(r_1^2 + r_5^2)^2} - \frac{r_2}{(r_2^2 + r_5^2)^2} + \frac{r_3}{(r_3^2 + r_5^2)^2} - \frac{r_4}{(r_4^2 + r_5^2)^2} \right], \\ I_{ijk}^{(3)} &= \frac{r_5}{2} \left[ \frac{r_1^2 - r_5^2}{(r_1^2 + r_5^2)^2} - \frac{r_2^2 - r_5^2}{(r_2^2 + r_5^2)^2} + \frac{r_3^2 - r_5^2}{(r_3^2 + r_5^2)^2} - \frac{r_4^2 - r_5^2}{(r_4^2 + r_5^2)^2} \right], \\ r_1 &= \overline{x}_i + \overline{x}_k + \overline{a}_k, \qquad r_2 = \overline{x}_i + \overline{x}_k - \overline{a}_k, \qquad r_3 = \overline{x}_i - \overline{x}_k + \overline{a}_k, \\ r_4 &= \overline{x}_i - \overline{x}_k - \overline{a}_k, \qquad r_5 = \overline{y}_j. \end{split}$$

Частное решение (21) представляется через двойные суммы по прямоугольным ячейкам области  $D_1$ 

$$\overline{\sigma}_{11}^{*}(x_i, y_j) = 4 \sum_{k,n=1}^{\infty} [P_r(\overline{x}_i, \overline{y}_j; \overline{x}_k, \overline{y}_n) + Q_r(\overline{x}_i, \overline{y}_j; \overline{x}_k, \overline{y}_n)]\overline{f}_r(x_k, y_n)\overline{a}_k\overline{b}_n,$$

$$\overline{\sigma}_{22}^{*}(x_i, y_j) = 4 \sum_{k,n=1}^{\infty} [P_r(\overline{x}_i, \overline{y}_j; \overline{x}_k, \overline{y}_n) - Q_r(\overline{x}_i, \overline{y}_j; \overline{x}_k, \overline{y}_n)]\overline{f}_r(x_k, y_n)\overline{a}_k\overline{b}_n,$$

$$\overline{\sigma}_{12}^{*}(x_i, y_j) = 4 \sum_{k,n=1}^{\infty} S_r(\overline{x}_i, \overline{y}_j; \overline{x}_k, \overline{y}_n)\overline{f}_r(x_k, y_n)\overline{a}_k\overline{b}_n \qquad (r = 1, 2).$$

$$(27)$$

Здесь введены обозначения

$$P_{r}(\overline{x}_{i}, \overline{y}_{j}; \overline{x}_{k}, \overline{y}_{n}) = cP_{r}(x_{i}, y_{j}; x_{k}, y_{n}); \qquad Q_{r}(\overline{x}_{i}, \overline{y}_{j}; \overline{x}_{k}, \overline{y}_{n}) = cQ_{r}(x_{i}, y_{j}; x_{k}, y_{n});$$

$$S_{r}(\overline{x}_{i}, \overline{y}_{j}; \overline{x}_{k}, \overline{y}_{n}) = cS_{r}(x_{i}, y_{j}; x_{k}, y_{n});$$

$$\overline{f}_{r}(\overline{x}_{k}, \overline{y}_{n}) = \frac{1}{c} \left\{ \frac{\overline{\sigma}_{r1}(x_{k}, y_{n})}{\overline{a}_{k} + \overline{a}_{k+1}} \left[ \frac{\overline{\mu}(x_{k+1}, y_{n})}{\overline{\mu}(x_{k}, y_{n})} - 1 \right] + \frac{\overline{\sigma}_{r2}(x_{k}, y_{n})}{\overline{b}_{n} + \overline{b}_{n+1}} \left[ \frac{\overline{\mu}(x_{k}, y_{n+1})}{\overline{\mu}(x_{k}, y_{n})} - 1 \right] \right\} \qquad (28)$$

$$(r = 1, 2).$$

При этом безразмерные координаты и величины определяются отношениями

$$\overline{x}_i = \frac{x_i}{c}, \qquad \overline{y}_j = \frac{y_j}{c}, \qquad \overline{a}_k = \frac{a_k}{c}, \qquad \overline{b}_n = \frac{b_n}{c},$$
(29)

где  $a_k, b_n$  — половины размеров прямоугольных ячеек области  $D_1$  с координатами центров  $x_k, y_n$ .

Таким образом, при равномерном разбиении области  $D_1$  на квадратные ячейки задача сводится к решению системы нелинейных алгебраических уравнений (23), (25) относительно переменных  $\overline{u}(x_k, 0)$ ,  $\overline{\sigma}_{ij}(x_k, y_n)$ ,  $\overline{\sigma}_{ij}^*(x_k, y_n)$ .

Анализ численных результатов. В качестве конкретной задачи исследовано напряженно-деформированное состояние в окрестности вершины трещины для линейно-упрочняющегося материала ( $\mu' = 0,03$ ) с коэффициентом Пуассона  $\nu = 0,3$ . При расчетах половина длины трещины разбивалась на N = 200 одинаковых частей при равномерном разбиении области  $D_1$  с одинаковыми размерами ячеек вдоль обеих осей, равными 2a = 1/N = 0,005в безразмерных координатах. Нагрузка задавалась в интервале  $0,3 \leq \overline{p}_0 \leq 0,5$ . Для покрытия области нелинейного деформирования задавалось  $30 \times 24$  квадратных ячеек. Нулевым приближением служило решение соответствующей линейной задачи.

На рис. 1 сплошными линиями обозначены зоны пластических деформаций для плоского напряженного состояния для растягивающих нагрузок  $\overline{p}_0 = p_0/k$ , принимающих значения 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5 при  $\mu' = 0,03$ , штриховыми — зоны, в которых превзойден предел текучести по [6], причем отклонение изменялось от 9,8% при нагрузке  $\overline{p}_0 = 0,3$  до 12,7% при  $\overline{p}_0 = 0,5$ . Отношение поперечных зон пластичности к продольным составляет 0,8–1.

На рис. 2 сплошной линией представлены зависимости нормальных напряжений  $\tilde{\sigma}_{22}(\bar{x},0) = \sigma_{22}(\bar{x},0)/k$  в окрестности трещины от расстояния  $\bar{x}-1$  до ее вершины для нагрузки  $\bar{p}_0 = 0.5$  плоско-напряженного состояния. Кривая 1 соответствует значению  $\mu' = 0.03$ ,



кривая  $2 - \mu' = 0$ , кривая 3 отвечает линейно-упругой задаче, кривая 4 - асимптотическому приближению линейно-упругой задачи. Как видно из рисунка, напряжения имеют ограниченное значение и для линейно-упрочняющегося материала. При этом значения нормальных напряжений увеличиваются по сравнению со значением для идеального упруго-пластического материала в 2,6 раза и уменьшаются по сравнению со значением для линейно-упругой задачи на 17%. При удалении от вершины трещины напряжения  $\tilde{\sigma}_{22}(\bar{x}, 0)$  приближаются к соответствующим значениям напряжений для линейной задачи, равным  $\bar{p}_0$  на бесконечности.

На рис. 3 приведены зависимости нормальных напряжений  $\tilde{\sigma}_{22}(\bar{x},0) = \sigma_{22}(\bar{x},0)/k$  для плоского деформированного состояния при различных значениях  $\mu'$  (кривая  $1 - \mu' = 0$ , кривая  $2 - \mu' = 0.03$ , кривая  $3 - \mu' = 0.05$ ) и нагрузке  $\bar{p}_0 = 0.5$ . Как видно из графиков, нормальные напряжения принимают также ограниченные значения при увеличении коэффициента линейного упрочнения.

Таким образом, с помощью численного решения задачи исследованы зоны пластических деформаций, распределения напряжений и деформаций, перемещения берегов трещины. Установлено распределение нормальных напряжений для плоско-напряженного и плоско-деформированного состояний линейно-упрочняющегося материала с трещиной.

- 1. Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения. Москва: Наука, 1974. 640 с.
- Griffith A. A. The phenomena of rupture and flow in solids // Phil. Trans. Roy. Soc. London A. 1920. A221. – P. 163–198.
- 3. Hoyson S. F., Sinclair G. B. On the variability of fracture toughness // Int. J. of Fract. 1993. 60. P. 43–49.
- 4. Irwin G. P. Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate // Appl. Mech. 1957. 24, No 4. P. 361–364.
- 5. *Снеддон И. Н., Бери Д. С.* Классическая теория упругости. Москва: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 219 с.
- 6. *Хорошун Л. П.* Дискретизация плоской задачи о растяжении тела с трещиной при нелинейном законе деформирования // Прикл. механика. 2010. **46**, № 11. С. 31–48.

Институт механики им. С. П. Тимошенко НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 11.05.2012

Член-кореспондент НАН України Л. П. Хорошун, О. І. Левчук

### Плоска задача про розтяг тіла з тріщиною для лінійно-зміцнюваного матеріалу

Розглянуто плоску задачу про розтяг тіла з тріщиною для лінійно-зміцнюваних матеріалів. Методом інтегрального перетворення Фур'є задачу зведено до системи нелінійних алгебраїчних рівнянь. Для застосування числових методів проведено дискретизацію отриманої системи. На основі числового розв'язку задачі досліджено розподіл напружень і деформацій, зони пластичності для плоского деформованого і плоского напруженого станів.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine L. P. Khoroshun, O. I. Levchuk

## The plane problem of tension of the body with a crack for a linearly strengthening material

The plane problem of tension of the body with a crack for a linearly strengthening material is considered. The problem is reduced to the system of nonlinear algebraic equations by the Fourier integral transformation method. For the use of numerical method, the digitization of the obtained system is made. On the basis of the numerical solution, the distributions of stresses and strains and the plasticity zones for the plane stresses and plane strained states are investigated.





ФІЗИКА

УДК 512

© 2012

Академік НАН України Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сисоєв, К. В. Черевко

# Розрахунок функції виробництва ентропії в процесах дифузії за наявності хімічних реакцій

Однією з основних задач термодинаміки незворотних процесів як польової теорії є отримання концентраційної залежності інтенсивності виробництва ентропії в системі для різноманітних незворотних процесів, що в ній протікають. Для цього необхідним є знання макроскопічних законів збереження в локальній формі, в які входять такі величини, як потоки речовини, тепла, імпульсу. В роботі проведено дослідження виробництва ентропії в обмежених системах за наявності процесів дифузії для розчинів різних типів у рамках лінійної термодинаміки незворотних процесів, зокрема розглянуто загальне рівняння для швидкості виробництва ентропії за наявності процесів дифузії, а також побудовано модель, яка описує виробництво ентропії в плоскопаралельному шарі з осмотичними граничними умовами.

Загальний вираз для виробництва ентропії в системах з дифузією та хімічними реакціями. У роботі [1] показано, що за наявності в системі хімічних реакцій, градієнтів температури та хімічного потенціалу, а також відсутності зовнішніх полів інтенсивність джерела ентропії  $\sigma$  або виробництво ентропії в одиницю часу на одиницю об'єму можна подати у вигляді:

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k T \cdot \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^n J_i \nu_{ki} \mu_k, \tag{1}$$

де  $\vec{J}_q$  — потік тепла; T — температура;  $\vec{J}_k = \rho_k(\vec{v}_k - \vec{v})$  — дифузійний потік відносно центра мас;  $\vec{v}$  — масова швидкість;  $\vec{v}_k$  — масова швидкість k-го компонента;  $J_i$  — локальна швидкість i-ї хімічної реакції;  $\nu_{ki}$  — стехіометричний коефіцієнт; r — кількість хімічних реакцій;  $\mu_k(p, T, c_1, \ldots, c_{n-1}) = (\partial G/\partial c_k)_{T,p,c_1,\ldots,c_{k-1},c_{k+1},\ldots,c_n}$  — хімічний потенціал k-го компонента, який є функцією тиску, температури та концентрацій  $c_k = \rho_k / \sum_{k=1}^n \rho_k$ . У виразі (1) і надалі частинні похідні обчислюються при фіксації відповідного набору змінних  $T, \rho, c_i$ .

Крім того, в [1] одержано вираз для потоку  $\vec{J}_k$ :

$$\vec{J}_{k} = -D_{k}\vec{\nabla}c_{k} - \sum_{i=1}^{n}\sum_{\substack{j=1\\j\neq k}}^{n}L_{ki}\left[v_{i}\frac{\partial p}{\partial c_{j}} + kT\left(\frac{\delta_{ij}}{c_{i}} + \frac{1}{\gamma_{i}}\frac{\partial\gamma_{i}}{\partial c_{j}}\right)\right]\vec{\nabla}c_{j} - \sum_{i=1}^{n}L_{ki}v_{i}\frac{K_{T}}{\rho}\vec{\nabla}\rho - D_{T}\vec{\nabla}T.$$

$$(2)$$

Нагадаємо, що в цьому виразі перший доданок відповідає закону Фіка.

Отримані вирази (1) та (2) дозволяють записати вираз для виробництва ентропії в таких системах у загальному вигляді:

$$\sigma(T,\rho,c_i) = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \vec{\nabla}T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^n J_i \nu_{ki} \mu_k + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n D_k \vec{\nabla} c_k \cdot T \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1\\j \neq k}}^n L_{ki} \left[ v_i \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left( \frac{\delta_{ij}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_j} \right) \right] \vec{\nabla} c_j \cdot T \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \left( \left\{ \sum_{i=1}^n L_{ki} v_i \frac{K_T}{\rho} \vec{\nabla} \rho + D_T \vec{\nabla} T \right\} \cdot T \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} \right).$$
(3)

Враховуючи, що

$$\vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \left[ v_k \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left( \frac{1}{\gamma_k} \frac{\partial \gamma_k}{\partial c_j} + \frac{\delta_{kj}}{c_k} \right) \right] \vec{\nabla} c_j + \frac{v_k K_T}{T\rho} \vec{\nabla} \rho + \left( \frac{p v_k \gamma_T - s_k}{T} - \frac{\mu_k}{T^2} \right) \vec{\nabla} T,$$
(4)

перепишемо (3) в остаточному вигляді:

$$\sigma(T,\rho,c_{i}) = -\frac{1}{T^{2}}\vec{J}_{q}\cdot\vec{\nabla}T - \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{r}\sum_{k=1}^{n}J_{i}\nu_{ki}\mu_{k} + \left\{\sum_{k=1}^{n}D_{k}\vec{\nabla}c_{k} + \sum_{k=1}^{n}\sum_{i=1}^{n}\sum_{\substack{j=1\\j\neq k}}^{n}L_{ki}\left[v_{i}\frac{\partial p}{\partial c_{j}} + kT\left(\frac{\delta_{ij}}{c_{i}} + \frac{1}{\gamma_{i}}\frac{\partial \gamma_{i}}{\partial c_{j}}\right)\right]\vec{\nabla}c_{j} + \sum_{k=1}^{n}\sum_{i=1}^{n}L_{ki}v_{i}\frac{K_{T}}{\rho}\vec{\nabla}\rho + D_{T}\vec{\nabla}T\right\}\left\{\frac{1}{T}\sum_{j=1}^{n}\left(v_{k}\frac{\partial p}{\partial c_{j}} + kT\left(\frac{\delta_{ki}}{c_{k}} + \frac{1}{\gamma_{k}}\frac{\partial \gamma_{k}}{\partial c_{j}}\right)\frac{\partial \mu_{k}}{\partial c_{j}}\right)\vec{\nabla}c_{j} + \frac{v_{k}K_{T}}{T\rho}\vec{\nabla}\rho + \left(\frac{pv_{k}\gamma_{T} - s_{k}}{T} - \frac{\mu_{k}}{T^{2}}\right)\vec{\nabla}T\right\}\right\}.$$
(5)

Отриманий вираз (5) для виробництва ентропії містить потоки речовини, що дифундує, які були одержані в роботі [1].

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, №12

71

Виробництво ентропії в плоскопаралельній порі. Застосуємо отримане загальне рівняння (2) для опису процесу дифузії в мембранній системі. Під мембраною розумітимемо плоскопаралельний шар речовини, обмежений напівпроникними стінками. В системі можливе протікання зворотних хімічних реакцій, інформацію про які врахуємо за допомогою коефіцієнта активності  $\gamma$ .

Розглянемо процес дифузії в плоскопаралельній мембрані товщиною l, обмеженій напівпроникними стінками, між якими знаходиться n-компонентний розчин, в якому відсутній градієнт температури. Введемо систему координат таким чином, щоб вісь 0z була перпендикулярна поверхням, що обмежують систему, причому ці поверхні мають координати 0 та l. Крізь мембрану дифундує лише одна речовина, позначимо її відповідні термодинамічні змінні індексом 1. Як і в першій частині роботи, далі використовуватимемо концентрацію речовини в мольних долях  $x_k$ .

Оскільки всі інші речовини весь час залишаються в мембрані, то їх потоки тотожно дорівнюють нулю. Крім того, вважатимемо, що в системі підтримується градієнт концентрації першої речовини, а саме, на границях системи концентрація субстрату підтримується сталою, і граничні умови мають вигляд:

$$\begin{cases} x_1(z=0) = x_0, \\ x_1(x=l) = x_l, \end{cases}$$
(6)

причому  $x_0 > x_l, x_l \neq 0.$ 

72

Застосуємо отримане загальне рівняння (5) для опису процесу виробництва ентропії в мембранній системі. Вираз (5) у даному випадку набуває вигляду

$$\sigma = -J_1 \frac{d}{dz} \frac{\mu_1}{T},\tag{7}$$

або, з урахуванням одержаного в [1] виразу для потоку  $J_1$  та виразу (4),

$$\sigma = \frac{L_1}{T^2} (kT)^2 \left\{ \left[ \frac{1}{\gamma_1} \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{x_1} \right] + \sum_{i=2}^m \frac{1}{\gamma_1} \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_i} \right) \frac{\Delta_i}{\Delta} + \left[ v_{10} + \frac{1}{\gamma_1} \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial p} \right) \right] \frac{\Delta_p}{\Delta} \right\}^2 \times \\ \times \left( \frac{dx_1}{dz} \right)^2, \tag{8}$$

де  $\Delta, \Delta_i, \Delta_p$  — відповідні визначники алгебраїчної системи рівнянь [1].

Як і очікувалося, отриманий результат вказує на те, що виробництво ентропії квадратично залежить від градієнта концентрації компонента, що дифундує.

Розглянемо випадок, коли дифузія відбувається в бінарній системі. Тоді, з урахуванням виразу для концентраційної залежності хімічного потенціалу, для потоку  $J_1$  отримаємо:

$$J_1 = -2kL_1 \frac{dx_1}{dz} \left\{ \left[ \frac{1}{x_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_1 \right] + \frac{v_{10} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_1}{v_{20} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_2} \left[ \frac{1}{1 - x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2 \right] \right\}.$$
 (9)
Враховуючи вирази (8) та (9), у випадку стаціонарної дифузії в бінарному розчині для виробництва ентропії остаточно запишемо

$$\sigma = L_1 (2k)^2 \left(\frac{dx_1}{dz}\right)^2 \left\{ \left[\frac{1}{x_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_1\right] - \frac{v_{10} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_1}{v_{20} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_2} \left[\frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2 - \frac{1}{1 - x_1}\right] \right\}^2.$$
(10)

Для обчислення потоку речовини та виробництва ентропії за допомогою отриманих виразів (9) та (10) необхідно мати залежність коефіцієнтів активності від тиску та концентрації. Відомо, що коефіцієнт активності пов'язаний з особливостями рівняння стану системи, і тому, згідно з ідеями Шахпаронова [2], можемо вважати, що його врахування дозволить нам моделювати можливі зворотні хімічні реакції як своєрідну міжмолекулярну взаємодію [3]. Зокрема, в роботах [3, 4] показано, що існує можливість моделювати хімічні реакції за допомогою врахування зміни термодинамічних параметрів.

У загальному випадку, як показано в [5], для визначення залежності коефіцієнтів активності від тиску та концентрації можна використати результати, отримані за допомогою теорії збурень у межах ізобарично-ізотермічного ансамблю. Явний вигляд цієї залежності досить часто визначається моделлю регулярних розчинів та емпіричними рівняннями Маргулеса, Ван Лаара, Скетчард–Хаммера.

Застовування теорії збурень в ізобарично-ізотермічному ансамблі дає можливість обчислити коефіцієнти активності бінарних розчинів неелектролітів, в яких існує невалентна полярна взаємодія між молекулами. Зокрема, з урахуванням першого порядку теорії збурень для коефіцієнтів активності бінарного розчину можна записати [5]

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2}{2} (2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22}), \qquad \ln \gamma_2 = \frac{x_1^2}{2} (2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22}), \tag{11}$$

де  $\Phi_{ab}$  виражається через радіальну функцію розподілу базисної системи  $g(r_{ij}, T, \langle V(p, T, N) \rangle_0)$ 

$$\Phi_{ab} = \int_{\langle V(p,T,N) \rangle_0} dr_{ij} g(r_{ij}, T, \langle V(p,T,N) \rangle_0) \left( e^{-u_{ab}(r_{ij})/(kT)} - 1 \right) \frac{1}{V_0(p,T)}.$$
(12)

Тут  $u_{ab}(r_{ij})$  — потенціал взаємодії між частинками сортів *a* та *b*, які знаходяться на відстані  $r_{ij}$  одна від одної. Очевидно, що  $\Phi_{ab}$  є функціями температури та тиску.

Врахування різних порядків теорії збурень дозволяє отримати теоретично обгрунтовані значення коефіцієнтів активності для розчинів різних типів. Зокрема, перший порядок теорії збурень при умові  $2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22} = a = \text{const відповідає моделі регулярного розчину.}$ Другий порядок теорії збурень дозволяє отримати рівняння, що збігаються з емпіричними співвідношеннями Маргулеса:

$$\ln \gamma_1 = n_2^2 \left( \Phi_{12} - \frac{1}{2} (\Phi_{11} + \Phi_{22}) - 3\Phi_{111} + 2\Phi_{112} - \Phi_{122} \right) + 2n_2^3 (\Phi_{111} - \Phi_{222} - \Phi_{112} + \Phi_{122}) = \frac{a_1}{2} n_2^2 + \frac{a_2}{3} n_2^3,$$
(13)

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

73

$$\ln \gamma_2 = n_1^2 \left( \Phi_{12} - \frac{1}{2} (\Phi_{11} + \Phi_{22}) - 3\Phi_{222} + 2\Phi_{122} - \Phi_{112} \right) + 2n_1^3 (\Phi_{222} - \Phi_{111} - \Phi_{122} + \Phi_{112}) = \frac{a_1 + a_2}{2} n_1^2 - \frac{a_2}{3} n_1^3,$$
(14)

де

$$a_{1} = 2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22} - 6\Phi_{111} + 4\Phi_{112} - 2\Phi_{122},$$
  

$$a_{2} = 6(\Phi_{111} + \Phi_{122} - \Phi_{112} - \Phi_{222}),$$
(15)

а вирази для  $\Phi_{abc}$  наведено в [5].

Таким чином, за допомогою рівнянь (9) та (10) можна проводити обчислення потоку речовини та виробництва ентропії в бінарному атомарному або молекулярному розчині, що знаходиться в плоскопаралельній порі. При цьому слід конкретизувати за допомогою коефіцієнта активності характер взаємодії між частинками розчину (тобто тип розчину) та характер можливих хімічних реакцій.

Одержані результати вказують на те, що для опису процесу полегшеної дифузії немає потреби явно розглядати наявність зворотних хімічних реакцій, а достатньо коректним чином врахувати відповідну міжмолекулярну взаємодію. Крім того, важливо відзначити, що ентропійні внески в зміну термодинамічних потенціалів при змішуванні можуть призводити до зміни характеру виробництва ентропії в системі.

- 1. *Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоев В. М., Черевко К. В.* Виробництво ентропії в обмежених системах у процесі полегшеної дифузії. Загальний вираз для потоків // Доп. НАН України. 2012. № 7. С. 67–75.
- 2. Шахпаронов М. И. Механизмы быстрых процесов в жидкости. Москва: Высш. шк., 1980. 352 с.
- 3. Грибов Л. А., Маслов И. В. Об одном возможном подходе к моделированию бимолекулярных химических реакций // Журн. физ. химии. 2000. 74, № 3. С. 441–448.
- 4. Грибов Л. А., Баранов В. И., Зеленцов Д. Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. – Москва: Наука, 1997. – 475 с.
- 5. *Сысоев В. М., Фахретдинов И. А., Шпырко С. Г.* Термодинамическая теория возмущений и потенциал Гиббса тройных растворов // Журн. физ. химии. 1997. **71**, № 12. С. 2142–2146.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка Надійшло до редакції 15.05.2012 Після доопрацювання — 27.07.2012

### Академик НАН Украины Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев, К. В. Черевко

## Расчет функции производства энтропии в процесах диффузии при наличии химических реакций

Одной из основных задач термодинамики необратимых процессов как полевой теории является получение концентрационной зависимости интенсивности производства энтропии в системе для различных протекающих в ней необратимых процессов. Для этого необходимо знание макроскопических законов сохранения в локальной форме, куда входят такие величины, как потоки вещества, тепла, импульса. В работе исследовано производство энтропии в ограниченных системах при протекании процессов диффузии для разных типов растворов в рамках линейной термодинамики необратимых процессов. В частности, рассмотрено общее уравнение для скорости производства энтропии при протекании процессов диффузии, а также построена модель, описывающая производство энтропии в плоскопараллельном слое с осмотическими краевыми условиями.

Academician of the NAS of Ukraine L. A. Bulavin, D. A. Gavryushenko, V. M. Sysoev, K. V. Cherevko

## Evaluation of the entropy production function for the diffusion process in the presence of chemical reactions

Evaluation of the dependence of the entropy production intensity on the concentration in different processes running in a system is one of the main tasks of the nonequilibrium thermodynamics as a field theory. To do this, it is necessary to know the macroscopic conservation laws in their local form that includes such quantities as the substance, heat, and momentum flows. We study the entropy production in bounded systems with regard for the diffusion processes for various solutions within the thermodynamics of irreversible processes. The general equation for the entropy production rate with regard for the diffusion is derived. A model describing the entropy production in a planeparallel layer under the osmotic boundary conditions is introduced. УДК 532.135:[532.584+591.111.4] © 2012

### Є. Ю. Таран, В. А. Каліон, О. О. Мельник

# Ейнштейнівська в'язкість розведеної суспензії мікрочастинок у крові

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

Отримано аналітичний вираз та числові значення для ефективної зсувної в'язкості розведеної суспензії сферичних мікрочастинок у крові в рамках структурного реологічного методу Ейнштейна. Як реологічна модель крові у роботі використовується мікроконтинуальна полярна рідина Ковіна. Врахування полярних властивостей крові як несучої рідини суспензії веде до збільшення ефективної в'язкості суспензії порівняно із такою ж суспензією з ньютонівською несучою рідиною.

У роботі розглядається розведена суспензія у крові недеформівних сферичних частинок однакового радіуса, які мають нульову плавучість.

Суспензії у крові виникають [1] при рентгенівській візуалізації кровоносних судин, при діагностуванні та лікуванні ракових захворювань, в апаратах для діалізу крові тощо.

Вирішуючи медичні проблеми, створюючи суспензії у крові, слід пам'ятати про можливі наслідки біомеханічного втручання в живий організм. Для цього необхідно знати, як діє на кров додання до неї зважених частинок. У даній роботі розглядається найпростіша — сферична — форма таких частинок, отримано аналітичний вираз та числові значення ефективної в'язкості розведеної суспензії, яка при цьому утворюється у крові.

Реологічна модель крові як несучої рідини суспензії. У роботі припускається, що радіус зважених частинок суспензії набагато більший порівняно з характерними розмірами формених елементів крові — еритроцитів, лейкоцитів і тромбоцитів. Це дозволяє розглядати взаємодію крові зі зваженими частинками як гідродинамічну взаємодію рідкого суцільного середовища з тілами, які ним обтікаються. Обтікання зважених частинок несучою рідиною суспензії — кров'ю, як завжди в реології суспензій, розглядається у наближенні Стокса.

При виборі континуальної реологічної моделі крові слід керуватися знаннями про реологічні особливості її поведінки у градієнтних течіях, про структурні особливості крові, а також знанням того, як структура крові впливає на її поведінку як рідкого середовища.

Згідно з [2], кров поводить себе по-різному, залежно від характерних розмірів області течії. Зокрема, у великих судинах вона поводить себе як ньютонівська рідина, а в малих — її поведінка є неньютонівською.

Сумарний об'єм еритроцитів крові приблизно в 50 разів перевищує об'єм інших формених елементів крові — лейкоцитів і тромбоцитів [2], тому реологічну поведінку крові визначає концентрація та механічні властивості тільки еритроцитів [2].

Висока концентрація еритроцитів — приблизно 46% — у крові людини приводить до того, що, як і в будь-якій концентрованій суспензії, власна кутова швидкість еритроцитів у градієнтних течіях крові відрізняється від регіональної кутової швидкості елементарного об'єму крові, в якому вони знаходяться. Цим пояснюється вибір у даній роботі, як і в роботах [3, 4], полярної рідини Ковіна [5] для реологічного моделювання крові.

Феноменологічна модель полярної рідини Ковіна [5] є однією з моделей структурного континууму [6]. Для врахування впливу елементів мікроструктури рідини на напружений

стан у ній в моделі Ковіна [5] припускається, що частинки рідини, які містяться в елементарному об'ємі, що рухається зі швидкістю  $v_i$  і обертається з регіональною кутовою швидкістю  $\omega_k = (1/2)\varepsilon_{klr}v_{r,l}$ , можуть обертатися, крім того, навколо центра цього елементарного об'єму з кутовою швидкістю  $\Omega_k$ , тобто частинки середовища можуть мати власні кутові характеристики, відмінні від швидкості повороту елемента середовища як цілого. Припускається також, що між частинками рідини діють пари сил. При цьому дія однієї частини рідини на іншу, прилеглу до неї, характеризується не тільки поверхневими силами (в'язкими напруженнями), але й поверхневими моментами (моментними напруженнями). Реологічні рівняння стану полярної рідини Ковіна [5] мають вигляд

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\mu\gamma_{ij} - 2kH_{ij},\tag{1}$$

$$\Lambda_{ij} = \alpha \delta_{ij} + (\beta + \gamma) \Psi_{ij} + (\beta - \gamma) \Psi_{ji}.$$
(2)

Тут  $\tau_{ij}$  — тензор в'язких напружень;  $\Lambda_{ij}$  — тензор моментних напружень;  $\gamma_{ij}$  — тензор швидкостей деформації,  $\gamma_{ij} = (1/2)(v_{i,j} - v_{j,i})$ ;  $H_{ij} = \varepsilon_{mij}h_m$ , де  $h_m = \Omega_m - \omega_m$ ;  $\Psi_{mk} = \Omega_{m,k}$ ;  $\varepsilon_{ijr}, \delta_{ij}$  — символи Леві–Чівіта і Кронекера; p — тиск;  $\mu, k, \alpha, \beta, \gamma$  — реологічні сталі; кома в індексах означає похідну у напрямі осі, яка позначена індексом, що йде за комою.

При розгляді найпростіших течій у роботах [5, 7] отримано, що ефективна в'язкість полярної рідини Ковіна (1), (2) не залежить від кінематичних характеристик течії, а визначається лише геометрією течії та реологічними сталими моделі (1), (2). Так, у течії Куетта ефективна в'язкість полярної рідини (1), (2) визначається співвідношенням [5]

$$\mu_a^{(0)} = \frac{\mu}{1 - \frac{N_0 l_0}{h} \operatorname{th} \frac{N_0 h}{l_0}},\tag{3}$$

де h — половина ширини каналу в течії Куетта; th — гіперболічний тангенс;  $N_0$  і  $l_0$  визначаються співвідношеннями

$$N_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu + k}}, \qquad l_0 = \sqrt{\frac{\beta + \gamma}{\mu}},$$

Згідно з [5], параметри  $N_0$  і  $l_0$  змінюються в межах  $0 \leq N_0 \leq 1$ ,  $l_0 \geq 0$ . При  $N_0 = 0$  реологічна модель полярної рідини перетворюється на реологічну модель ньютонівської рідини з в'язкістю  $\mu$  [5]. Із (3) при цьому дійсно випливає, що  $\mu_a^{(0)} = \mu$ .

Параметр  $l_0$ , який має розмірність довжини, пов'язаний, згідно з [5], з характерним розміром елементів мікроструктури реальних мікроструктурних рідин, які моделюються полярною рідиною (1), (2). Аналіз співвідношення (3) дозволяє зробити висновок, що вплив обертальної в'язкості k полярної рідини при  $0 < N_0 \leq 1$  на ефективну в'язкість  $\mu_a^{(0)}$  виявляється при скінченних значеннях  $2h/l_0$ , тобто у порівняно вузьких каналах течії Куетта полярної рідини. У протилежному випадку, тобто при  $h/l_0 \to \infty$ , вплив обертальної в'язкості k полярної рідини (1), (2) на її ефективну в'язкість  $\mu_a^{(0)}$  відсутній; при цьому з (3) випливає, що  $\mu_a^{(0)} = \mu$ , тобто полярна рідина (1), (2) поводить себе як ньютонівська з в'язкістю  $\mu$ . Проведений аналіз показує схожість реологічної поведінки полярної рідини при  $0 < N_0 \leq 1$  у вузьких і широких каналах і крові у малих і великих судинах, відповідно.

Рівняння (1), (2) полярної рідини були використані у роботах [3, 4] для реологічного моделювання крові. Порівняння в роботі [4] профілей швидкості полярної рідини і крові

у течіях Пуазейля на основі експериментальних даних, одержаних у роботі [8], дозволило отримати значення параметрів  $N_0$  і  $l_0$  полярної рідини (1), (2) для реологічного моделювання крові при різних значеннях гематокриту  $C_b$  (табл. 1).

Ефективна в'язкість розведеної суспензії сферичних частинок у крові. Вивчення в роботі [9] розведеної суспензії сферичних частинок однакового радіуса, які мають нульову плавучість, у полярній рідині (1), (2) дозволило одержати вираз для ефективної в'язкості  $\mu_a$  такої суспензії

$$\mu_a = \mu \left( 1 + 2.5cF\left(N_0, \frac{2a}{l_0}\right) \right),\tag{4}$$

де c -об'ємна концентрація зважених частинок; a -радіус сферичних зважених частинок;

$$F(N_0, 2a/l_0) = \frac{3N_0 K_{3/2} \left(\frac{2a}{l_0} N_0\right)}{\frac{2a}{l_0} K_{5/2} \left(\frac{2a}{l_0} N_0\right)};$$

 $K_{3/2}, K_{5/2} - функції Макдональда напівцілого порядку.$ 

10

Вираз (4) для  $\mu_a$  було отримано за припущень структурного методу Ейнштейна [10], за якими несуча рідина, що моделюється рівняннями (1), (2), і зважені сферичні частинки мають такі властивості:

1) зважені частинки суспензії не деформуються у процесі течії, однорідні, мають однакові розміри і форму;

2) діаметр d зважених частинок значно менший, ніж характерний лінійний розмір  $\bar{l}$  макротечії суспензії, але є значно більшим, ніж характерний розмір l елементів мікроструктури несучої рідини:  $l \ll d \ll \bar{l}$ ;

3) на поверхні зважених частинок немає пристінного ковзання несучої рідини, тобто виконується умова прилипання;

- 4) рух несучої рідини відносно зважених частинок повільний;
- 5) об'ємна концентрація зважених частинок суспензії є малою;
- 6) зважені частинки мають нульову плавучість.

Використання у даній роботі рівнянь (1), (2) для реологічного моделювання крові як несучої рідини суспензії вимагає виконання припущень 1-6 і для суспензії сферичних частинок у крові. Припущення 1, 2, 4-6 не є специфічними, вони можуть виконуватись для суспензії у крові, як і для суспензії з низькомолекулярною рідиною. Виконання ж умови 3 для суспензії у крові не є очевидним, оскільки кров як несуча рідина суспензії сама є суспензією своїх формених елементів. Але незважаючи на це, для крові, згідно з [4], як і для

*Таблиця 1.* Числові значення характеристичної в'язкості [ $\mu_a$ ] розведеної суспензії сферичних частинок у крові

C. %	$N_0$	$l_0 \cdot 10^6,  { m m}$	$[\mu_a]$					
$C_{b}, 70$			1	2	3	4		
5	0,5021	8,475	2,8385	$2,\!8071$	2,7808	2,7586		
10	0,5316	12,968	2,9952	2,9543	2,9193	2,8891		
20	0,5501	$16,\!597$	3,1111	3,0649	3,0246	2,9893		
30	$0,\!5547$	20,526	3,1963	3,1492	3,1072	3,0699		
40	0,5569	23,462	3,2486	3,2019	$3,\!1599$	3,1219		

ньютонівської несучої рідини в теорії Ейнштейна [10], також виконується умова прилипання. Порівняння у роботі [4] різних межових умов на поверхні, яка обтікається кров'ю при її моделюванні полярною рідиною (1), (2), показало, що результати теоретичних обчислень і експериментів найкраще збігаються саме при виконанні умови прилипання.

Функції Макдональда напівцілого порядку  $K_{3/2}$ ,  $K_{5/2}$  виражаються через елементарні функції [11]. Це дозволяє нам отримати  $\mu_a$  у вигляді, зручному для аналізу та обчислень

$$\mu_a = \mu \left( 1 + \frac{5}{2} c \frac{N_0^2 (2a/l_0)^2 + 3N_0 (2a/l_0) + 3}{N_0^2 ((2a/l_0)^2 - 3) + 3N_0 (2a/l_0)(1 - N_0^2) + 3} \right).$$
(5)

Визначення у роботі [4] параметрів  $N_0$  і  $l_0$  полярної рідини (1), (2) при моделюванні течій крові дає змогу дослідити вплив полярних властивостей крові на ефективну в'язкість розведеної суспензії сферичних частинок у ній за допомогою формули (5).

Перед усім, згідно з (5), у граничному випадку c = 0, тобто за відсутності в суспензії зважених частинок, несуча рідини суспензії — кров, яка моделюється полярною рідиною (1), (2), поводить себе як ньютонівська рідина з в'язкістю  $\mu$ . Такий результат відповідає реальній поведінці крові у великих судинах [2]. Це означає, що формула (5) визначає ефективну в'язкість розведеної суспензії сферичних частинок у крові саме у великих судинах.

Аналіз співвідношення (5) дозволяє також зробити висновок, що вплив обертальної в'язкості крові k при  $0 < N_0 \leq 1$  на ефективну в'язкість суспензії виявляється при скінченних значеннях  $2a/l_0$ , тобто при порівняно малих розмірах зважених частинок суспензії. Зі збільшенням  $a/l_0$  вплив обертальної в'язкості крові k на ефективну в'язкість суспензії зникає, формула (5) набуває вигляду  $\mu_a = \mu(1+2,5c)$ , тобто ефективна в'язкість розведеної суспензії сферичних частинок у крові при цьому визначається формулою Ейнштейна [10].

Формула (5) використовується нами також для знаходження числових значень характеристичної в'язкості  $[\mu_a] = (\mu_a - \mu)/\mu c$ . Результати обчислень  $[\mu_a]$  при різних значеннях радіуса *a* зважених частинок суспензії та гематокриту  $C_b$  її несучої рідини — крові — подано у табл. 1.

У цій таблиці наведено залежність  $[\mu_a]$  від  $C_b$  і a; стовпчики 1–4 для  $[\mu_a]$  відповідають  $a = 3.5 \cdot 10^{-5}$  м,  $4 \cdot 10^{-5}$  м,  $4.5 \cdot 10^{-5}$  м,  $5 \cdot 10^{-5}$  м. Використані тут значення a значно більші за ефективний радіус еритроцитів у крові, який з урахуванням їх об'єму 70–100 мкм<sup>3</sup> [2] дорівнює  $(2.56-2.88) \cdot 10^{-6}$  м. Цим забезпечується коректність моделювання крові полярною рідиною (1), (2) при вибраних розмірах зважених сферичних частинок.

Таким чином, аналіз аналітичного виразу (5) для ефективної в'язкості  $\mu_a$  розведеної суспензії сферичних частинок у крові і отримані числові значення  $[\mu_a]$  показують, що кров при наявності в ній зважених сферичних частинок виявляє свої неньютонівські — полярні — властивості навіть у тих течіях, в яких вона поводить себе як ньютонівська рідина за відсутності в ній зважених частинок. Серед таких течій — течія крові у великих та середніх судинах або у каналах різних пристроїв поза організмом людини.

Врахування при цьому полярних властивостей крові як несучої рідини суспензії приводить до збільшення характеристичної в'язкості  $[\mu_a]$  суспензії порівняно з відповідною розведеною суспензією з ньютонівською моделлю крові. Зокрема,  $[\mu_a]$  збільшується від добре відомого значення 2,5, одержаного Ейнштейном [10] для розведеної суспензії сферичних частинок з ньютонівською несучою рідиною, до значень, наведених у табл. 1, які були одержані у даній роботі при моделюванні крові як несучої рідини суспензії полярною рідиною (1), (2), для різних значень гематокриту  $C_b$  крові і різних значень радіуса *а* зважених сферичних частинок. Дослідження, проведені у даній роботі, розширюють діапазон

застосування полярної рідини (1), (2) як реологічної моделі крові. Полярну рідину слід застосовувати для моделювання крові як дисперсійного середовища суспензії сферичних частинок навіть у великих судинах або каналах різних пристроїв поза організмом людини у випадках, коли кров виявляє властивості полярної рідини при взаємодії зі зваженими у ній частинками.

- 1. Scientific and clinical applications of magnetic carriers / Ed. by U. Höfeli et al. New York: Plenum Press, 1997. 682 p.
- 2. Левтов В. А., Регирер С. А., Шадрина Н. Х. Реология крови. Москва: Медицина, 1982. 272 с.
- Ariman T., Turk M. A., Sylvester N. D. The steady and pulsatile flow of blood // J. Appl. Mech., Trans. ASME. – 1974. – 41, No 1. – P. 1–7.
- Chaturani P., Biswas D. A comparative study of Poiseuille flow of a polar fluid under various boundary conditions with applications to blood flow // Rheol. Acta. – 1984. – 23, No 4. – P. 435–445.
- 5. Cowin S. C. The theory of polar fluids // Adv. Appl. Mech. 1974. 14. P. 279–347.
- Ariman T., Turk M. A., Sylvester N. D. Microcontinuum fluid mechanics a review // Int. J. Engn. Sci. 1973. – 11, No 8. – P. 905–930.
- Sawada T., Tanahachi T. Fundamental steady flow of polar fluids // Bull. JSME. 1981. 24, No 196. P. 1778–1786.
- Bugliarello G., Sevilla J. Velocity distribution and other characteristics of steady and pulsatile blood flow in fine glass tubes // Biorheol. - 1970. - 7. - P. 85-107.
- Erdogan M. E., Kadioglu N. The viscosity of a polar fluid with suspensions // Rheol. Acta. 1971. 10, No 3. – P. 378–381.
- 10. Einstein A. Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen // Ann. Physik. 1906. 19. S. 289–306.
- 11. *Никифоров А.Ф., Уваров В.Б.* Специальные функции математической физики. Москва: Наука, 1984. 344 с.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка Надійшло до редакції 28.05.2012

### Е. Ю. Таран, В. А. Калион, О. А. Мельник

## Эйнштейновская вязкость разбавленной суспензии микрочастиц в крови

Получены аналитическое выражение и числовые значения для эффективной сдвиговой вязкости разбавленной суспензии сферических микрочастиц в крови в рамках структурного реологического метода Эйнштейна. В качестве реологической модели крови используется микроконтинуальная полярная жидкость Ковина. Учет полярных свойств крови как несущей жидкости суспензии приводит к увеличению эффективной вязкости суспензии по сравнению с такой же суспензией с ньютоновской несущей жидкостью.

### E. Yu. Taran, V. A. Kalion, O. O. Melnyk

### Einsteinian viscosity of a dilute suspension of microparticles in blood

The analytical expression and numerical values for the effective shear viscosity of a dilute suspension of spherical microparticles in blood are obtained within the frame of the Einsteinian structural rheological method. The microcontinual Cowin polar fluid is used as a rheological model of blood. The accounting of polar properties of blood as a carrier fluid of the suspension leads to the increase of suspension's characteristic viscosity in comparison with that of a suspension with the Newtonian carrier fluid.





ТЕПЛОФІЗИКА

УДК 534.142:536.416+534.6 © 2012

I. М. Мудрак, В. В. Левандовський, П. П. Горбик, Л. К. Янчевський

# Особливості поведінки температурного коефіцієнта лінійного розширення системи пентапласт/AgI

(Представлено академіком НАН України М. Т. Картелем)

Досліджено особливості теплового розширення наноструктурної композиційної системи пентапласт/AgI в діапазоні температур 300–450 К. Встановлено можливість одержання композиційних матеріалів з технологічно керованим температурним коефіцієнтом лінійного розширення в межах від  $-2 \cdot 10^{-6}$  до  $+4 \cdot 10^{-6}$   $K^{-1}$ . У температурному інтервалі фазового переходу наповнювача з аномальною дилатометричною поведінкою в композиційній системі виявлено явище збудження термічно стимульованих автоколивань лінійних розмірів та досліджено його закономірності.

Завдяки стійкості до впливу агресивних середовищ полімерні матеріали мають широку перспективу використання як різного роду технологічні покриття [1]. Серед них, внаслідок симетричного розміщення в просторі хлорметильних груп вздовж основного ланцюга, особливе місце займає пентапласт (3.3-біс(хлорметил)оксациклобутан) [2]. Однак довговічність експлуатації полімерних покриттів при різних температурах обмежується невідповідністю їх температурного коефіцієнта лінійного розпирення (ТКЛР) матеріалу поверхні. Так, ТКЛР полімерів та, наприклад, металів у більшості випадків відрізняються на порядок величини [3]. Така проблема може бути вирішена шляхом доведення ТКЛР покриття до значень ТКЛР матеріалу поверхні з використанням при цьому полімерних композиційних матеріалів, до складу яких входить наповнювач із аномальним (від'ємним) ТКЛР [4]. Оптимальним наповнювачем для такого випадку може бути йодид срібла. Він має від'ємний та стабільний ТКЛР в широкому температурному інтервалі (86–420 К) [3]. Крім того, в області температури фазового  $\beta \rightarrow \alpha$  переходу йодиду срібла із діелектричної до суперіонної фази  $(T_{\rm c} = 420 \text{ K})$  йому властиве додаткове стрімке зменшення об'єму ( $\Delta V = -5.4\%$ ), зумовлене структурною перебудовою із гексагональної до кубічної кристалічної гратки [3]. Зменшення об'єму AgI передається до композиційного матеріалу (KM) в цілому. Однак для зразків з достатнім вмістом йодиду срібла в температурному інтервалі фазового  $\beta \rightarrow \alpha$  переходу спостерігається нове незвичне явище — коливання лінійних розмірів. Подібні коливання були вперше виявлені при дослідженні композиційної системи поліхлортрифторетилен-AgI



Рис. 1. Температурна (*a*) та концентраційна (*б*) залежності ТКЛР КМ системи пентапласт/AgI (штрихові лінії — криві, розраховані за формулою Тернера)

 $(\Pi XT\Phi E-AgI)$  [5] і спостерігалися також у системі пентапласт/AgI, одержаній із механічної суміші компонентів [6].

Для покращення властивостей КМ типу полімер — суперіонний провідник розроблено методику синтезу наноструктурної композиційної системи на основі пентапласту та йодиду срібла з використанням фізико-хімічного модифікування поверхні полімеру йодидом срібла (пентапласт/AgI) [7]. Результати електрофізичних досліджень композитів свідчать про високу ефективність їх формування за допомогою запропонованої методики.

У даній роботі наведено результати дослідження особливостей теплового розширення КМ системи пентапласт/AgI.

**Експеримент.** Модифікування поверхні пентапласту йодидом срібла проводили шляхом реакції обміну між нітратом срібла та йодидом калію на поверхні функціоналізованих частинок полімеру (середній розмір ~40 мкм). Функціоналізацію поверхні пентапласту, для надання гідрофільних властивостей, здійснювали обробкою розчином диметилдихлорсилану в циклогексаноні [7]. Блочні зразки циліндричної форми діаметром 7 мм, заввишки 18 мм виготовляли методом термічного пресування при температурі 483 К і тиску 20 МПа.

Особливості теплового розширення композиційних матеріалів системи пентапласт/AgI досліджували в інтервалі температур 300–450 К за допомогою безконтактного лінійного дилатометра індукційного типу високої чутливості з автоматичним записом результатів вимірювання [6]. Температурну залежність питомої теплоємності KM визначали динамічним калориметром з діатермічною оболонкою [8].

Результати та обговорення. Результати дослідження температурної залежності ТКЛР композиційних матеріалів системи пентапласт/AgI з різним вмістом дисперсного наповнювача в діапазоні температур 300–410 К наведено на рис. 1, а. Зразок AgI характеризується від'ємним і стабільним значенням ТКЛР у досліджуваному температурному інтервалі, що зумовлено особливістю розподілу частот його фононного спектра, пов'язаною з переважаючим внеском груп поперечних акустичних коливань низької частоти над поперечними оптичними і поздовжніми акустичними коливаннями, відповідальними за його розпирення при нагріванні [3]. В свою чергу, зміна з температурою ТКЛР пентапласту (ПТП)

є типовою для високомолекулярних тіл [9] і характеризується поступовим збільшенням коефіцієнта  $\alpha$  від 55 · 10<sup>-6</sup> до 90 · 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. Як і слід було очікувати, температурні залежності ТКЛР зразків композиційної системи займають проміжні положення між відповідними залежностями окремих компонентів. Однак зміна значень ТКЛР КМ системи пентапласт/AgI зі збільшенням вмісту дисперсного наповнювача відбувається нелінійно (рис. 1,  $\delta$ ).

Як відомо, дослідження закономірностей зміни теплового розширення композиційних матеріалів залежно від вмісту наповнювача є інформативною методикою одержання даних щодо міжфазної взаємодії компонентів системи [10, 11]. У загальному випадку, при відсутності взаємодії на межі розділу полімер–наповнювач, ТКЛР композиційної системи визначається за простим правилом суміші

$$\alpha_{\kappa} = \alpha_{\Pi} \varphi_{\Pi} + \alpha_{H} \varphi_{H}, \tag{1}$$

де  $\phi_{\rm n}$ ,  $\alpha_{\rm n}$  та  $\phi_{\rm H}$ ,  $\alpha_{\rm H}$  — об'ємний вміст і ТКЛР полімеру та наповнювача відповідно. При наявності ефективної міжфазної взаємодії поведінка ТКЛР системи вже не узгоджується з наведеним вище правилом і описується з використанням різних теоретичних підходів [10].

Аналіз експериментальної залежності  $\alpha(C)$  композиційної системи пентапласт/AgI виявив, що значення ТКЛР високонаповнених зразків ( $C_V > 40\%$ ) добре узгоджується з формулою Тернера для гомогенної суміші пружно взаємодіючих компонентів

$$\alpha = \frac{\alpha_{\pi}\varphi_{\pi}E_{\pi} + \alpha_{\mu}\varphi_{\mu}E_{\mu}}{\varphi_{\pi}E_{\pi} + \varphi_{\mu}E_{\mu}},\tag{2}$$

де  $E_{\rm n}$  та  $E_{\rm H}$  — модуль пружності полімеру та наповнювача відповідно [12]. Рівень міжфазної взаємодії в композиційній системі може бути кількісно оцінений за допомогою коефіцієнта b, який розраховується із співвідношення

$$\alpha = \alpha_c - b(\alpha_c - \alpha_t),\tag{3}$$

де  $\alpha$ ,  $\alpha_c$  і  $\alpha_t$  — значення ТКЛР, визначені, відповідно, експериментально та розраховані за правилом суміші та формулою Тернера [12]. Для діапазону концентрацій 40–100% значення коефіцієнта b становить 0,9–1,1 і свідчить про активну міжфазну взаємодію між полімером та наповнювачем. З практичної точки зору також важливо, що ТКЛР високонаповнених зразків мало змінюються з температурою —  $\Delta \alpha < 2 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> (див. рис. 1) і мають значення, характерні для низькомолекулярних твердих тіл ( $-2 \div +4 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>) [3].

В області концентрацій йодиду срібла до 20% спостерігається поступове зниження ТКЛР системи. При цьому за рахунок збільшення площі міжфазного контакту експериментальна залежність  $\alpha(C)$  близька до теоретичної кривої Тернера (рис. 1,  $\delta$ ). Однак з подальшим збільшенням вмісту AgI на ділянці  $C_V = 20-40\%$  має місце відхилення значень ТКЛР від розрахункових із максимумом при об'ємному вмісті наповнювача ~30%. Такий результат ми пов'язуємо із зменшенням ступеня упорядкування надмолекулярної структури полімерної складової. Вказаний висновок підтверджується поведінкою концентраційної залежності питомої теплоємності KM (рис. 2), а також збільшенням ступеня упорядкування структурних елементів наповнювача у вказаному концентраційному діапазоні. Зменшення коефіцієнта  $\alpha$ при подальшому збільшенні вмісту наповнювача ( $C_V > 30\%$ ) пов'язане із посиленням агрегаційних процесів між частинками AgI.

Для KM системи пентапласт/AgI із об'ємним вмістом наповнювача 14–36% в області температури фазового переходу йодиду срібла із  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу при нагріванні зі швидкістю



Рис. 2. Концентраційна залежність питомої теплоємності $C_{\rm p}$  KM системи пентапласт/AgI



Рис. 3. Температурна залежність відносного видовження KM системи пентапласт/AgI при швидкості нагрівання 2,6 K/хв. Об'ємний вміст AgI: 1-36%; 2-27%; 3-20%

1,5–4 К/хв спостерігається нове нетривіальне явище — коливання лінійних розмірів зразків (рис. 3). Причину його виникнення можна пояснити таким чином. Як відомо, полімер та дисперсний наповнювач у складі КМ знаходяться в стані взаємного стиснення внаслідок значної різниці їх ТКЛР [4, 5]. Значення тиску на поверхні розділу компонентів може досягати 240–480 · 10<sup>5</sup> Па [4].Інтенсивне розширення полімерної матриці в КМ із об'ємним вмістом наповнювача 20–40% (рис. 1,  $\delta$ ) створює на поверхні розділу компонентів системи пентапласт/AgI додатковий тиск  $\Delta p$ . В свою чергу, температура  $\beta \rightarrow \alpha$  переходу в AgI ( $T_c$ ), згідно з фазовою діаграмою (рис. 4, a) [13], зі збільшенням тиску знижується. Функціональну залежність  $T_c = f(p)$  можна подати таким рівнянням:

$$T_c = -0.17p + 420 \tag{4}$$

або

84

$$\Delta T_c = -0.17 \Delta p. \tag{5}$$

При фазовому  $\beta \to \alpha$  переході відбувається додаткове значне зменшення розмірів частинок AgI ( $\Delta V = -5.4\%$ ) [3] і, відповідно, зменшення тиску з боку полімерної компоненти.



Рис. 4. Фазова діаграма AgI (a) та схематичне зображення зміни лінійної довжини зразка KM системи пентапласт/AgI в околі температури фазового  $\beta \rightarrow \alpha$  переходу в AgI ( $\delta$ )

Розглянемо процес виникнення термічно стимульованих автоколивань лінійних розмірів зразків КМ за допомогою схематичного рис. 4, б. При нагріванні до температури початку фазового перетворення в AgI, наприклад в точці A, інтенсивність теплового розширення КМ незначна. В області температури фазового переходу зразок починає швидко скорочуватися за рахунок переважаючої інтенсивної аномальної дилатометричної поведінки йодиду срібла, що ілюструється неперервною кривою АК. При збільшенні вмісту наповнювача інтенсивність скорочення зразка зростає, про що свідчить зміна кута нахилу кривої на ділянці  $AB (dl/dt = \operatorname{ctg} \phi)$ . Якщо крутизна відрізка кривої AB, наприклад в точці B, стає більшою від критичної, відбувається закритичне падіння тиску (dp/dl), і температура фазового переходу зростає (швидкість збільшення T<sub>c</sub> перевищує швидкість нагрівання). Як наслідок процес фазового перетворення припиняється і, відповідно, припиняється стиснення частинок йодиду срібла. В результаті зразок КМ починає розпирюватися за рахунок полімерної складової (відрізок ВС). На даній ділянці розширення полімеру зумовлює наростання тиску на частинки наповнювача. Це, в свою чергу, призводить до зниження  $T_{\rm c}$  і в точці Cдо відновлення процесу фазового перетворення в AgI. Знову відбувається дилатометричне стиснення КМ (CD). Далі процес повторюється.

Таким чином, коли крутизна ділянки BM вище критичної, в системі виникають стійкі дилатометричні автоколивання. Роль зворотного зв'язку в автоколивній системі відіграє аномальна залежність  $T_c = f(p)$ . Першопричиною виникнення явища є наявність певної "критичної" концентрації наповнювача з аномальною дилатометричною поведінкою.

Подібні коливання раніше спостерігалися лише в композиційній системі ПХТФЕ–AgI [5] та в зразках, одержаних із механічної суміші пентапласту та йодиду срібла (пентапласт– AgI) [6] (табл. 1). Розмір частинок дисперсного наповнювача в таких системах становить 4–6 мкм. Слід зазначити, що використання в нашій роботі як полімерної матриці пентапласту сприяло збільшенню амплітуди та періоду дилатометричних коливань в 3,5 та 5 разів відповідно. На відміну від композиційної системи ПХТФЕ–AgI, в якій коливання збуджуються лише в зразках із об'ємним вмістом йодиду срібла 60–68%, в системі пентапласт–AgI вони виникають у більш широкому концентраційному діапазоні — 3–42%. Важливим критерієм виникнення вказаних дилатометричних коливань, крім достатнього вмісту наповнювача з аномальним ТКЛР (AgI), є також швидкість нагрівання зразка. Для системи ПХТФЕ–AgI вона має бути в межах від 1,3 до 4,5 К/хв [5]. При дослідженні ком-

позиційної системи пентапласт/AgI оптимальною, як з'ясувалось, є швидкість нагрівання 2,6 К/хв.

Коливання лінійних розмірів зразків наноструктурної композиційної системи пентапласт/AgI виникають, як і в системі, одержаній із використанням мікрокристалічного йодиду срібла, у досить широкому концентраційному діапазоні — 14–36%. Однак амплітуда коливань збільшується в 1,5 раза, а середній період повного коливання дещо зменшується (див. табл. 1). Вказані зміни параметрів термічно збуджених дилатометричних коливань, очевидно, спричинені збільшенням площі міжфазного контакту за рахунок зменшення розмірів частинок дисперсного наповнювача з аномальною дилатометричною поведінкою з 4– 6 мкм до 500 нм [7]. Виявлене явище може бути використане в автоматичних схемах термосигналізації, п'єзогенераторах, критичних термодатчиках, у пристроях прес-форм (матриці, скріплені бандажними стальними кільцями) для термічного пресування виробів з KM, у тому числі епоксидних компаундів тощо.

Таким чином, в роботі досліджено особливості теплового розширення композиційних матеріалів системи пентапласт/AgI, одержаних із використанням методики модифікування поверхні пентапласту йодидом срібла, в інтервалі температур 300–450 К і діапазоні концентрацій дисперсного наповнювача 0–100%. Встановлено можливість використання високонаповнених зразків KM ( $C_V > 40\%$ ) як функціональних покриттів з технологічно керованим ТКЛР в діапазоні від  $-2 \cdot 10^{-6}$  до  $+4 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> (включаючи нульове значення).

У системі пентапласт/AgI виявлено та досліджено нове явище збудження термічно стимульованих коливань лінійних розмірів зразків у температурному інтервалі фазового переходу наповнювача. Першопричиною виникнення явища є наявність у композиті певної "критичної" концентрації наповнювача з аномальною дилатометричною поведінкою. Коливання є нелінійними внаслідок нелінійності дилатометричних змін окремих компонентів і характеризуються значними амплітудами, що становить 1–2% від довжини зразка.

$C_V, \%$	Швидкість нагрівання, v, K/хв	Період коливань, $\tau$ , с			Амплітуда, $2A$ , $\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^4$				
		$T_1$	$T_2$	$T_3$	$2A_1$	$2A_2$	$2A_3$		
ΠΧΤΦΕ-Α	$\Pi XT\Phi E-AgI$ [5]								
60	$1,\!3$	48	60	78	$^{3,4}$	28,0	38,8		
68	$1,\!4$	51	78	—	14,9	30,9	$^{7,1}$		
68	$^{2,6}$	56	83	97	13,0	$^{34,5}$	$_{30,6}$		
68	$^{5,6}$	_	—	—	_	—	—		
Пентапласт—AgI [6]									
8	$^{2,6}$	734	286	—	128,7	$^{81,3}$	—		
17	$^{2,6}$	712	187	133	118,7	93,1	72,5		
20	$^{2,6}$	704	169	110	85,4	70,7	59,5		
36	$^{2,6}$	608	—	—	58	—	—		
Пентапласт/АдІ									
14	$^{2,6}$	538	300	—	62	109	—		
20	$^{2,6}$	461	392	—	54	67	—		
27	$^{2,6}$	254	278	346	30,4	46	74		
36	$^{2,6}$	230	438	—	35	180	—		

Tаблиця 1. Параметри термічно стимульованих коливань лінійних розмірів зразків систем ПХТ $\Phi E-AgI$ , пентапласт–AgI та пентапласт/AgI

- 1. Пахаренко В. А., Зверлин В. Г., Кириенко Е. М. Наполненные термопласты: Справочник / Под общ. ред. акад. Липатова Ю. С. Киев: Техника, 1986. 182 с.
- 2. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. Москва: Химия, 1981. 296 с.
- 3. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. Москва: Наука, 1974. 292 с.
- 4. Бакунцева М. В., Гаркуша О. М., Горбик П. П. та ін. Особливості поведінки температурного коефіцієнта лінійного розширення системи поліхлортрифторетилен – йодид срібла // Доп. НАН України. – 2002. – № 9. – С. 95–99.
- 5. Гаркуша О. М., Горбик П. П., Левандовський В. В. та ін. Термічно стимульовані коливання розмірів у системі поліхлортрифторетилен дисперсний йодид срібла // Там само. 2004. № 5. С. 143–146.
- Рокицький М. О., Мазуренко Р. В., Левандовський В. В. Дослідження параметрів термічно стимульованих коливань лінійних розмірів полімерних композиційних матеріалів // Пробл. фіз.-мат. та техн. освіти і науки України в контексті євроінтеграції. – Київ: НПУ ім. М. П. Драгоманова, 2007. – С. 376–385.
- 7. *Мудрак І. М., Котенок О. В., Рокицький М. О. та ін.* Електрофізичні властивості системи пентапласт/йодид срібла // Фізика і хімія тв. тіла. – 2010. – **11**, № 1. – С. 166–169.
- 8. Гаркуша О. М., Горбик П. П., Левандовський В. В. та ін. Физико-механические и теплофизические свойства системы дисперсный иодид серебра полихлортрифторэтилен // Металлофизика и новейшие технологии. 2001. 23, № 6. С. 797–809.
- 9. *Справочник* по пластическим массам / Под ред. М. И. Гарбара, М. С. Акутина, Н. М. Егорова. **1**. Москва: Химия, 1967. 462 с.
- 10. *Трофимов Н. Н., Канович М. З., Карташов Э. М. и др.* Физика композиционных материалов. Москва: Мир, 2005. Т. 1, 2.
- 11. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. Москва: Мир, 2010. 98 с.
- 12. Richardson M. O. W. Polymer engineering composites. London: Applied Sci. Publ., 1977. 477 p.
- 13. Mellander B. E., Bowling J. E., Baranovski B. Phase diagram of silver iodide in the pressure range 2.5–10 kbar and the temperature range 4–330 °C // Phys. Scripta. 1980. 22. P. 541–544.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ Національний педагогічний університет ім. М. П. Драгоманова, Київ Надійшло до редакції 19.06.2012

#### И. М. Мудрак, В. В. Левандовский, П. П. Горбик, Л. К. Янчевский

## Особенности поведения температурного коэффициента линейного расширения системы пентапласт/AgI

Исследованы особенности теплового расширения наноструктурной композиционной системы пентаплст/AgI в диапазоне температур 300-450 К. Установлена возможность получения композиционных материалов с технологически регулируемым коэффициентом линейного расширения в пределах от  $-2 \cdot 10^{-6}$  до  $+4 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>. В температурном интервале фазового превращения наполнителя с аномальным дилатометрическим поведением в композиционной системе обнаружено явление возбуждения термически стимулированных автоколебаний линейных размеров и исследованы его закономерности.

### I. M. Mudrak, V. V. Levandovskiy, P. P. Gorbyk, L. K. Yanchevskiy

## Thermal expansion behavior of the penton/AgI system

Thermal expansion behavior of the nanostructured composite system penton/AgI in the temperature range 300-450 K is investigated. The possibility to obtain composite materials with the technologically adjusted coefficient of thermal expansion in the range from  $-2 \cdot 10^{-6}$  to  $+4 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> (including zero value) is shown. The new phenomenon of the excitation of thermally stimulated dimensional oscillations in the composite system penton/AgI under heating in the temperature interval of the phase transition of a filler with anomalous dilatometric behavior has been revealed and investigated.





### МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 542.943:620.18 © 2012

А. Д. Панасюк, И. А. Подчерняева, А. П. Уманский, В. И. Дыбков, В. П. Коновал, В. А. Лавренко

## Кинетические особенности изотермического и неизотермического высокотемпературного окисления композита системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

(Представлено академиком НАН Украины С.А. Фирстовым)

C помощью методов термогравиметрии, дифференциального термического анализа, а также рентгенофазового, петрографического и рентгеноспектрального анализов исследовано неизотермическое высокотемпературное окисление на воздухе (до 1600 °C) керамики системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. При изотермическом окислении (1350 °C) выделены кинетические температурные участки линейного и параболического окисления. При температуре 1000–1500 °C установлено образование силиката алюминия Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> в верхнем слое окалины.

В ряду композиционных материалов, работающих в условиях экстремальных нагрузок и температур, чрезвычайно перспективной является керамика системы  $SiC-Al_2O_3-ZrO_2$ , обладающая высоким уровнем триботехнических, физико-механических и коррозионных свойств [1]. Материалы указанной системы эффективно используются также в виде порошков для нанесения газотермических покрытий. В частности, детонационное покрытие на стали из композиционного порошка на основе системы  $SiC-Al_2O_3-ZrO_2$  обеспечивает в четыре раза более высокую износостойкость по сравнению с традиционным покрытием из твердого сплава BK-15 [2].

Высокий уровень физико-механических свойств керамики системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> позволяет использовать ее в виде монолитных композитов антифрикционного назначения: уплотнительных элементов для нефтеперекачивающих насосов, деталей высоконагруженных узлов трения, стенок нагревательных котлов, уменьшающих потери тепла, огнеупорных кирпичей, а в горной промышленности — для изготовления колец, через которые движется порода.

Высокотемпературное окисление на воздухе керамики системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> сопровождается следующими последовательными реакциями:

$$\operatorname{SiC} + 2\operatorname{O}_2 = \operatorname{SiO}_2 + \operatorname{CO}_2,\tag{1}$$

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

89

$$Al_2O_3 + SiO_2 \rightarrow Al_2O_3(SiO_2)$$
 (твердый раствор), (2)

$$Al_2O_3 + SiO_2 = Al_2SiO_5$$
 (силикат алюминия). (3)

Целью настоящей работы является исследование прироста массы на единицу поверхности образцов и тепловыделения при их высокотемпературном окислении на воздухе при атмосферном давлении, а также изменений состава и структуры поверхности для керамики системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Методика и материалы. Исходные керамические образцы размером  $10 \times 10 \times 10$  мм получали методом порошковой металлургии. При этом образцы подвергали специальной механической обработке с целью удаления наружного дефектного слоя. Образцы с пористостью 2–3% окисляли на воздухе при их постепенном нагреве до температуры 1600 °C; прирост массы и тепловые эффекты взаимодействия фиксировали в соответствующих температурных интервалах TG- и DTA-методами.

Перед началом опыта (подачей воздуха) стеклянную систему установки откачивали, затем очищали от адсорбированных газов продуванием аргона при атмосферном давлении. Образцы керамики подвергали окислению на воздухе в изотермических условиях, в частности, в течение двух часов при температуре 1350 °C, автоматически фиксируя величину прироста массы на единицу площади поверхности образца, а также в неизотермических условиях при скорости нагрева образца 28 град/мин. Оба вида исследований проводили на дериватографе французской фирмы Setaram.

Металлографические, микроструктурные и рентгеноспектральные исследования как исходной, так и окисленных в лабораторных условиях поверхностей проводили с использованием прибора CAMEBAX SX-50. Рентгенофазовый анализ продуктов окисления проводили на дифрактометре ДРОН-3 (Си К<sub>α</sub>-излучение).

Образование силиката алюминия Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> на поверхности окисленных образцов идентифицировали петрографически при использовании минералогического микроскопа МИН-7 и набора стандартных иммерсионных жидкостей с известными коэффициентами преломления. Для силикатной фазы Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ромбической сингонии с массовым содержанием 62% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 37,1% SiO<sub>2</sub> коэффициенты преломления составляли  $n_p = 1,659$ ,  $n_g = 1,680$  и  $n_m = 1,660$ .

Результаты исследования и их обсуждение. Исходную кинетическую зависимость при температуре 1350 °С в координатах:  $\Delta m/S$  — прирост массы керамического образца на единицу площади его поверхности;  $\tau$  — время, приведенное на рис. 1, *a*, можно разделить на три области. Как видно из рис. 1, *b*, начальная область этой зависимости (от 0 до ~40 мин) является линейной  $\Delta m/S = k_l \tau$  с константой  $k_l = 4.4 \cdot 10^{-2} \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{мин)} = 7.4 \cdot 10^{-6} \text{ кг/(m}^2 \cdot \text{с})$ . Далее следует переходная область (~40–80 мин), а за нею (~80–200 мин) — параболическая ( $\Delta m/S$ )<sup>2</sup> =  $2k_p \tau$  с  $k_p = 5.04 \cdot 10^{-2} \text{ мг}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{мин}) = 8.3 \cdot 10^{-8} \text{ кг}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$ (см. *в* на рис. 1). Такая зависимость является типичной в случае, когда в начальный период времени (при малой толщине слоя химического соединения) общая скорость взаимодействия фаз ограничивается скоростью реакции на их границе раздела, а затем по мере утолщения слоя лимитирующей становится скорость диффузии реагирующих частиц сквозь его объем [3].

Результаты неизотермического окисления того же образца до 1600 °C при скорости нагрева 20 град/мин (рис. 2) подтверждают исключительно высокую устойчивость к окислению образца исследуемой керамики SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (суммарное значение величины  $\Delta m/S = 8.9 \text{ мг/см}^2$ ).



Рис. 1. Кинетические зависимости, полученные при изотермическом окислении на воздухе керамики системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> при 1350 °C: *a* — общий вид кривой окисления; *б* — начальная линейная скорость окисления образца; *в* — конечная параболическая зависимость скорости окисления образца

При этом данные TG- и DTA-анализа (см. рис. 2) однозначно свидетельствуют о двух различных механизмах процесса: при температуре от 500 до 900 °C один механизм процесса окисления и максимальная скорость реакции окисления при 760 °C (первый пик DTA на соответствующей кривой); при температуре от 900 до 1600 °C с другой максимальной скоростью реакции окисления при 1500 °C (второй пик DTA).

С помощью рентгеноспектрального и петрографического анализов окалины на образцах, окисленных в изотермических условиях при 760 и 1500 °C, установлено, что окисление здесь осуществляется по реакциям (1) с образованием  $\alpha$ -кристобалита (3); в результате последней образуется силикат алюминия. При этом поверхностная пленка на окисленном до 1500 °C образце состоит из четырех фаз: оксидов  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> и силиката алюминия Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (структура силлиманита ромбической сингонии). Распределение элементов O, Si, Al и Zr в образующейся оксидной пленке показано на рис. 3.

В результате высокотемпературного окисления на поверхности образцов керамики системы  $SiC-Al_2O_3-ZrO_2$  формируется композиционный материал на основе силиката алюминия  $Al_2SiO_5$ , образующийся по реакциям (1) и (3). Кроме  $Al_2SiO_5$ , в окалине в меньшем количестве присутствуют оксиды  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>. Такой композиционный мате-



Рис. 2. TG- (1) и DTA-кривые (2) неизотермического (до 1600  $^\circ \rm C)$ окисления на воздухе керамики системы SiC–Al\_2O\_3–ZrO\_2



Рис. 3. Распределение элементов в оксидной пленке, образующейся при окислении керамики системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>: *a* - Si, O; *b* - Al, O; *b* - Zr, O

риал имеет характерную самоармированную структуру. Структуры подобного типа обладают повышенным уровнем физико-механических свойств. В частности, образующиеся при высокотемпературной коррозии оксидные и силикатные фазы выполняют роль барьера,



Рис. 4. Дифрактограмма окисленной при 1600 °С поверхности образца системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

препятствующего диффузии кислорода в глубь образца. Следовательно, образование на поверхности окисленного композита защитного слоя силиката алюминия обеспечивает его высокую устойчивость к высокотемпературной коррозии.

Наружный защитный слой окалины толщиной ~180 мкм (без пор и трещин) имеет самоармированную тонкодисперсную дискретную структуру, характерную как для муллитов, так и для оксида алюминия. Именно такая структура образуется при нагреве на воздухе композита SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> до 1500 °C в результате диффузии реагентов из объема материала к поверхности с образованием силиката алюминия по реакциям (1) и (3). Это согласуется с данными РФА и MPCA.

Характер распределения элементов (Al, Si, Zr, O) в поперечном сечении окисленного образца (см. рис. 3) подтверждает формирование многослойной структуры окалины с тремя характерными слоями, отличающимися составом. Наружный слой толщиной ~180 мкм характеризуется повышенным содержанием Al и наименьшим — Zr, по сравнению с нижележащими слоями. При этом совпадение концентрационных пиков Al, O и Si указывает на наличие в слое фазы силиката алюминия, что подтверждается РФА поверхности (рис. 4).

Таким образом, при высокотемпературном окислении композиционной керамики системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> в среде воздуха при температуре до 1600 °C образуется трехслойная окалина без трещин с изменяющимися по глубине составом и структурой.

Наружный защитный слой окалины толщиной ~180 мкм, состоящий из силиката алюминия Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и имеющий тонкодисперсную дискретную волокнистую структуру, обладает высокой коррозионной стойкостью и способствует повышению уровня служебных характеристик исследованной керамики.

- Panasyuk A. D., Neshpor I. P., Umansky A. P. The influence of phases on the structure formation and properties of SiC-based ceramics // High Temp. and Mater. Sci. - 1995. - 34. - P. 1-6.
- 2. Шишковский И. В., Щербаков В. И., Петров А. Л. Лазерный синтез огнеупорной керамики из порошков Аl и ZrO 2 // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 3. С. 45–48.

3. Dybkov V.I. Reaction diffusion and solid state chemical kinetics. – Zürich: Trans. Tech. Publ., 2010. – 334 p.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 31.05.2012

## А. Д. Панасюк, І. О. Подчерняєва, О. П. Уманський, В. І. Дибков, В. П. Коновал, В. О. Лавренко

## Кінетичні особливості ізотермічного і неізотермічного високотемпературного окиснення композита системи SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

За допомогою методів термогравіметрії, диференціального термічного аналізу, а також рентгенофазового, петрографічного та рентгеноспектрального аналізів досліджено неізотермічне високотемпературне окиснення на повітрі (до 1600 °C) кераміки системи  $SiC-Al_2O_3-ZrO_2$ . При ізотермічному окисненні (1350 °C) виділено кінетичні температурні ділянки лінійного та параболічного окиснення. При температурах 1000–1500 °C встановлено утворення силікату алюмінію  $Al_2SiO_5$  у верхньому шарі окалини.

## A. D. Panasyuk, I. A. Podchernyaeva, A. P. Umanskyi, V. I. Dybkov, V. P. Konoval, V. A. Lavrenko

## Kinetic peculiarities of isothermal and non-isothermal high-temperature oxidation of $SiC-Al_2O_3-ZrO_2$ composite

With the use of thermogravimetry, TG, DTA, XRD petrographic, and EPMA methods, the nonisothermal high-temperature oxidation in air (up to 1600 °C) of SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics has been studied. At 1350 °C, the linear and parabolic sections of oxidation kinetics have been observed. At 1000-1500 °C, it has been established that, in the upper scale layer, the formation of Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> aluminum silicate occurs.





### НАУКИ ПРО ЗЕМЛЮ

УДК 550.34 (C) **2012** 

Член-кореспондент НАН України В.А. Даниленко, С.В. Микуляк

# Особливості поширення нелінійних хвиль у сипкому середовищі

Методом дискретних елементів проведено моделювання двовимірних процесів поширення нелінійних хвиль у шарі сипкого (гранульованого) середовища, яке знаходиться в полі сили тяжіння. Встановлено, що в шарі структурованого середовища можуть утворюватися періодичні хвильові структури, параметри яких залежать від розмірів елементів структури та від висоти шару.

Процес поширення хвиль навантаження у природному сипкому середовищі є складним зважаючи на його структурованість, неоднорідність, нерівноважність, анізотропію, нелінійний та дисипативний характер взаємодії структурних елементів, наявність ланцюжків сили, вздовж яких переносяться збурення малої амплітуди, переупаковку елементів у процесі навантаження тощо [1–5]. Така складна поведінка може привести до того, що середовище буде в незвичний спосіб реагувати на зовнішні збурення, формуючи, наприклад, періодичні сигнали певної характерної частоти, як це спостерігалося в експериментах із зануренням загостреного стрижня в сухий пісок [6], коли у згенерованій ним хвилі мав місце процес виокремлення періодичного коливання з частотою  $\approx 3$  кГц (рис. 1).

Континуальними моделями, що існують на сьогодні, неможливо адекватно описати динаміку гранульованого середовища, тому для моделювання різних динамічних процесів, у тому числі й хвильових, широкого застосування набув метод дискретних елементів, в якому моделюється динаміка кожного елемента [7]. Система рівнянь, що описує динаміку дискретних елементів, включаючи їх обертання, розв'язується чисельно. Можливості сучасних



Рис. 1. Спектр сигналу при зануренні загостреного стрижня в пісок, за [6]



Рис. 2. Масив сферичних дискретних елементів

персональних комп'ютерів такі, що дають змогу обрахувати рух десятків або навіть сотень тисяч дискретних елементів.

У даному повідомленні за допомогою методу дискретних елементів моделюється двовимірний процес поширення нелінійної хвилі в шарі сипкого (гранульованого) середовища, яке знаходиться в полі сили тяжіння. Масив дискретних елементів, що утворює сипке середовище, складається з 14000 елементів сферичної форми з гауссівським розподілом за розміром з невеликою дисперсією. Середній розмір елементів  $r_0 = 0,4$  мм. На рис. 1 наведено фрагмент шару гранульованого середовища, що знаходиться поблизу поршня, яким генерується хвиля, внаслідок прикладеної сили в напрямі x:

$$F = F_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{t_0}\right) \qquad \text{при} \qquad t \leqslant t_0,$$

$$F = 0 \qquad \text{при} \qquad t > t_0 \qquad (1)$$

Систему звичайних диференційних рівнянь, яка описує поступальний та обертальний рух елементів, розв'язували за допомогою алгоритму Верлета (velocity Verlet algorithm) [8]. Взаємодію між дискретними елементами описували моделлю Герца для пружних тіл з урахуванням кулонівського тертя. Детально систему разом з алгоритмом числового розрахунку наведено в статтях [9, 10]. Усереднені швидкості обчислювали в шести областях завтовшки  $5r_0$ . Одну з цих областей у вигляді вертикальної лінії демонструє рис. 2. При розрахунках брали такі значення констант:  $F_0 = 40$  H,  $t_0 = 100$  мкс.

Результати розрахунків залежності усередненої швидкості від часу для шести відстаней від початку координат показують, що хвиля, згенерована імпульсним навантаженням (1), у процесі її поширення дуже швидко згасає і згодом трансформується в періодичну хвилю. Залежність для третьої області від початку координат, де чітко видно близькі до періодичних коливання, ілюструє рис. 3, а. Спектральний аналіз залежності усереднених швидкостей від часу підтверджує наявність характерної частоти у їх спектрах:  $\nu_s \approx 6400$  Гц (див. 6на рис. 3). Аналіз поля швидкостей свідчить про те, що в шарі гранульованого середовища формуються періодичні структури (рис. 4). За умовами розрахунків, значення коефіцієнта тертя між структурними елементами вибирали при  $C_f = 0,2$ ; розрахунки значень коефіцієнта тертя при  $C_f = 0,1$  й  $C_f = 0,5$  також підтверджують існування цих хвильових структур. У випадку відсутності сили тертя, тобто при  $C_f = 0$ , такі хвилі зникають. Щодо залежності домінантної частоти від коефіцієнта тертя, то вона практично відсутня, тільки зі збільшенням коефіцієнта в'язкості періодична хвиля стає більш чіткою. Отже, хвильові структури утворюються лише за наявності в середовищі сили тертя, що спричиноє обертальний рух елементів та дисипацію енергії.

Для того щоб дослідити вплив розміру гранул на властивості хвильових структур, було проведено розрахунки поширення хвиль у шарі, утвореному масивом з вдвічі меншими за







Рис. 4. Поле швидкостей в області 28 с<br/>м $\leqslant x \leqslant 32$  см у момент часу t=1,0мс

розмірами гранулами (середній розмір елементів  $r_0 = 0,2$  мм). При цьому кількість елементів зросла до 64000 за умов, що висота шару залишилась тією ж самою. Як показують розрахунки, в такому масиві також утворюються періодичні структури і також лише за наявності сили тертя між його елементами. Виділена у цьому випадку  $\nu_s$  становить ~8600 Гц. Ця частота вища, ніж у випадку масиву з більшими елементами.

Ще один параметр, який був предметом дослідження стосовно його впливу на хвильові структури, — висота шару. Було проведено розрахунки хвильового процесу в гранульованому шарі з вдвічі більшою висотою. Такий масив утворений з 28 000 елементів із середнім розміром  $r_0 = 0.4$  мм. Як показали розрахунки, характерна частота періодичних коливань у цьому випадку майже у 1,5 раза нижча ( $\nu_s \approx 4100$  Гц). Отже, збільшення висоти вдвічі призводить до збільшення розмірів структур лише у півтора раза. За даними розрахунків хвильового процесу в шарі гранульованого середовища за відсутності сили тяжіння доведено, що такі хвильові структури не утворюються.

Таким чином, в результаті комп'ютерного моделювання встановлено, що в процесі поширення нелінійної хвилі у шарі структурованого середовища можуть утворюватися хвильові структури, параметри яких залежать від розміру елементів структури та від висоти шару.

- 1. Liu C.-H., Nagel S. R. Sound in sand // Phys. Rev. Lett. 1992. 68. P. 2301-2304.
- Liu C.-H., Nagel S. R. Sound in granular material: Disorder and nonlinearity // Phys. Rev. B. 1993. 48. – P. 15646–15650.
- Jia X., Caroly C., Velichky B. Ultrasonic propagation in externally stressed granular media // Phys. Rev. E. - 1999. - 60. - P. 1863-1866.

- Somfai E., Roux J.-N., Snoeijer J. H. et al. Elastic wave propagation in confined granular systems // Ibid. 2005. – 72. – 021301, 15 p.
- 5. Owens E. T., Daniels K. E. Sound propagation and force chains in granular matherials // Europhys. Lett. 2011. 94. 54005, 6 p.
- 6. Вильчинская Н.А., Николаевский В. Н. Акустическая эмиссия и спектр сейсмических сигналов // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1984. № 5. С. 91–100.
- 7. Pöschel T., Schwager T. Computational Granular Mechanics. Berlin: Springer, 2005. 322 p.
- Swope W. C., Andersen H. C., Berens P. H., Wilson K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters // J. Chem. Phys. - 1982. - 76, No 1. - P. 637-649.
- 9. Микуляк С. В. Моделирование процессов динамического деформирования дискретной среды под воздействием импульсной нагрузки // Физ. мезомех. 2007. **10**, № 6. С. 69–74.
- 10. Даниленко В. А., Микуляк С. В. Комп'ютерне моделювання процесів динамічного деформування структурованого геофізичного середовища // Доп. НАН України. 2008. № 2. С. 123–129.

Відділення геодинаміки вибуху Інституту геофізики ім. С. І. Субботіна НАН України, Київ Надійшло до редакції 27.06.2012

Член-корреспондент НАН Украины В.А. Даниленко, С.В. Микуляк

### Особенности распространения нелинейных волн в сыпучей среде

Методом дискретных элементов проведено моделирование двухмерных процессов распространения нелинейных волн в слое сыпучей (гранулированной) среды, находящейся в поле силы тяжести. Установлено, что в слое структурированной среды могут образовываться периодические волновые структуры, параметры которых зависят от размеров элементов структуры и от высоты слоя.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. A. Danylenko, S. V. Mykulyak

## Characteristic features of the nonlinear wave propagation in a granular medium

The computer simulation of the two-dimensional processes of nonlinear wave propagation in the layer of a granular medium under the gravitation field is carried out, by using the discrete element method. We have found that periodic wave structures can be formed in the layer of a structured medium. Their parameters depend on the size of elements and on the height of the layer.

УДК 551.588.7 © 2012

## Член-корреспондент НАН Украины А.Б. Полонский, Д.В. Башарин Скорость роста глобальной приземной температуры воздуха, рассчитанная по данным ре-анализа за 1871–2008 гг.

Рассчитаны и проанализированы глобальные линейные тренды в поле приземной температуры воздуха (ПТВ) по данным ре-анализа Национального центра прогнозов США за 1871–2008 гг. На большей части земного шара их типичные значения фиксируются в пределах от 0 до 1 °C/100 лет либо являются незначимыми. Максимальные положительные величины линейных трендов температуры приходятся на высокие широты. В зимние месяцы Северного полушария они достигают 5 °C/100 лет на северо-востоке Канады и на юге Южной Америки. В летние месяцы Северного полушария максимальные тренды ПТВ (до 6 °C/100 лет) отмечаются в районе Антарктического полуострова и в области, протянувшейся от крайнего северо-востока Евразии через северную часть Северной Америки и до Гренландии. Значимые отрицательные величины линейных трендов в поле ПТВ отсутствуют. Таким образом, подтверждается наличие значимого глобального потепления приземного слоя тропосферы столетнего маситаба. Вместе с тем на большей части Европейского региона не наблюдается значимых трендов ПТВ. Здесь преобладает межгодовая–десятилетняя изменчивость ПТВ естественного происхождения.

В последние два десятилетия для исследования глобальных климатических изменений широко используются данные ре-анализа как результат усвоения различных видов наблюдений, накопленных в международных центрах данных, глобальными моделями динамики атмосферы. Первое усвоение такого типа было выполнено в Национальном центре прогнозов США (NCEP), где использовались как контактные данные (начиная с 1948 г.), так и спутниковые данные наблюдений (с 1979 г.) [1]. К настоящему времени выполнено еще несколько расчетов, использующих практически ту же историческую базу данных, что и в NCEP, но отличающихся пространственным разрешением атмосферных моделей, параметризацией подсеточных процессов, алгоритмом усвоения данных, особенностями численных методов решения системы дифференциальных уравнений. Среди них можно отметить данные ре-анализа Европейского центра среднесрочных прогнозов погоды (ECMWF) [2] и Японского метеорологического сообщества (JRA) [3].

Использование упомянутых данных ре-анализа для надежной оценки глобальных трендов метеорологических характеристик затруднено, что связано с пространственно-временной неоднородностью наблюдательной системы и ее принципиальным качественным развитием в последние 30 лет. Действительно, спутниковые методы наблюдений, активно развиваемые с конца 70-х годов XX ст., привели к тому, что результаты усвоения за последнюю треть 20 и начало 21 века несравнимы с данными ре-анализа за предыдущий период [4]. Именно поэтому недавно в США был выполнен еще один ре-анализ за период с 1871 по 2008 гг. (так называемой 20th *Century Reanalysis*, далее — 20CR), описанный в статье [5] и доступный для открытого использования [6]. Важной его особенностью является то, что в нем усваиваются только срочные данные о приземном давлении, поступающие с сети гидрометеорологических станций, на которых проводятся наблюдения на протяжении длительного периода времени на основе практически неизменных методических принципов.

В качестве граничных условий над акваторией Мирового океана для 20CR используется британский массив данных центра Хэдли (так называемый HadISST), содержащий архивные результаты наблюдений о среднемесячной поверхностной температуре воды и концентрации морского льда [7]. При этом в атмосферной модели с пространственным разрешением  $2 \times 2^{\circ}$ , применяемой для ре-анализа, усваиваются: информация об изменении концентрации углекислого газа в атмосфере, имеющиеся данные об изменяющемся радиационном форсировании за счет небольших изменений солнечной постоянной и вулканических извержений, а также информация о процессах, протекающих в почве [5, 8].

Длительность периода усвоения данных наблюдений (138 лет) позволяет рассчитать и проанализировать глобальные линейные тренды приземной температуры воздуха (ПТВ), характеризующие скорость глобального потепления приземного слоя тропосферы столетнего масштаба, что и является основной целью настоящего сообщения.

Первичный анализ качества данных 20CR был выполнен в работе [5], где, в частности, отмечалась хорошая воспроизводимость циркуляции внетропических широт по результатам расчетов. Что касается поля ПТВ, то была зафиксирована значительная разница среднегодовой температуры по данным 20CR и других ре-анализов вблизи обоих полюсов, которая достигала 6–7 °C за 1979–2001 гг. [5]. Вероятно, такая разница была обусловлена практическим отсутствием контактных наблюдений в этих районах на протяжении большей части периода усвоения данных 20CR. В других же ре-анализах усваиваются также и спутниковые данные, поэтому наблюдается существенное различие временного хода температуры в высоких широтах по результатам разных расчетов, особенно выраженное в последние 30 лет. Вот почему в данной работе анализ глобального поля ПТВ был ограничен широтами 70° с. ш. и 70° ю. ш.

Несоответствие линейных трендов ПТВ, рассчитанных по результатам прямых наблюдений в Европе в 1979–2008 гг. и по данным 20СR, достигающее 0,2–0,4 °С за 10 лет, выявлено в публикации [9]. В этой связи в [5] отмечалось о необходимости дальнейшей работы по сравнению массива данных 20СR с другими данными. Поэтому дополнительно нами проведено сравнение статистических характеристик (средних величин, линейных трендов и коэффициентов корреляции), рассчитанных по данным 20СR и по результатам долговременных метеорологических наблюдений за ПТВ для нескольких точек Европейского региона (табл. 1). Эти точки выбирались, исходя из следующих соображений. Во-первых, в окрестности выбранных гидрометеорологических станций отсутствуют выраженные орографические неоднородности, которые могли бы приводить к локальным особенностям ПТВ, плохо воспроизводимых в рамках проведенного ре-анализа из-за его достаточно грубого пространственного разрешения. Во-вторых, на отобранных станциях выполнялись достаточно длительные наблюдения за ПТВ, что позволило надежно оценить линейные тренды столетнего масштаба.

Сравнительный анализ показал, что статистические характеристики, полученные по данным 20CR и результатам наблюдений за ПТВ на выбранных станциях, мало отличаются друг от друга (см. табл. 1). Эти различия могут быть связаны с некоторой удаленностью узлов регулярной сетки в ре-анализе 20CR от местоположения метеостанций. Кроме того, на береговых станциях (таких, как Одесса) низкое пространственное разрешение ре-анализа все же оказывает некоторое влияние на результаты расчетов из-за наличия значительных различий в свойствах подстилающей поверхности на суше и на море. Однако в целом можно сделать вывод о достаточно хорошей воспроизводимости проанализированных статистических характеристик ПТВ по данным 20CR (по крайней мере, для большей части



Рис. 1. Глобальные линейные тренды приземной температуры воздуха (°С/100 лет) в январе за 1871–2008 гг.

Здесь и на рис. 2: затемненные области, покрытые точками, — значимые величины (как минимум на 95%-м уровне значимости)



Рис. 2. Глобальные линейные тренды приземной температуры воздуха (°C/100 лет) в июле за 1871–2008 гг.

Восточно-Европейского региона), что (как и результаты работы [9]) позволяет обоснованно надеяться, что качество ре-анализа приемлемо для оценки глобальных линейных трендов ПТВ (за исключением некоторых регионов).

**Глобальные линейные тренды ПТВ.** Распределение глобальных линейных трендов температуры для января и июля (рис. 1, 2) принципиально подтверждает результаты отчета Межправительственной группы экспертов по изменению климата [10], в котором отмечено, что потепление протекает значительно более быстрыми темпами в высоких широтах как в зимнее, так и в летнее время.

Во все зимние месяцы Северного полушария преобладающими на земном шаре являются значимые положительные линейные тренды ПТВ. Их типичная величина изменяется от 0 до 1 °C/100 лет (см. рис. 1). На крайнем северо-востоке Канады и на юге Южной Америки наблюдаются максимальные положительные тренды температуры, достигающие 5 °C/100 лет. В северной части Азии отмечается общирная область, в которой тренды достигают значительной величины (до 4 °C/100 лет). В то же время имеются общирные области с отрицательными (до -2 °C/100 лет) и небольшими положительными трендами температуры, которые являются незначимыми. Они приурочены к центральной части Тихого океана (40° с. ш. — 40° ю. ш.), Северной Африке, центральной части Южной Америки (0–20° ю. ш.) и области, протянувшейся от центральных районов Северной Америки и северной части Северной Атлантики до Европейского региона, включая большую часть территории Украины.

В летние месяцы Северного полушария, так же, как и зимой, на большей части земного шара превалируют положительные тренды ПТВ, величина которых изменяется от 0 до 1 °C/100 лет (см. рис. 2). Область с положительными трендами (до 6 °C/100 лет) протянулась от крайней северо-восточной части Евразии через северную часть Северной Америки и до Гренландии. Отмечается еще одна область в районе Антарктического полуострова, где величина максимальных положительных трендов температуры достигает 6 °C/100 лет. Это совпадает с результатами, полученными по данным регулярных гидрометеорологических

Метеостанция	Статистический	Сравнительная характеристика по данным			
и период наолюдения	параметр	наблюдений	20CR		
Полтава (1900–2001 гг.)	Средняя ПТВ, °С	-6,33	-6,40		
	Тренд ПТВ, °С/год	0,012	0,011		
	Коэффициент корреляции	0,91			
Одесса (1900–2001 гг.)	Средняя ПТВ, °С	-0,78	-1,90		
	$T$ ренд $\Pi TB$ , $^{\circ}C/год$	0,004	0,014		
	Коэффициент корреляции	0,90			
Вильнюс (1871–2008 гг.)	Средняя ПТВ, °С	-6,0	-5,2		
	Тренд ПТВ, $^{\circ}C/год$	0,013	0,011		
	Коэффициент корреляции	0,96			
Варшава (1871–1998 гг.)	$C$ редняя ПТВ, $^{\circ}C$	-2,9	$-2,\!68$		
	Тренд ПТВ, $^{\circ}C/$ год	0,008	0,003		
	Коэффициент корреляции	0,95			
Киев (1900–2000 гг.)	$C$ редняя ПТВ, $^{\circ}C$	-5,4	-5,3		
	Тренд ПТВ, $^{\circ}C/год$	0,015	0,012		
	Коэффициент корреляции	0,96			

*Таблица 1.* Сравнение температуры воздуха по данным 20CR и результатам наблюдений на метеостанциях для января месяца

ISSN 1025-6415	Доповіді	Національної	академії	наук .	України,	2012,	№ 12
----------------	----------	--------------	----------	--------	----------	-------	------



Рис. 3. Временные ряды приземной температуры воздуха в точках  $46^{\circ}$  с. ш.,  $30^{\circ}$  в. д. (тонкая линия) и  $50^{\circ}$  с. ш.,  $30^{\circ}$  в. д. (полужирная линия), осредненные за январь-февраль, и их линейные тренды за 1871–2008 гг.

 $1-46^\circ$  с. ш.,  $30^\circ$  в. д.;  $2-50^\circ$  с. ш.,  $30^\circ$  в. д.; линейные тренды:  $3-50^\circ$  с. ш.,  $30^\circ$  в. д.;  $4-46^\circ$  с. ш.,  $30^\circ$  в. д.

наблюдений [9]. Так же, как и в зимние месяцы, имеются обширные области с незначимыми трендами ПТВ. К ним относится большая часть Евразии, Южной Америки, Северной Африки и центральная часть Северной Америки.

Таким образом, глобальное потепление не является повсеместным. Оно наиболее выражено в высоких широтах, где величина линейных трендов ПТВ достигает 6 °C/100 лет. На остальной части земного шара их типичные величины составляют менее 1 °C/100 лет, либо тренды являются незначимыми. Эти результаты в целом согласуются с данными Межправительственной группы экспертов по изменению климата. Однако отмечаются и некоторые различия. В частности, анализ более длительного периода времени (с 1871 по 2008 гг.) показывает отсутствие области со значимыми положительными трендами ПТВ над Гренландией, Северной Атлантикой, Европой, Средним Востоком и Центральной Азией. В отчете же IPCC отмечается наличие положительных трендов ПТВ в этих регионах, достигающих 0,45–0,75 °C/10 лет.

Важно обратить внимание, что над большей частью Европейского региона не наблюдается значимых трендов ПТВ. Здесь преобладает межгодовая — десятилетняя изменчивость температуры, которая визуально достаточно хорошо видна на временном ходе ПТВ в большинстве узлов расчетной сетки, расположенных на Европейском континенте. Для примера на рис. 3 приведен соответствующий временной ход температуры в двух точках, приуроченных к меридиану 30° в. д., пересекающему Восточную Европу. Отмеченное преобладание межгодовой — десятилетней изменчивости температуры в этом регионе подтверждает результаты, опубликованные в многочисленных работах (например, в [11–13]), и свидетельствует о важности изучения естественной климатической изменчивости.

Авторы выражают благодарность Г. Станкинавичусу за предоставленные среднемесячные данные о температуре воздуха на метеостанции Вильнюса.

 Kalnay, E., Kanamitsu M., Kistler R. et al. The NMC/NCAR 40-Year Reanalysis Project // Bull. Amer. Meteor. Soc. – 1996. – 77. – P. 437–471.

- Uppala S. M., Kallberg P. W., Simmons A. J. et al. The ERA-40 re-analysis // Q. J. R. Meteor. Soc. 2005. – 131. – P. 2961–3012.
- Onogi K., Tsutsui J., Koide H. et al. The JRA-25 reanalysis // J. Meteor. Soc. Japan. 2007. 85. P. 369–432.
- Bengtsson L., Arkin P., Berrisford P. et al. The need for a dynamical climate reanalysis // Bull. Am. Meteor. Soc. - 2007. - 88. - P. 495-501.
- Compo G. P., Whitaker J. S., Sardeshmukh P. D. et al. The twentieth century reanalysis project // Quarterly J. Roy. Meteor. Soc. 2011. 137. P. 1-28.
- 6. http://www.esrl.noaa.gov/psd/.
- Rayner N. A., Parker D. E., Horton E. B. et al. Global analyses of sea surface temperature, sea ice, and night marine air temperature since the late nineteenth century // J. Geophys. Res. - 2003. - 108. -P. 4407-4426.
- Ek M. B., Mitchell K. E., Lin Y. et al. Implementation of the Noah land-use model advances in the NCEP operational mesoscale model // Ibid. – 2003. – 108. – P. 8851–8867.
- Parker D. E. Recent land surface air temperature trends assessed using the 20th Century Reanalysis // Ibid. – 2011. – 116. – D20125, 6 p.
- 10. http://www.ipcc.ch/publications and data/ar4/wg1/ru/tssts-3-1-1.html, IPCC 2007.
- 11. Полонский А.Б. Роль океана в изменениях климата. Киев: Наук. думка, 2008. 184 с.
- Alvarez-Garcia F., Ortiz-Bevia M., Cabos-Narvaez W. On the structure and teleconnections of north atlantic decadal variability // J. Climate. - 2011. - 24. - P. 2209-2223.
- 13. Полонский А.Б., Башарин Д.В. О влиянии североатлантического и южного колебаний на изменчивость температуры воздуха в Средиземноморско-Европейском регионе // Изв. РАН. Физ. атм. и океана. 2002. **38**, № 1. С. 135–145.

Морской гидрофизический институт НАН Украины, Севастополь Поступило в редакцию 23.05.2012

Член-кореспондент НАН України О.Б. Полонський, Д.В. Башарін

## Швидкість зростання глобальної приземної температури повітря, що розрахована за даними ре-аналізу за 1871–2008 рр.

Розраховано і проаналізовано глобальні лінійні тренди в полі приземної температури повітря (ПТП) за даними ре-аналізу Національного центру прогнозів США за 1871–2008 рр.. На більшій частині земної кулі їх типові значення фіксуються в межах від 0 до 1 °C/100 років або є незначущими. Максимальні додатні величини лінійних трендів температури припадають на високі широти. Взимку в Північній півкулі вони досягають 5 °C/100 років на північному сході Канади та на півдні Південної Америки. Влітку в Північній півкулі максимальні тренди (6 °C/100 років) відзначаються в районі Антарктичного півострова та в області, що простяглася від крайнього північного сходу Євразії через північну частину Північної Америки і до Гренландії. Значущі від'ємні величини лінійних трендів у полі приземної температури відсутні. Таким чином, підтверджується наявність значного глобального потепління приземного шару тропосфери столітнього масштабу. Разом з тим на більшій частині Європейського регіону значних трендів ПТП не спостерігається. Тут переважає міжрічна-десятирічна мінливість ПТП природного походження.

Corresponding Member of NAS of Ukraine A. B. Polonsky, D. V. Basharin

## Global warming rate of the surface air temperature using reanalysis data for 1871–2008

The global linear trends in the surface air temperature (SAT) from the re-analysis of the National Centers for Environmental Prediction of forecasts the U.S.A. for 1871–2008 (NCEP) have been calculated and analyzed. In the most part of the globe, their typical values are in the range from zero to 1 °C/100 year or are insignificant. The maximum positive values of linear temperature trends occur in high latitudes. In the boreal winter, they reach 5 °C/100 years in the northeastern Canada and in the southern South America. In the boreal summer the maximum trends (6 °C/100 years) are observed in the Antarctic Peninsula and in the region extending from the north-eastern Eurasia through the northern part of North America and up to Greenland. Significant negative trends in SAT have not been found. This confirms the presence of a significant global warming of the surface layer of the troposphere on the centennial scale. However, there are no significant SAT trends in Europe. Here, the interannual-decadal variability of SAT of the natural origin dominates. УДК (552.57:551.435.12):551.735](477.83)+(477.82) © 2012

### В.Ф. Шульга

# Выделение дельтового типа торфонакопления во Львовско-Волынском бассейне

(Представлено академиком НАН Украины П. Ф. Гожиком)

Приведены особенности образования угольных пластов глубоких горизонтов Львовско-Волынского бассейна. Впервые выделен дельтовый тип торфонакопления. Описываются состав, строение, условия накопления отложений субаэральной части дельты. Характеризуются особенности формирования палеоторфяников в дельтовой обстановке и отмечается значительное влияние на этот процесс речных русел, протоков и разветвлений. Наиболее благоприятные для торфонакопления условия существовали в центральной части торфяных массивов, удаленных от речных русел.

Из нескольких классификаций, определяющих в угольной геологии типы торфонакопления [1, 2], наиболее популярной является типизация П.П. Тимофеева [3]. С учетом характера болотных ландшафтов им были выделены дельтово-побережный, дельтовый, долинно-речной и озерный типы торфонакопления. До настоящего времени исследователи Львовско-Волынского бассейна (ЛВБ) отмечали присутствие в нем лишь одного типа торфонакопления — побережного. Приведенные в научных публикациях [4, 5] новые данные свидетельствуют о необходимости изменения существующих представлений на указанную проблему. Возможность выделения в ЛВБ нового (дельтового) типа торфонакопления была установлена при палеопотамическом анализе угольного пласта v<sub>6</sub> [6] иваничской свиты серпуховского яруса нижнего карбона. Пласт v<sub>6</sub> располагается в толще терригенных пород мощностью 30-65 м между известняками V<sub>6</sub> и N<sub>1</sub> (рис. 1). Он имеет весьма широкое площадное распространение и является основным рабочим пластом нижней угленосной подформации, залегая в 200–250 м ниже разрабатываемых в бассейне пластов угля [7]. Пласт  $v_6$ отличается значительной изменчивостью мощности, строения, выдержанности на площади. Наиболее сложное строение и повышенную мощность он имеет на юге Червоноградского района (Межреченское месторождение). В юго-западной части бассейна в пласте широко развиты бифуркации, а также синторфяные и раннеэпиторфяные замещения и размывы.

В работе была использована комплексная методика исследования [8]. В сборе и подготовке к обработке первичного фактического материала принимали участие М. Н. Матрофайло, И. Е. Костик, Н. Д. Король. Морфологические построения, а также компьютерная обработка графики выполнены М. Н. Матрофайло.

В разрезе между известняками  $V_1-N_1$  выделяются три литоцикла первого порядка с угольными пластами  $v_6$ ,  $v_6^1$  и  $v_6^2$  (рис. 1). Примечательной особенностью нижнего литоцикла, вмещающего пласт  $v_6$ , является широкое развитие в его нижней (регрессивной) части мощной (до 30 м и более) алевритопесчаной толщи (см. рис. 1, 2). Данные отложения распространены в пределах широкой (20–30 км) полосы, протягивающейся в юго-западном направлении через всю территорию бассейна. Они залегают в форме извилистых полос, простирание которых в южной части бассейна изменяется западнее г. Великие Мосты с юго-западного на меридиональное и даже на северо-западное. В этом же направлении в литоцикле  $V_6-v_6$  отмечается увеличение содержания алевритопесчаных отложений.



Рис. 1. Фациальный профиль угленосных отложений в интервале между известняками  $V_6$  и  $N_1$  (литоцикл второго порядка  $V_6$ – $N_1$ ):

faquue: 1— алевритопесчаных осадков субаэральной дельты; 2— глинисто-алевритовых осадков заростающих водоемов, заболоченной дельтовой равнины; 3— углистых осадков торфяных болот (угольный пласт и его индекс); 4— глинисто-углистых осадков заиливающихся торфяных болот; 5— алевритоглинистых осадков приморских озер, сильно опресненных лагун и заливов; 6— алевритоглинистых осадков лагун; 7— глинистых осадков моря; 8— карбонатных осадков моря (пласт известняка и его индекс). Местоположение профиля см. на рис. 4

Изучение внутреннего строения рассматриваемой толщи показало, что отложения I-го литоцикла залегают на нижележащих отложениях с размывом (рис. 3, a). При этом снизу вверх обычно происходит смена следующих литогенетических типов: 1) песчаник крупнозернистый, иногда гравелистый, обычно массивный с крупными, обугленными фрагментами растений плохой сохранности (см. a, b на рис. 3); 2) песчаник, алевролит с косой однонаправленной слоистостью (см. b на рис. 3); 3) песчаник, алевролит с окатышами аргилита, алевролита; 4) алевролит, песчаник с прерывистой горизонтально-волнистой слоистостью. В верхней части рассматриваемого комплекса пород часто распространено сочетание двух литогенетических типов (снизу вверх): алевролит, песчаник с косой, косоволнистой однона-

106



Рис. 2. Распространение алевритопесчаных отложений аккумулятивных тел основных водотоков и направления течений в период формирования регрессивной части литоцикла  $V_6-v_6$ :

1 — изолинии процентного содержания алевритопесчаных отложений аккумулятивных форм; содержание песчаников и алевролитов, %: 2 — 20–40, 3 — более 40; 4 — направление течений основных водотоков; гидрографические системы: 5 — Горохово-Ровенская, 6 — Дубненская

правленной, мелкой косой сходящейся слоистостью (см. *г* на рис. 3) и алевролит с мелкой волнистой, горизонтально-волнистой мульдовидной слоистостью. Охарактеризованные литогенетические типы образуют парагенетические сочетания, которые повторяются в разрезе алевритопесчаной толщи, обусловливая ярусное строение. Выделяется до четырех ярусов мощностью 5–12 м. Для всех ярусов характерно утонение обломочного материала вверх по разрезу. Выделенные ярусы являются результатом боковой миграции речных русел по долине [9–11, 14].

Состав, строение (генетические особенности), морфология алевритопесчаной толщи интервала V<sub>6</sub>–N<sub>1</sub> весьма сходны с хорошо изученными отложениями устьев рек и субаэральных дельт [8–10, 12–15]. Общая палеогеографическая обстановка времени накопления рассматриваемых угленосных отложений определялась существованием области сноса к восто-


Рис. 3. Фотографии литогенетических типов: a — залегание с резким неровным контактом мелкогалечного конгломерата русловой стрежневой фации на алевритистом аргиллите пойм;  $\delta$  — крупнозернистый песчаник стрежневой части русла с многочисленными крупными обугленными фрагментами растений;  $\epsilon$  — крупнозернистый песчаник участков, примыкающих к стрежневой зоне русла, с косой однонаправленной слоистостью, подчеркнутой ритмической сортировкой зерен и углистым материалом;  $\epsilon$  — крупнозернистый алевролит прирусловой отмели с мелкой косой, косоволнистой слоистостью, подчеркнутой углистым материалом

ку и северо-востоку от ЛВБ (Украинский щит). На юго-западе бассейна было расположено море. Между ними находилась область обширных (периодически заливавшихся морем) низменностей (Львовский тектонический прогиб с его внешней (северо-восточной) и внутренней (юго-западной) зонами), где накапливалась угленосная формация. На территории бассейна функционировали две крупные гидрографические системы (Дубненская и Горохово-Ровенская) [6], истоки которых размещались в области Украинского щита, а их низовья — юго-западнее, в области Львовского прогиба, откуда в северо-восточном направлении происходили трансгрессии моря.

После образования известняка V<sub>6</sub> в области Украинского щита произошло поднятие, приведшее к регрессии моря и осушению местности. Из-за оживления деятельности Дубненской и южной ветви Горохово-Ровенской системы произошел интенсивный размыв ранее сформировавшихся отложений и накопление алевритопесчаной толщи. Изучение морфологии аккумулятивных тел, структурно-текстурных особенностей, генетического анализа, а также внутреннего строения алевритопесчаной толщи указывают на существование в пределах упомянутых гидрографических систем многочисленных русел, протоков, рукавов рек с юго-западной ориентировкой водотоков; пойменных, старичных водоемов, реликтовых лагун. Наблюдаемая на крайнем юго-западе бассейна северо-западная ориентировка аккумулятивных алевритопесчаных тел связана с деятельностью вдольбереговых течений — III-й тип, по [8]. Следовательно, можно сделать вывод, что в это время рассматриваемая нами территория представляла субаэральную дельту (рис. 4). Северо-западнее и юго-восточнее располагалась приморская низменность. В дальнейшем поднятие Украинского щита сменялось опусканием области седиментации, сокращением речной деятельности и уменьше-

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12



Рис. 4. Палеогеографическая карта времени формирования угольного пласта  $v_6$ : 1 — торфяные болота; 2 — площади с наиболее благоприятными условиями для торфонакопления (мощность пласта угля — более 0,6 м); 3 — участки отсутствия палеоторфяников; 4 — направление водотоков; 5 — площади наиболее интенсивного опускания местности; 6 — заболоченная приморская низменность; 7 — дельта; *палеогидрографические системы*: 8 — Горохово-Ровенская, 9 — Дубненская; 10 — граница палеогеографических областей; 11 — буровая скважина и ее номер; 12 — направление фациального профиля

нием приноса обломочного материала. Происходило зарастание, а затем и заболачивание водоемов. Возникли предпосылки формирования палеоторфяников, в которых накопилось материнское вещество угольного пласта  $v_6$ .

Процессы торфонакопления распространились на всю территорию бассейна. Однако не везде они имели одинаковый характер. В северо-западной и восточной частях бассейна основное торфонакопление происходило в обстановке заболоченной приморской низменности (побережный тип торфонакопления). Иные условия существовали в области установленной нами дельты (см. рис. 4). В период формирования пласта  $v_6$  местность представляла собой субаэральную дельтовую равнину, имеющую слабый наклон на юго-запад. Как и раньше, ее пересекали многочисленные, сильноветвящиеся речные русла, рукава и прото-

ки. Однако в результате трансгрессии моря, вызвавшей подпор вод, зарастание водоемов, водотоки отличались меньшими размерами и более ограниченным площадным распространением, ослабленной динамикой водной среды. Широко развитая в пределах субаэральной дельты речная сеть оказывала большое влияние на условия формирования пласта  $v_6$ .

Образование палеоторфяников в основном происходило на возвышенных участках, размещенных между водотоками, которые характеризовались неблагоприятными условиями для обитания растений. В их пределах были широко развиты синторфяные и раннеэпиторфяные замещения и размывы палеоторфяников. Расположение дельты вблизи моря также явилось отрицательным фактором формирования пласта  $v_6$ . В результате трансгрессии морские воды проникали в пониженные участки рельефа. Происходило образование приморских озер, засолоненных болот с высоким уровнем стояния вод, препятствующим интенсивному росту растений (см. рис. 1). Крупные торфяники значительной мощности формировались в приустьевых частях субаэральной дельты, размещенных во внутренней зоне Львовского прогиба (см. рис. 4). По сравнению с примыкающей северо-восточнее внешней зоной прогиба, она характеризовалась большей мобильностью фундамента и более интенсивным опусканием местности, что способствовало образованию торфяников повышенной мощности. Конседиментационные тектонические движения, а также частые колебания уровня и динамики грунтовых вод обусловили многочисленные расщепления пласта  $v_6$ и образования в нем породных прослоев.

На крайнем юго-западе ЛВБ в пределах устьевой части аллювиально-дельтовой равнины, расположенной вблизи моря, условия для формирования палеоторфяников становились менее благоприятными из-за ограниченных размеров, приподнятых заболачивающихся участков, повышения уровня стояния вод торфяных болот, уменьшения продолжительности времени торфонакопления.

Последующее опускание местности привело к дальнейшей трансгрессии моря, установлению лагунно-озерных обстановок и прекращению формирования угольного пласта  $v_6$  на всей территории ЛВБ (см. рис. 1).

На основании изложенного выше обоснования необходимо подчеркнуть важность первого установления дельтового типа торфонакопления в ЛВБ. Приведенные нами материалы уточняют и дополняют существующее представление о карбоновом угленакоплении на юго-западе Восточно-Европейской платформы, и, в частности, о слабо изученном дельтовом типе торфонакопления. В практическом аспекте они представляют интерес для решения практических задач, связанных с прогнозной оценкой промышленной угленосности глубоких горизонтов Львовско-Волынского бассейна.

- 1. Иванов Г.А. Угленосные формации. Ленинград: Наука, 1967. 407 с.
- 2. *Крашенинников Г. Ф.* Условия накопления угленосных формаций СССР. Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1957. 294 с.
- 3. *Тимофеев П. П.* Основные достижения и задачи угольной геологии // Литология и полезн. ископаемые. 1977. № 5. С. 19–29.
- 4. Шульга В. Ф., Лелик Б. И., Гарун В. И. Атлас литогенетических типов и условия формирования угленосных отложений Львовско-Волынского бассейна. – Киев: Наук. думка, 1992. – 176 с.
- 5. Шульга В. Ф., Здановски А., Зайцева Л. Б., Иванова А. В., Иванина А. В., Король Н. Д., Котасова А., Котас А., Костик И. Е., Лелик Б. И., Мигер Т., Маничев В. И., Матрофайло М. Н., Птак Б., Савчук В. С., Седаева Г. М. Степаненко Я. Г. Корреляция карбонових угленосных формаций Львовско-Волынского и Люблинского бассейнов. Киев: Варта, 2007. 427 с.
- 6. *Шульга В. Ф., Знаменская Т.А.* Карбоновые реки Львовско-Волынского бассейна и их связь с тектоникой // Геол. журн. 1995. № 3. С. 36–40.

- Костік І., Матрофайло М., Шульга В., Король М. Перспективи вугленосної промисловості глибоких горизонтів Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну, ч. 1: Морфологія серпуховського вугільного пласта v<sub>6</sub> та особливості його утворення // Геологія і геохімія горюч. копалин. – 2010. – № 3./4. – С. 27–44.
- 8. Эллиот Т. Дельты. Обстановки осадконакопления и фации. Т. 1. Москва: Мир, 1990. С. 144–191.
- 9. *Рейнек Г.Э., Сингх И.Б.* Обстановки терригенного осадконакопления. Москва: Недра, 1981. С. 439 с.
- 10. Шанцер Е. В. Аллювий равнинных рек умеренного пояса и его значение познания закономерностей строения и формирования аллювиальных свит. Москва; Ленинград: Изд-во АН СССР, 1951. 274 с.
- 11. Николаев Н. И. О строении поймы и аллювиальных отложений // Вопросы теоретической и прикладной геологии: Сб. науч. ст. Моск. геол.-развед. ин-та. Москва: Госгеолтехиздат, 1947. С. 45–75.
- 12. Дельты модели для изучения / Под ред. М. Бруссарда. Москва: Недра, 1979. 123 с.
- 13. *Коллинсон Дж. Д.* Аллювиальные отложения. Обстановки осадконакопления и фации. Т. 1. Москва: Мир, 1990. С. 33–71.
- 14. *Аллювиальные* отложения в угленосной толще среднего карбона Донбасса / Под ред. Ю. А. Жемчужникова. – Москва; Ленинград: Изд-во АН СССР, 1954. – 296 с.
- 15. Самойлов И.В. Устья рек. Москва: Географиз, 1952. 526 с.

Институт геологических наук НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 30.05.2012

#### В.Ф. Шульга

#### Виділення дельтового типу торфонагромадження у Львівсько-Волинському басейні

Наведено особливості утворення вугільних пластів глибоких горизонтів Львівсько-Волинського басейну. Вперше виділено дельтовий тип торфонагромадження. Описуються склад, будова, умови нагромадження відкладів субаеральної частини дельти. Характеризуються особливості формування палеоторфовищ у дельтовій обстановці та відзначається вплив на цей процес річкових русел, протоків і розгалужень. Найсприятливіші для торфонагромадження умови існували в центральній частині торфових масивів, які віддалені від річкових русел.

#### V.F. Shul'ga

## Establishment of a peat accumulation of the deltaic type in the Lviv-Volyn Basin

We have stated special features of the formation of seams in the deep horizons of the Lviv-Volyn Basin. The deltaic type of a peat accumulation is established for the first time. The composition, structure, and conditions of accumulation of deposits of the subaerial part of a delta have been described. Special features of the formation of paleopeat bogs under deltaic conditions, as well as a significant influence of the river beds, channels, and branches upon that process have been described. The most favorable conditions for peat accumulations existed in the central part of the peat massifs located distantly from river beds.



12 • 2012

ХІМІЯ

УДК 541.64:537.3

© 2012

112

В.В. Корсканов, Е.П. Мамуня, Л.В. Бардаш, А.М. Файнлейб

# Электропроводность нанокомпозитов на основе сетчатых полимеров и карбонанотрубок

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)

Исследованы концентрационные зависимости электропроводности сетчатых полимерных нанокомпозитов (СПНК) на основе эпоксидных полимеров и полицианурата, наполненных карбонанотрубками. Для всех изученных образцов установлены низкие значения порога перколяции (ПК) при содержании карбонанотрубок от 0,001 до 0,002 об. долей. Полученные абсолютные значения ПК хорошо коррелируют с результатами математического моделирования. Показано, что электрические свойства СПНК могут быть охарактеризованы в рамках одной и той же теоретической модели, несмотря на различие собственных свойств полимерных матриц.

Высокая электрическая проводимость и механическая прочность карбонанотрубок (КНТ) обусловили огромный интерес к вопросу электрической проводимости сетчатых полимерных нанокомпозитов (СПНК) на их основе [1].

В последнее время большой обзор научных публикаций по изучению электрических свойств нанокомпозитов на основе эпоксидных полимеров (ЭП) и КНТ представлен, например, в [2]. В большинстве работ обнаружен относительно низкий порог перколяции при массовом содержании КНТ  $\omega_c \approx 0,002-0,009$  (соответствует объемному содержанию  $\varphi_c \approx 0,001-0,004$ ). Показано, что величина порога перколяции главным образом определяется как свойствами самих КНТ, так и способом их распределения в полимерной матрице [3].

Целью нашей работы было изучение концентрационных зависимостей электропроводности СПНК на основе одних и тех же КНТ и сетчатых полимеров различной химической природы, т.е. представляло интерес определить, влияет ли природа полимерной сетчатой матрицы на порог перколяции нанокомпозитов.

**Объекты и методы исследования**. Объектами исследования служили две серии СПНК на основе различных эпоксидных полимеров (ЭП-1 и ЭП-2), а также серия СПНК на основе полицианурата (ПЦ). В качестве нанонаполнителя использовали многослойные КНТ производства ОАО "Спецмаш" (Украина) с удельной поверхностью 190 см<sup>2</sup>/г и плотностью 2,10 г/см<sup>3</sup>.

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

ЭП-1 и ЭП-2 были получены на основе эпоксидиановых олигомеров различной вязкости и одного и того же отвердителя путем двухступенчатой схемы отверждения при идентичных технологических условиях. Серия ЭП-1 получена на основе эпоксидианового олигомера бисфенола A (торговая марка DER 321, производитель DOW Chemical, вязкость  $\approx$ 450 мПа · с, эпоксидный эквивалентный вес  $\approx$ 182 г/экв.). Серию образцов ЭП-2 тоже получали на основе эпоксидианового олигомера (торговая марка Lapox<sup>®</sup> B-47, производитель Atul Ltd, вязкость  $\approx$ 650 мПа · с, эпоксидный эквивалентный вес  $\approx$ 195 г/экв.). Общая химическая формула эпоксидиановых олигомеров приведена на схеме 1:

$$\begin{array}{c} O \\ CH_2 - CH - CH_2 \\ - CH_2 - CH - CH_2 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_2 - CH - CH_2 - CH - CH_2 \\ - CH_2 - CH - CH_2 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_2 - CH - CH_2 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_2 - CH_2 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_2 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_2 \\ - CH_3 \\ - CH_2 \\ - CH_2 \\ - CH_3 \\ - CH_2 \\ - CH_3 \\ - CH_2 \\ - CH_2 \\ - CH_2 \\ - CH_3 \\ - CH$$

В качестве отвердителя для получения ЭП-1 и ЭП-2 был использован отвердитель Polypox H354 (производитель UPPC (Германия)), который обеспечивал достаточно быстрое гелеобразование. Композиты были приготовлены путем ультразвукового диспергирования КНТ в эпоксидиановых олигомерах при частоте 44 кГц в течении 60 мин с помощью диспергатора УЗН 22/44 с последующим добавлением сшивающего агента. Массовое содержание КНТ в ЭП-1 и ЭП-2 составляло от 0,05 до 1,50%. Формирование образцов проводили в вакууме на тефлоновой подложке при остаточном давлении 270 Па и температуре 293 К в течение 24 ч.

Дальнейшее термическое доотверждение осуществляли в вакууме при том же остаточном давлении и температуре 473 К в течение 4 ч.

Образцы ПЦ на основе олигомера дицианового эфира бисфенола A марки PRIMASET BA230 (производство швейцарской фирмы LONZA) получали при многоступенчатом синтезе реакцией полициклотримеризации по схеме 2 [4]:



Для получения СПНК на основе ПЦ 75%-й раствор олигомера дицианового эфира в метилэтилкетоне смешивали с нанотрубками (массовое содержание КНТ составляло от 0,02 до 1,20%) при воздействии ультразвука (44 кГц) в течение 45 мин. Затем полученную смесь вакуумировали (0,13 кПа) при 423 К в течение 4 ч. Образцы для измерений в виде дисков диаметром 15 ± 0,2 мм толщиной около 1 мм получали между стеклянными пластинами с антиадгезионным покрытием.

Плотность образцов при комнатной температуре измеряли методом гидростатического взвешивания в эталонном изооктане. Аддитивные значения плотности (штрихованные прямые) рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\rm add} = (1 - \omega)\rho_{\rm m} + \omega\rho_{\rm KHT},\tag{1}$$

где  $\omega$  — массовое содержание наполнителя, которое задавалось при формировании нанокомпозита;  $\rho_{\rm ff}$  — плотность полимерной матрицы;  $\rho_{\rm KHT} = 2100~{\rm kr/m}^3$  — плотность карбонанотрубок.

Объемное содержание нанонаполнителя  $\varphi$  рассчитывали по формуле:

$$\varphi = \frac{\omega \rho_{\pi}}{\omega \rho_{\pi} + (1 - \omega) \rho_{\text{KHT}}}.$$
(2)

Электропроводность измеряли на постоянном токе двухэлектродной схемой при температуре (293  $\pm$  2) К с помошью тераомметра E6-13 А. Значения электропроводности  $\sigma$  (См/см) рассчитывали из следующего соотношения:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{h}{S},\tag{3}$$

где R — электрическое сопротивление образца, Ом; h — его толщина, см; S — площадь электродов, см<sup>2</sup>.

**Результаты и их обсуждение**. Теоретически обосновано, что порог перколяции возникает при условии, когда электропроводящий компонент образует непрерывный кластер в объеме нанокомпозитов [5]. Поэтому численную оценку величины порога перколяции проводили путем математического моделирования [6].

Поскольку формирование исследованных нанокомпозитов подразумевает образование пространственной полимерной сетки [7], моделирование их морфологической структуры проводили в рамках перколяционной модели на основе трехмерной прямоугольной кубической решетки [8].

Внешний радиус КНТ (определенный с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей) составляет  $r \approx 20$  нм, а контурная длина  $-l_{\kappa} = 1-1,5$  мкм [9]. Тогда объем отдельно взятой цилиндрической трубки  $v_{\text{КНТ}} \approx \pi r^2 l_{\kappa} \approx (1,3-2,0) \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$ . Размер каждой ячейки трехмерной правильной кубической решетки, каждая грань которой равна контурной длине трубки, будет составлять  $V = (l_{\kappa}^3) \approx (1,0-3,4) \cdot 10^{-18} \text{ м}^3$ . Учитывая число граней ячейки (n = 12) и количество соседних ячеек 3 (т.е. каждая трубка одновременно должна принадлежать четырем соседним элементарным ячейкам), объем трубок, приходящийся на одну элементарную ячейку, будет составлять  $V \approx (4,0-6,0) \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$ . Следовательно, в первом приближении минимальное объемное содержание КНТ, способное образовать непрерывный кластер, будет составлять  $\varphi_{\min} = (3,0-4,0) \cdot 10^{-6}$ . Принципиальная схема такой идеализированной модели представлять  $\varphi_{\min} = (3,0-4,0) \cdot 10^{-6}$ . Принципиальная схема такой идеализированной модели представлять и рис. 1. Здесь нужно учитывать, что для построения совершенного трехмерного непрерывного кластера КНТ должны занимать все грани каждой элементарной ячейки.

Детальные исследования свойств индивидуальных КНТ показали, что их персистентная длина  $l_{\rm n}$  (которая в отличие от  $l_{\rm k}$  является характеристикой гибкости трубки) составляет 100–150 нм, т.е. КНТ нельзя считать "жесткими стержнями" [10]. В таком случае объем каждой ячейки трехмерной кубической решетки будет составлять  $V = (l_{\rm n}^3) \approx$  $\approx (1,0-3,4) \cdot 10^{-20}$  м<sup>3</sup>, а  $\varphi_{\rm min}$  повысится до  $(3,0-4,0) \cdot 10^{-4}$ . Более того, в полимерной матрице



Рис. 1. Принципиальная схема использованной модели для расчета порога перколяции; 1–4 — элементарные ячейки



Рис. 2. Зависимость плотности от массового содержания КНТ: 1 — ЭП-1; 2 — ЭП-2; 3 — ПЦ. Штрихованные прямые соответствуют аддитивным значениям, расчитанным по уравнению (1)

 $l_{\rm n}$  снижается до 50 нм и ниже, а минимальное объемное содержание КНТ  $\varphi_{\rm min}$  становится  $(6,0-8,0) \cdot 10^{-4}$  и выше.

Таким образом, на основании простейшего моделирования следует ожидать появления проводимости нанокомпозитов для всех трех серий образцов при  $\varphi \ge 0.0006$ .

На рис. 2 приведены графики зависимости плотности (с учетом стандартной погрешности измерений около 1%) массового содержания ( $\omega$ ) КНТ. Значительные отклонения плотности от аддитивных при  $\omega > 0,004$  для образцов серии ЭП-1 и ЭП-2 свидетельствуют о наличии в СПНК некоторой доли вещества с пониженной плотностью. Абсолютные величины экспериментальных значений плотности серии образцов ПЩ значительно выше предыдущих и остаются близкими к аддитивным до  $\omega \leq 0,010$ . Это может быть обусловлено более совершенной сеткой СПНК на основе ПЦ, которая характеризуется высокой регулярностью структуры.

По нашему мнению, причиной появления отклонения плотности от аддитивных значений во всех СПНК может быть наличие микропор в образцах и дефектность полимерной сетки как следствия стерических препятствий, создаваемых КНТ при формировании полимерной матрицы.



Рис. 3. Концентрационные зависимости электропроводности СПНК. 1 — ЭП-1; 2 — ЭП-2; 3 — ПЦ.

Точки — экспериментальные значения; линия — значения, рассчитанные по уравнению (4) с параметрами  $\varphi_c \approx 0,00078; t \approx 3,4$ 

Зависимости электропроводности СПНК от объемного содержания карбонанотрубок иллюстрирует рис. 3. Для всех образцов при очень низких  $\varphi$  (ниже порога перколяции) значения электропроводности остаются на уровне проводимости полимерной матрицы. Причем абсолютные величины  $\langle \lg \sigma \rangle = -15,72$  для ЭП-1,  $\langle \lg \sigma \rangle = -15,27$  для ЭП-2 и  $\langle \lg \sigma \rangle = -14,21$ для ПЦ повышаются с увеличением плотности СПНК (см. рис. 1). Стремительное возрастание  $\lg \sigma$  до величин порядка  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  в узком интервале составов ( $\varphi = 0,0005$ –0,0012) является типичным проявлением порога перколяции. Следовательно, все три серии образцов можно считать топологически подобными СПНК (см. рис. 3).

Экспериментальные данные по электропроводности обрабатывали в рамках перколяционной теории по уравнению [5]:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t, \tag{4}$$

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный фактор;  $\varphi_c$  — значение порога перколяции; t — критический индекс, зависящий от размерности и топологии системы.

В результате расчетов по уравнению (4) получили такие параметры:

 $\lg \sigma_0 = -0.37, \, \varphi_c = 0.00056 \,$  (или  $\omega_c = 0.001 \, (0.1\%)$ ),  $t = 2.71 \,$ для ЭП-1;

lg  $\sigma_0 = 1,68, \ \varphi_c = 0,00051$  (или  $\omega_c = 0,00091$  (0,09%)), t = 3,31 для ЭП-2;

 $\lg \sigma_0 = 4,06, \ \varphi_c = 0,00125$  (или  $\omega_c = 0,00216$  (0,22%)), t = 4,13 для ПЦ.

Величины критических параметров  $\varphi_c$  и t для двух серий нанокомпозитов на основе эпоксидных смол в пределах погрешности измерений практически совпадают, что вполне логично объясняется их близкой химической природой, а также идентичным способом получения. Величина порога перколяции для серии образцов ПЦ/КНТ превышает соответствующие значения для СПНК на основе ЭП, однако все полученные  $\varphi_c$  хорошо согласуются с теоретически обоснованными выше. Различие значений порога перколяции и критического индекса t может быть связано с разной химической природой полимерных матриц, механизмом образования сетчатой структуры в СПНК и способом их формирования.

Причиной превышения  $\varphi_c$  для СПНК на основе ПЦ относительно эпоксидсодержащих нанокомпозитов также может служить их меньшие значения  $l_{\rm II}$  за счет высокой собственной жесткости макромолекул ПЦ (температура стеклования ( $T_g$ ) около 570 K [4]) относительно ЭП ( $T_g \approx 350$  K [12, 13]). Последующее совершенствование и увеличение жесткости полимерной сетки приводит к уменьшению ( $l_{\rm II}$ ) частиц КНТ и, как следствие, к увеличению  $\varphi_c$ .

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

Значения критического индекса t, полученных для всех трех серий СПНК, несколько выше теоретического (t = 2,00), которое было рассчитано согласно модели статистического распределения изолированных сферических электропроводных включений в непрерывной сплошной среде [14, 15]. Такой эффект может быть связан как с наличием развитой сетки химических связей в полимерных матрицах, так и с собственной анизометрией КНТ [11, 12].

Исходя из приведенных выше результатов и приняв во внимание то, что для всех СПНК значительное возрастание электропроводности (на 8 порядков) происходит в узком диапазоне концентраций нанонаполнителя (0,00051  $\leq \varphi_c \leq 0,00125$ ), можно сделать общий вывод о том, что проводимость всех исследованных СПНК с достаточной точностью (около 5%) может быть описана в рамках единой перколяционной теории проводимости с одними и теми же критическими параметрами  $\langle \varphi_c \rangle \approx 0,00078$  (или  $\approx 0,08$  (об)%) и  $\langle t \rangle \approx 3,4$  (см. рис. 3). Значения этих параметров типичны для большинства композиционных полимерных систем [2].

Таким образом, для всех изученных в данной работе нанокомпозитов характерны низкие величины порога перколяции, что может быть обусловлено сильно выраженной геометрической анизометрией карбонанотрубок. Полученные значения порогов перколяции хорошо коррелируют с результатами математического моделирования. Показано, что электрические свойства нанокомпозитов могут быть охарактеризованы в рамках одной и той же теоретической модели, несмотря на различие собственных свойств полимерных матриц. Природа и особенности структуры образовавшихся полимерных сеток не оказывают принципиального влияния на электрические свойства нанокомпозитов.

Настоящая работа частично финансировалась в рамках Государственной целевой научно-технической программы "Нанотехнологии и наноматериалы" на 2010–2014 годы, направление "Нанохимия" (договор № 6.22.3.31).

- Hammel E., Tang X., Trampert M. et al. Carbon nanofibers for composite applications // Carbon. 2004. 42. – P. 1153–1158.
- Bauhofer W., Kovacs J. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // Comp. Sci. and Technol. – 2009. – 69. – P. 1486–1498.
- Song Y. S., Youn J. R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites // Carbon. – 2005. – 43. – P. 1378–1385.
- 4. *Thermostable* polycyanurates: synthesis, modification, structure and properties / Ed. by A. Fainleib. New York: Nova Sci. Publ., 2010. 370 p.
- 5. Grimmett G. Percolation. Berlin: Springer, 1999. 321 p.
- 6. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Москва: Науч. мир, 1999. 544 с.
- 7. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогические материалы. Москва: Мир, 1984. 328 с.
- Новиков В. В. Методы определения эффективных свойств микронеоднородных материалов. Перколяционная модель // Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. – Киев: Наук. думка, 1991. – 232 с.
- 9. Лемеш Н. В, Лысенков Э. А., Гомза Ю. П. и др. Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим разложением этилена на наночастицах никеля // Укр. хім. журн. 2010. **76**, № 5. С. 29–36.
- 10. Лисенков Е. А., Гомза Ю. П., Клепко В. В., Куницький Ю. А. Структура багатошарових карбонанотрубок та нанокомпозитів на їх основі // Фіз. хімія тверд. тіла. – 2010. – **11**, № 2. – С. 361–366.
- Rosca I., Hoa S. Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by threeroll milling // Carbon. – 2009. – 47. – P. 1958. – 1968.
- Han C., Gu A., Liang G., Yuan L. Carbon nanotubes/cyanate ester composites with low percolation threshold, high dielectric constant and outstanding thermal property // Composites. – 2010. – 41. – P. 1321–1328.

- 13. Корсканов В. В., Мамуня Є. П., Карпова І. Л. та ін. Тепло- та електропровідність нанонаповненого епоксидного полімеру // Полімер. журн. 2011. **33**, № 2. С. 107–110.
- 14. Sahimi M. Applications of percolation theory. London: Taylor & Francis, 1994. 258 p.
- 15. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. London: Taylor and Francis, 1994. 181 p.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 28.05.2012

#### В. В. Корсканов, Є. П. Мамуня, Л. В. Бардаш, О. М. Файнлейб

#### Електропровідність нанокомпозитів на основі сітчастих полімерів та карбонанотрубок

Досліджено концентраційні залежності електропровідності сітчастих полімерних нанокомпозитів (СПНК) на основі епоксидних полімерів та поліціанурата, наповнених карбонанотрубками. Для всіх вивчених зразків встановлено низькі значення порога перколяції (ПК) при вмісті карбонанотрубок від 0,001 до 0,002 об. часток. Отримані абсолютні значення ПК добре корелюють з результатами математичного моделювання. Показано, що електричні властивості СПНК можуть бути схарактеризовані в рамках единої теоретичної моделі, незважаючи на різницю властивостей двох полімерних матриць.

#### V. V. Korskanov, Y. P. Mamunya, L. V. Bardash, A. M. Fainleib

## Electric conductivity of the nanocomposites based on thermosetting polymers and carbon nanotubes

The dependence of the electric conductivity of nanocomposites based on thermosetting polyepoxides and polycyanurate on the concentration of carbon nanotubes has been investigated. Low values of percolation threshold at a volume fraction of carbon nanotubes from 0.001 to 0.002 are observed for all the samples studied. The values of percolation threshold are in good agreement with the results of mathematical modeling. It is established that the electrical properties of the nanocomposites based on thermosetting polymers studied can be characterized in the frame of a general theoretical model despite a difference in the properties of two polymer matrices. УДК 541.183:542.924

© 2012

И.В. Лагута

# Антиоксидантные свойства синтетических гидроксифлавонов и их комплексов с цинком

(Представлено академиком НАН Украины Н. Т. Картелем)

Изучены антиоксидантные свойства синтетических гидроксифлавонов и их комплексов с цинком. Установлено, что гидроксифлавоны и их комплексы проявляют сравнимую антирадикальную активность по отношению к стабильному свободному радикалу дифенилпикрилгидразилу и восстанавливающую способность в реакции Фолина– Чоколтеу. Показано, что металлокомплексы могут быть адсорбированы на поверхности высокодисперсного кремнезема. Катионы железа вытесняют цинк из его комплексов с гидроксифлавонами, и, как следствие, происходит хелатирование металла– прооксиданта.

Создание новых эффективных композиций на основе природных или синтетических антиоксидантов (AO) и дисперсного носителя является одним из перспективных направлений исследований в медицине, косметологии, ветеринарии. Иммобилизация антиоксидантов на твердой поверхности может увеличить их биодоступность и стабильность при хранении, обеспечить пролонгированное высвобождение активного вещества [1]. Возможным вариантом таких композитов является высокодисперсный кремнезем с адсорбированными АО. К сожалению, многие эффективные АО фенольного типа, в частности флавонолы, в физиологических условиях представляют собой преимущественно незаряженные молекулы и плохо адсорбируются на поверхности кремнезема. Вызывает интерес идея адсорбции антиоксиданта на поверхности кремнезема в виде его комплекса с биоактивным металлом, например цинком. Предполагается, что при попадании таких композитов в водную среду комплекс будет десорбироваться с поверхности кремнезема и частично диссоциировать, так что АО сможет проявить свою активность в реакциях ингибирования радикалов. Другим аспектом проявления антиоксидантных свойств десорбированного вещества может стать хелатирование АО промоторов окислительных процессов — катионов железа. Согласно литературным данным [2], константа комплексообразования для системы АО–Fe выше, чем в случае AO–Zn, поэтому можно ожидать, что железо будет вытеснять цинк из его комплекса с флавонолом. Выделение в среду цинка также будет иметь дополнительный положительный эффект, так как цинк входит в состав более 300 ферментов и гормонов, обладает антиоксидантными свойствами, улучшает действие других АО, повышает защитные функции организма и является компонентом многих лекарственных, витаминных, косметических композиций.

В работе использовали ацетат цинка (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), хлорид железа (III) (FeCl<sub>3</sub>), синтетический АО 3-гидроксифлавон (HF) и его производные, содержащие в боковом фенильном фрагменте заместители с разными электронодонорными свойствами: 4'-(N,N-диметиламино)гидроксифлавон (HF1), 4'-[N,N-ди(2-гидроксиэтиламино)]гидроксифлавон (HF2) и 3',4'-ди(гидроксикарбонилметокси)гидроксифлавон (HF3).

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, №12



Рис. 1. УФ-спектры 3-гидроксифлавона в отсутствие (1) и в присутствии (2)  $\operatorname{Zn}^{2+}$ 

Структурная формула HF и его производные следующая:



Для установления стехиометрии комплекса антиоксидант–металл использовали метод изомолярных серий [3]. Готовили 0,5 ммоль/л растворы ацетата цинка и антиоксидантов в 70%-м этаноле. Растворы компонентов смешивали в объемных соотношениях от 1 : 9 до 9 : 1. Об образовании комплексов антиоксидант–металл судили по изменению окраски растворов и по изменениям в УФ-спектрах.

Антиоксидантную активность синтетических АО и их металлокомплексов определяли, используя метод Фолина–Чоколтеу и DPPH<sup>•</sup>-тест. Для установления общего фенольного индекса [4] к 1 мл раствора исследуемого АО или комплекса антиоксидант–металл последовательно добавляли 11,5 мл воды, 5 мл 20%-го раствора карбоната натрия, 1,25 мл реактива Фолина–Чоколтеу и 6,25 мл воды. Раствор перемешивали в течение получаса, измеряли поглощение при 750 нм и рассчитывали общий фенольный индекс [4]. Для определения антирадикальной активности соединений использовали реакцию со стабильным свободным радикалом дифенилпикрилгидразилом (DPPH<sup>•</sup>) [5]. К раствору исследуемого вещества добавляли раствор DPPH<sup>•</sup>. Концентрацию стабильных радикалов через различные промежутки времени после начала реакции определяли спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности в максимуме поглощения 520 нм. Для контроля использовали раствор с той же концентрацией DPPH<sup>•</sup>, но без АО.

Спектры антиоксиданта HF в растворе этанола в отсутствие и в присутствии соли цинка иллюстрирует рис. 1. Характерной полосой в УФ-спектре раствора HF в этаноле является полоса поглощения при 340 нм (полоса I) (см. спектр 1) [6], присутствие электронодонорных заместителей ( $-N(CH_3)_2$ ,  $-N(CH_2CH_2OH)_2$ ) в параположении бокового ядра вызывало батохромное смещение полосы I на 60 нм [7]. Для всех исследуемых AO после добавления к ним  $Zn(CH_3COO)_2$  наблюдали батохромное смещение полосы I и появление новой полосы в диапазоне между 400 и 470 нм (см. спектр 2), что свидетельствовало об образовании комплекса антиоксидант–металл.

120

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12



Рис. 2. Зависимость выхода комплексов HF–Z<br/>n $^{2+}$  (a) и HF3–Zn $^{2+}$ <br/> $(\delta)$ от состава раствора в изомолярной серии



Рис. 3. Кинетические кривые гибели радикала DPPH<sup>•</sup> при взаимодействии с AO (1) HF (a), HF1 (б), HF2 (6), HF3 (г) и с комплексами антиоксидант–металл (2). Мольное соотношение  $[AO]/[Zn^{2+}] = 1$ ,  $[AO]/[DPPH^•] = 1$ 

Результаты изучения структуры комплексов методом изомолярных серий (рис. 2) показывают, что HF, HF1, HF2 образуют с цинком преимущественно комплексы со структурой 1 : 1 (см. *a* на рис. 2); для HF3 характерен состав комплекса 1 : 2 (см. *б*). Образование комплекса состава HF3 :  $\text{Zn}^{2+} = 1 : 2$  может свидетельствовать о присутствии в молекуле HF3 дополнительных центров связывания металла — карбоксильных групп боковых заместителей фенильного фрагмента.

Данные об изменении концентрации стабильного свободного радикала DPPH<sup>•</sup> при его взаимодействии с антиоксидантами HF, HF1, HF2, HF3 и их комплексами с цинком демонстрирует рис. 3. Полученные данные не обнаруживают значительных различий в кинетике гибели радикалов в системах, содержащих индивидуальный AO или его комплекс с цинком; некоторое замедление реакции при взаимодействии радикала с комплексом обусловлено, очевидно, тем, что часть молекул AO в этом случае находится в "связанном" состоянии. Таким образом, при введении гидроксифлавонов в реакционную систему в виде комплекса



Рис. 4. УФ-спектры раствора HF (1), системы HF–Zn<sup>2+</sup> (2) и HF–Zn<sup>2+</sup>–Fe<sup>3+</sup> (3, 4). Соотношение [HF]/[Zn<sup>2+</sup>] = 1, [HF]/[Fe<sup>3+</sup>] = 0,5 (3) и 0,8 (4)

 $(AO-Zn)^+$ , их антиоксидантные свойства почти не изменяются. Результаты, полученные с использованием метода Фолина–Чоколтеу также показывают, что значения общего фенольного индекса растворов антиоксидантов и их комплексов с цинком практически совпадают (концентрация AO в растворах 0,5 ммоль/л; их количество в пробе 0,5 мкмоль): HF 0,9; HF–Zn<sup>2+</sup> 1,0; HF1 2,0; HF1–Zn<sup>2+</sup> 2,0; HF2 2,0; HF2–Zn<sup>2+</sup> 2,1; HF3 2,1; HF3–Zn<sup>2+</sup> 2,0.

В физиологических условиях (pH 7,4) гидроксифлавоны находятся преимущественно в форме недиссоциированных и, следовательно, незаряженных молекул [8] и не должны адсорбироваться на поверхности кремнезема. Комплекс гидроксифлавона с катионом цинка  $(AO-Zn)^+$  имеет положительный заряд и может адсорбироваться на диссоциированных силанольных группах кремнезема. Действительно, при взаимодействии кремнезема с раствором, содержащим комплекс HF–Zn<sup>2+</sup>, была зафиксирована адсорбция ~10 мкмоль вещества/1 г адсорбента, в то время как из индивидуального раствора AO не адсорбировался.

После того, как кремнезем с адсорбированным на поверхности комплексом  $(AO-Zn)^+$  помещали в воду, наблюдали антиоксидантную активность раствора в тестовой реакции с реактивом Фолина–Чоколтеу, т. е. десорбированный AO сохранял свою восстанавливающую способность. Возможность замещения цинка железом и, следовательно, дополнительного антиоксидантного эффекта гидроксифлавона за счет связывания металла–прооксиданта подтверждается данными, представленными на рис. 4. Как видно из приведенных спектров на рисунке, добавление к раствору комплекса HF–Zn<sup>2+</sup> (спектр 2) катионов железа уже при соотношении [HF]/[Fe(III)] = 0,5 приводит к исчезновению полосы 403 нм, соответствующей комплексу HF–Zn<sup>2+</sup>, и к появлению новой полосы 394 нм, обусловленной образованием комплекса HF–Fe<sup>3+</sup> (спектр 3).

Таким образом, полученные данные показывают, что изученные антиоксиданты HF и его производные образуют с цинком комплексы со структурой 1 : 1 и 1 : 2, которые могут быть адсорбированы на диссоциированных силанольных группах поверхности кремнезема. Включение гидроксифлавонов в комплекс с цинком не приводит к потере их антирадикальной способности в реакции с дифенилпикрилгидразилом и к уменьшению общего фенольного индекса AO. Катионы железа вытесняют цинк из его комплекса с гидроксифлавоном, в результате чего происходит хелатирование металла–прооксиданта.

Автор выражает благодарность профессору В. Г. Пивоваренко за предоставленные для исследований образцы гидроксифлавонов.

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

- 1. *Медицинская* химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. Киев: Наук. думка, 2003. 415 с.
- Malešev D., Kunti V. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions // J. Serb. Chem. Soc. - 2007. - 72, No 10. - P. 921-939.
- 3. *Вдовенко В. М.* Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. Москва: Химия, 1964. 268 с.
- Alonso A. M., Domianguez C., Guillean D., Barroso C. G. Determination of Antioxidant Power of Red and White Wines by a New Electrochemical Method and Its Correlation with Polyphenolic Content // J. Agric. Food Chem. – 2002. – 50. – P. 3112–3115.
- Brand-Williams W., Cuvelier M. E., Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity // Lebensm. – Wiss. u. – Technol. – 1995. – 28. – P. 25–30.
- 6. Cornard J. P., Merlin J. C. Comparison of the chelating power of hydroxyflavones // J. Molecular Struct. 2003. 651 653. P. 381–387.
- Fesenko T. V., Laguta I. V., Kuzema P. O., Stavinskaya O. M. Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometric analysis of some synthetic flavonoids and their complexes with Zn and Fe // J. Mat. Sci. (Lithua. vers.). – 2010. – 16, No 3. – P. 272–277.
- Roshal A. D., Grigorovich A. V., Doroshenko A. O. et al. Flavonols as metal-ions chelators: complex formation with Mg<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> cations in the excited state // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1999. 127. P. 89–100.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 23.05.2012

#### I.В. Лагута

## Антиоксидантні властивості синтетичних гідроксифлавонів та їх комплексів із цинком

Вивчено атиоксидантні властивості синтетичних гідроксифлавонів та їх комплексів з цинком. Встановлено, що гідроксифлавони та їх комплекси проявляють порівняльну антирадикальну активність відносно стабільного вільного радикала дифенілпікрилгідразилу та відновлювальну здатність у реакції Фоліна–Чоколтеу. Показано, що металокомплекси можуть бути адсорбовані на поверхні високодисперсного кремнезему. Катіони заліза заміщають цинк з його комплексів з гідроксифлавонами, внаслідок чого відбувається хелатування металу-прооксиданту.

#### I.V. Laguta

## Antioxidant properties of synthetic hydroxyflavones and their complexes with zinc

Antioxidant properties of synthetic hydroxyflavones and their complexes with zinc have been studied. The hydroxyflavones and hydroxyflavones-zinc complexes are found to possess practically the same free radical scavenging activity and reducing power in the Folin-Ciocalteu reaction. The results demonstrate that hydroxyflavone-zinc complexes can be adsorbed on a highly dispersed silica surface. It is found that ferric cations displace zinc in hydroxyflavone-zinc complexes, and the binding of metal-prooxidant by hydroxyflavones occurs. УДК 648.664:678.01:544.77

© 2012

Ю.В. Савельев, Т.В. Травинская, А.Н. Брыкова, В.И. Штомпель

# Анионактивные полиуретановые иономеры: влияние строения фрагментов макроцепи на структуру и свойства

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)

На основе диизоцианатов и ионсодержащих составляющих различного химического строения синтезированы анионактивные полиуретановые иономеры (АПУ), отличающиеся строением жесткого блока. Изучены коллоидно-химические свойства водных дисперсий АПУ и физико-механические свойства сформированных пленок. Показано влияние природы носителей ионных центров и диизоцианатов на свойства конечного материала. Методом дифракции рентгеновских лучей исследованы структурные особенности АПУ в зависимости от природы исходных составляющих.

Иономерные полиуретаны (ИПУ) представляют значительный научный и практический интерес, обусловленный комплексом присущих им ценных свойств и возможностью их использования в виде водных дисперсий в качестве покрытий, связующих, адгезивов и аппретов. Однако высокая гидрофильность [1, 2], присущая ИПУ и обусловленная присутствием в цепи солевых групп, часто ограничивает применение этих материалов. Одним из приемов регулирования степени гидрофильности является изменение молекулярного строения и соответственно структуры ИПУ путем варьирования природы исходных составляющих. Целью данной работы было получение новых анионактивных полиуретанов (АПУ), исследование их свойств и структуры в зависимости от природы исходных составляющих, а также изучение влияния последних на их гидрофильность.

В качестве объектов исследования синтезировали АПУ на основе полиокситетраметиленгликоля (ПТМГ, ММ = 1000), диизоционатов (ДИЦ): алифатического 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и ароматического 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ). В качестве удлинителя макроцепи применялся дигидразид изофталевой кислоты (ДГИФК). Ионогенные фрагменты: 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовая кислота (ДМПК), диангидрид пиромеллитовой кислоты (ДАПК). Нейтрализацию карбоксильных групп осуществляли триэтиламином (ТЭА) и КОН.

Элементарное звено получаемых полимеров представлено на схеме:

$$-[-\mathbf{R_1} - \mathbf{OCNH} - \mathbf{R_2} - \mathbf{NHCOO} - \mathbf{R_3} - \mathbf{OCONH} - \mathbf{R_4} - \mathbf{OCONH} - ] -$$

где <br/>  $R_1$ — остаток ГМДИ или ДФМДИ;  $R_2$ — остаток ПТМГ;<br/>  $R_3$ — остаток и<br/>оногенных фрагментов:

$$\begin{array}{c|c} - & OC \\ & \bullet \\ \ ^{+}A^{-}OOC \end{array} \begin{array}{c} COO^{-}A^{+} \\ CO \\ & \bullet \\ CO \\ & \Box \\ & \Box \\ & CO \\ & \Box \\ & \Box \\ & CO \\ & \Box \\ & \Box \\ & CO \\ & \Box \\ & \Box \\ & CO \\ & \Box \\ & \Box \\ & CO \\ & \Box \\ &$$

Здесь  $A^+ - N^+ H(C_2 H_5)_3$ ;  $K^+$ ;  $R_4 -$ остаток ДГИФК.

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

Синтез АПУ проводили в две стадии: на первом этапе получали макродиизоцианат с концевыми реакционноспособными изоцианатными группами. Далее при использовании ДМПК или смеси ДМПК с ДАПК (как носителей ионных центров) были получены иономерные олигоуретаны, которые затем удлиняли ДГИФК. По окончании реакции удлинения цепи синтезированный полимер обрабатывали нейтрализующими агентами, диспергировали в водной среде и отгоняли ацетон. Методом обращения фаз были получены стойкие пленкообразующие АПУ дисперсии. Состав, коллоидно-химические свойства дисперсий и физико-механические свойства пленок, полученных по традиционной для полиуретанов методике, представлены в табл. 1.

Использование ТЭА в качестве нейтрализующего (солеобразующего) агента в образце сравнения АПУ-1 [1] вместо КОН, а также ДМПК вместо ДАПК (как носителя ионных центров) снижает водопоглощение более чем в 3 раза (АПУ-2), прочность пленки при этом увеличивается в 1,5 раза. Снижение водопоглощения объясняется строением ионогенного фрагмента, в частности, наличием в ДМПК одной гидрофильной ионогенной группы (вместо двух у ДАПК), а также природой нейтрализующего агента: ТЭА улетучивается в процессе формирования пленки, в отличие от К<sup>+</sup>, который присутствует в пленке в виде соли, что способствует водопоглощению. Одновременное использование ДМПК и ДАПК, нейтрализованных ТЭА (АПУ-4), приводит к дальнейшему снижению водопоглощения до 3%, что более чем в 6 раз меньше в сравнении с АПУ-1. Прочность и эластичность данного образца сравнимы с показателями образца сравнения АПУ-1.

Замена алифатического ГМДИ на ароматический ДФМДИ (АПУ-3) приводит к увеличению водопоглощения и к существенному увеличению прочности при снижении эластичности. Как было сказано, АПУ-2 на основе ГМДИ, ДМПК и ДГИФК имеет прочность, повышенную в сравнении с образцами АПУ-1 и АПУ-4 на основе тех же исходных реагентов, но в состав которых входит ДАПК. Очевидно, присутствие дополнительных объемных фрагментов ДАПК, разрыхляющих систему водородных связей АПУ, обуславливает перестройку и уменьшение плотности существующей физической сетки, в результате чего происходит изменение физико-механических показателей [3].

Способность системы сохранять свои свойства, дисперсионный состав, равномерное распределение частиц по объему определяется ее агрегационной и кинетической устойчивостью [4]. Агрегационная устойчивость коллоидных систем отвечает их способности сохранять постоянный размер частиц и, следовательно, определяется уровнем дисперсности. Кинетические же характеристики зависят в большей степени от свойств поверхности кон-

Номер образца	Исходные составляющие	Водопоглоще- ние, 24 ч, %	Средний р-р частиц, нм	$_{\rm pH}$	$\sigma$ , мПа	$\varepsilon, \%$	Устойчи- вость, мес
АПУ-1	ПТМГ-1000, ГМДИ,	19,0	94,0	$^{8,72}$	$16,\! 6$	800	60
	ДАПК, ДГИФК, КОН						
AIIY-2	ПТМГ-1000, ГМДИ,	$^{5,0}$	73,5	8,10	25,0	783	60
АΠУ-3	ДМПК, ДГИФК, ТЭА ПТМГ-1000 ЛФМЛИ	12.6	48.0	7 86	41.0	383	60
11110 0	ДМПК + ДАПК,	12,0	10,0	1,00	11,0	000	00
	ДГИФК, ТЭА						
АПУ-4	ПТМГ-1000, ГМДИ,	$^{3,0}$	$^{80,2}$	$^{8,49}$	15,1	700	60
	$\Delta M\Pi K + \Delta A\Pi K,$						
	ДІ ИФК, 19А						

Таблица 1. Состав и свойства АПУ дисперсий

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12



Рис. 1. Профили ШУРРЛ АПУ с различным строением жестких блоков: 1 — АПУ-1; 2 — АПУ-2; 3 — АПУ-4; 4 — АПУ-3

тактирующих фаз и pH среды, поскольку ионы  $H^+$  и OH<sup>-</sup> обладают высокой специфической адсорбционной способностью. Известно, что смещение значений pH в кислую область, равно как и увеличение размеров частиц >500 нм, снижает устойчивость анионактивных дисперсий [5]. Данные показатели для исследуемых дисперсий приведены в табл. 1 и, как видим, не претерпевают существенных изменений с изменением исходных составляющих. Они характеризуют полученные АПУ как устойчивые: на момент исследований их устойчивость составляла 60 мес.

Различия в макросвойствах полимеров определяются как строением макроцепи, так и особенностями надмолекулярной организации, определяющей их структуру. Исследования структуры АПУ проводили методами широко- (ШУРРЛ) и малоуглового (МУРРЛ) рассеяния рентгеновских лучей. Из анализа представленных на рис. 1 профилей ШУРРЛ образцов с одним из двух типов ионсодержащих фрагментов — ДАПК (АПУ-1) и ДМПК (АПУ-2) или их смесью ДАПК + ДМПК (АПУ-3, АПУ-4), а также с диизоцианатными звеньями алифатической (АПУ-1, АПУ-2, АПУ-4) или ароматической (АПУ-3) природы следует, что все исследуемые образцы характеризуются ближним трансляционным порядком в пространственном расположении фрагментов их макромолекулярных цепей. Об этом свидетельствует проявление на дифрактограммах АПУ одного дифракционного максимума диффузного типа (аморфного гало). Однако положение (q<sub>max</sub>) данного максимума на дифрактограммах, представленных в виде функции I - f(q) (где  $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$  – величина вектора рассеяния в пространстве обратной решетки,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения, для Си К<sub> $\alpha$ </sub>  $\lambda \approx 0.154$  нм, а  $2\theta$  — угол рассеяния), зависит от типа ионсодержащих фрагментов жестких блоков АПУ или их смеси (на рис. 1 это показано штриховой линией).

Наибольшее значение ( $q_{\rm max} \approx 14,30 \ {\rm mm}^{-1}$ ) характерно для АПУ-1 с ионсодержащим фрагментом ДАПК, нейтрализованным КОН, а наименьшее ( $q_{\rm max} \approx 13,94 \ {\rm mm}^{-1}$ ) соответствует АПУ с различным строением диизоцианатных звеньев и смесью ионсодержащих фрагментов (ДАПК и ДМПК) в жестких блоках (АПУ-3, АПУ-4). Среднее брэгговское расстояние d ( $d = 2\pi/q_{\rm max}$ ) между слоями макромолекулярных цепей в объеме АПУ-1 наименьшее ( $d \approx 0,43 \ {\rm mm}$ ), в объеме АПУ-2 оно является промежуточным по величине ( $d \approx 0,44 \ {\rm mm}$ ), а в АПУ-4 и АПУ-3 — наибольшим ( $d \approx 0,45 \ {\rm mm}$ ). Следовательно, среднее расстояние между

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12



Рис. 2. Профили МУРРЛ анионактивных полиуретановых иономеров с различным химическим строением ионсодержащих фрагментов жестких блоков: 1 — ДАПК; 2 — ДМПК; 3 — смесь ДМПК : ДАПК (0,43 : 0,17)

макромолекулярными слоями в объеме АПУ зависит от типа ионсодержащих фрагментов жестких блоков, при замене же алифатического ГМДИ на ароматический ДФМДИ оно остается неизменным. В связи с этим представляло интерес изучить влияние химического строения ионсодержащих фрагментов и природы ДИЦ на микрогетерогенное состояние структуры АПУ.

Как следует из анализа профилей интенсивности МУРРЛ (рис. 2) образцов с алифатическими диизоцианатными звеньями макроцепей, от химического строения и состава ионсодержащих фрагментов жестких блоков существенно зависит степень совершенства микрофазовой структуры этих линейных полимеров. Это находит проявление, прежде всего, в различной величине контраста электронной плотности  $\Delta \rho$  между микрообластями гетерогенности (жесткими и гибкими доменами) исследуемого ряда АПУ и в характере размещения жестких и гибких доменов в пространстве. Так, на профиле АПУ-1 (с ионсодержащим фрагментом ДАПК в жестких блоках) проявляются два интерференционных максимума различной интенсивности и выраженности (см. рис. 2): вверху показано отклонение при  $q \approx 1.44 \text{ нм}^{-1}$  профиля АПУ-1 (1) от профиля интенсивности (1'), рассчитанного в соответствии с законом Порода [6]. Если существенно более выраженный и интенсивный максимум при  $q_{\rm max} = 0.66 \, {\rm mm}^{-1}$  свидетельствует о наличии периодичности при расположении в пространстве микробластей гетерогенности с различной величиной  $\rho$  (жестких и гибких доменов), брегговский период  $D~(D=2\pi/q_{\rm max})$  чередования которых равен 9,4 нм, то слабовыраженный максимум низкой интенсивности при  $q_{\rm max} = 1,44$  нм $^{-1}$  позволяет судить о существовании периодичности при расположении в межмолекулярном пространстве или в объеме жестких доменов агрегатов ионных групп, период чередования которых составляет около 4,4 нм.

Следует отметить, что существование двух интерференционных максимумов на профилях МУРРЛ наблюдали также авторы работы [7] в исследованиях полиуретанов на основе ПТМГ (MM = 1000), ДФМДИ и ДМПК с нейтрализацией групп СООН гидроксидом одного из щелочных металлов (Li, Na или K). Из простых рассуждений становится понятным, что размер микрообластей гетерогенности всегда является меньшим или равным величине *D* (среднему расстоянию между их ближайшими соседними центрами). Поэтому в случае мак-

симального размера (равного D) жестких доменов и ионных агрегатов в объеме жестких доменов АПУ-1 может вместиться лишь 4 ионных агрегата. Однако проведенная по методу Руланда [8, 9] оценка такого структурного параметра, как диапазон гетерогенности  $l_p$ , непосредственно связанного с усредненным диаметром  $\langle l_1 \rangle$  и  $\langle l_2 \rangle$  микрообластей гетерогенности 1 и 2 типов (при бесконечном пересечении прямых линий через их центр тяжести) следующим образом [8]:  $l_p^{-1} = \langle l_1 \rangle^{-1} + \langle l_2 \rangle^{-1}$  или  $l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$ , где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемная доля микрообластей обоих типов в двухфазной системе ( $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ ), показала, что для АПУ-1 величина  $l_p$  более чем в два раза меньше D (табл. 2).

Учитывая, что объемная доля гибких блоков ( $\varphi_2$ ) в полимерах с гибкими блоками MM = 1000 и с  $C_{\text{жб}} \approx 28-40\%$  по массе (для АПУ-1  $C_{\text{жб}} \approx 31\%$  по массе) изменяется в относительно узком интервале 0,70–0,80 [10], размер жестких доменов ( $\langle l_1 \rangle = l_p/\varphi_2$ ) находится в пределах от 6,4 до 5,6 нм. Если размер ионных агрегатов АПУ-1 составляет  $\leq 2$  нм, то расположение их в объеме жестких доменов является весьма реальным.

Существенно менее выраженной периодичностью пространственного расположения жестких и гибких доменов, по сравнению с АПУ-1, характеризуется АПУ-2, содержащий в молекулярных цепях жестких блоков фрагмент ДМПК, при этом брегговский период *D* чередования однотипных по плотности доменов составляет около 8,5 нм. Это следует из сопоставления четкого и слабовыраженного интерференционных максимумов на профилях интенсивности АПУ-1 и АПУ-2 (см. кривые 1, 2 на рис. 2). Значительно меньшая, чем в АПУ-1, величина контраста электронной плотности между жесткими и гибкими доменами в объеме АПУ-2, судя по интенсивности проявления интерференционного максимума, по-видимому, является следствием незначительной термодинамической несовместимости между гибко- и жесткоцепной составляющими этого АПУ.

Таким образом, проведенные исследования показали взаимосвязь состав–структурасвойства для АПУ, отличающихся содержащимися в макроцепи фрагментами алифатического или ароматического диизоцианата, носителями ионных центров и природой нейтрализующих агентов. Химическое строение и состав ионсодержащих фрагментов жестких блоков оказывают значительное влияние на существующую в объеме АПУ систему межмолекулярных водородных связей и степень совершенства микрофазовой структуры. В частности, замена ДАПК на менее объемную ДМПК приводит к увеличению прочности на разрыв за счет увеличения межцепного взаимодействия между жесткими доменами, снижая гидрофильность почти в 4 раза.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям, диапазон гетерогенности уменьшается, что свидетельствует об уменьшении эффективного размера микрообластей гетерогенности. Вероятность расположения уретановых групп одна напротив другой увеличивается, приводя к увеличению количества Н связей в межмолекулярном пространстве жестких блоков и кулоновских взаимодействий между ионами и противоионами, а также между катионами ионных групп и фрагментами O=C < уретановых групп.

Номер образца	D, нм	$d_{3D}$ , нм	$l_p, \text{ mm}^{-1}$	Q, o.e.
АПУ-1	9,4(4,4)	10,0	$^{4,5}$	11,0
АПУ-2	$\sim \!\! 8,\! 5$	$^{7,0}$	$^{3,9}$	$^{9,2}$
АПУ-3	9,8	10,2	$^{5,4}$	$^{8,5}$
АПУ-4	_	—	$^{5,9}$	8,1

Таблица 2. Параметры микрофазовой структуры АПУ

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, Nº 12

Применением смеси ДМПК и ДАПК можно добиться дальнейшего снижения гидрофильности конечного материала более чем в 6 раз при сохранении его прочностных показателей. Замена ГМДИ на ДФМДИ позволяет существенно повысить прочность (АПУ-3), однако увеличивает гидрофильность. Следовательно, в формировании микрофазовой структуры АПУ значительную роль играет микроструктура цепи жестких блоков и величина термодинамической несовместимости гибких и жестких блоков, определяемая природой ионогенного фрагмента и изоцианатной составляющей, что находит отражение в макросвойствах получаемых материалов.

- 1. Сухорукова С. А., Левченко Н. И., Греков А. П., Храновский В. А. Синтез и исследование анионоактивных полиуретанов // Высокомол. соединения. Сер. А. – 1984. – **26**, № 5. – С. 932–938.
- Pat. WO/2010/054761, Manufacture Anionic modified polyurethane dispersions / H. Kraus, W. Arndt, W. Henning, A. Munzmay. – Appl. PCT/EP 2009/007804. – Publ. 20.05.2010.
- Banu P., Sundar S., Dhathathreyan A., Radhakrishnan G. Synthesis and surface properties of aqueous dispersions of poly(ester-imide) prepared from anhydride terminated polyester prepolymer and diisocyanate // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – 277. – P. 304–308.
- Быкадоров Н. У., Кейбал Н. А. Устойчивость и разрушение дисперсных систем: метод, указания. Волгоград: Волж. политех. ин-т (филиал) ВолгГТУ, 2007. – 19 с.
- Levchenko N. I., Sukhorukova S. A., Travinskaya T. V. Aqueous Anionactive Polyurethanes for High-Quality Coatings // Partnership in Polymers: abstract book of the Cambridge Polym. Conf. (30 Sept. – 2 Okt., 1996. – Cambridge). – Churchill College, Univ. of Cambridge, UK, 1996. – P. 195–200.
- Porod G. General theory // Small-angle x-ray scattering / Ed. by O. Glatter, O. Kratky. London: Acad. Press, 1982. – P. 17–51.
- Yang C. Z., Grasel T. G., Bell J. L. Carboxylate-containing chain-extended polyurethanes // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. – 1991. – 29, No 2. – P. 581–588.
- Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law // J. Appl. Cryst. – 1971. – 4, No 1. – P. 70–73.
- Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode fur die Rontgenkleine-winkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – B247. – S. 835–843.
- 10. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. Киев: Наук. думка, 2008. 248 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 24.05.2012

#### Ю.В. Савельєв, Т.В. Травінська, О.М. Брикова, В.І. Штомпель

## Аніонактивні поліуретанові іономери: вплив будови фрагментів макроланцюга на структуру і властивості

На основі різних діїзоціанатів та іонвмісних складових синтезовано аніонактивні поліуретанові іономери (АПУ), які відрізняються будовою жорсткого блока. Вивчено колоїдно-хімічні властивості водних АПУ дисперсій та фізико-механічні властивості сформованих плівок. Показано вплив природи носіїв іонних центрів на властивості кінцевого матеріалу. Методом дифракції рентгенівських променів досліджено структурні особливості АПУ залежсно від природи вихідних складових.

#### Yu. V. Savelyev, T. V. Travinskaya, A. N. Brykova, V. I. Shtompel

#### Anionactive polyurethane ionomers: influence of macrochain fragments on the structure and properties

Anionactive polyurethane ionomers (APU) differing by hard block structure have been synthesized on the basis of diisocyanates and ion-containing components of different chemical structures. The colloid-chemical properties of APU water dispersions and physical-mechanical properties of formed films have been studied. The effect of ion-center carriers and diisocyanates on the properties of the resulting material has been shown. The structural features of APU depending on the initial component composition have been investigated by the X-ray method. УДК 541.183:542.924

© 2012

#### О.Н. Ставинская

#### Кремнезем-желатиновые композиты для пролонгированного высвобождения биологически активных веществ

#### (Представлено академиком НАН Украины Н. Т. Картелем)

Получены желатиновые пленки и кремнезем-желатиновые композиты, содержащие биологически активные вещества различной химической природы: витамины  $B_1$  и PP, флавонол, комплекс флавонола с цинком, экстракт из листьев Magnolia kobus. Изучено влияние высокодисперсного кремнезема на набухание пластинок в воде и высвобождение инкорпорированных в материал биологически активных соединений. Показано, что добавление к желатину кремнезема позволяет увеличить время растворения материалов в водной среде и замедлить десорбцию биологически активных веществ.

Желатин широко используется для получения лекарственных форм пролонгированного действия [1–3], активное вещество в них может быть заключено внутри водорастворимых желатиновых капсул [1, 2] или инкорпорировано в биополимерный материал [3]. При контакте с водной средой желатиновые материалы поглощают воду, набухают, постепенно высвобождая заключенное в них активное вещество, и с течением времени растворяются полностью. В тех случаях, когда требуется увеличить время растворения желатиновых капсул [1, 2] или пластинок [3] и замедлить десорбцию лекарственного вещества, в полимер дополнительно вводят "физические" или "химические" сшивающие агенты, образующие водородные или ковалентные связи с молекулами полимера и уменьшающие набухание материалов в водной среде [2–5].

В качестве потенциально интересного сшивающего агента в последнее время рассматривают [6–8] кремнезем,  $\equiv \text{SiO}^-$ - и  $\equiv \text{SiOH}$ -группы которого могут участвовать в образовании водородных связей и в электростатических взаимодействиях с молекулами желатина [6, 7]. В предыдущих работах [9, 10] нами было изучено водопоглощение пластинок из чистого желатина и кремнезем-желатиновых композитов и показано, что присутствие кремнезема приводит к замедлению набухания и растворения образцов. В настоящем сообщении рассматриваются свойства желатиновых и кремнезем-желатиновых материалов, содержащих биологически активные соединения различной химической природы, и возможность использования кремнезем-желатиновых композитов для пролонгированного высвобождения инкорпорированных в них активных веществ.

Желатиновые и кремнезем-желатиновые материалы готовили в форме тонких пластинок; при этом использовали желатин фирмы "Fluka" и высокодисперсный кремнезем марки A-300 с удельной поверхностью 250 м<sup>2</sup>/г. Концентрация желатина в растворах составляла 5%, а соотношение кремнезема и желатина в композитах — 2 : 5. В качестве биологически активных веществ были взяты хлорид гидрохлорид тиамина (витамин B<sub>1</sub>), никотинамид (витамин PP), синтетический антиоксидант 3-гидроксифлавон (FL) (флавонол) и его комплекс с цинком FL–Zn, а также экстракт из листьев магнолии Magnolia kobus в 70%-м



Рис. 1. Набухание в воде желатиновых (1) и кремнезем-желатиновых (2) пластинок, приготовленных с использованием различных буферных растворов. Время набухания 1 ч

этаноле, содержащий антиоксиданты рутин, кверцетин, кверцетрин и другие в концентрации, эквивалентной концентрации аскорбиновой кислоты 3,5 ммоль/л [11]. Количество активного вещества в желатиновых и кремнезем-желатиновых пластинках, приходящееся на 1 г желатина, составляло 2–10 мкмоль.

Результаты предварительного эксперимента показали (рис. 1), что набухание желатиновых материалов существенным образом зависит от pH раствора, из которых они были приготовлены. Поскольку добавление активного вещества может влиять на pH раствора, то при приготовлении желатинових и кремнезем-желатиновых пластинок использовали стандартный буфер с pH 6,86 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>).

Общая схема получения желатинових и кремнезем-желатиновых пластинок была следующей. Желатин растворяли в 5 мл буферного раствора (pH 6,86) путем нагревания на водяной бане при перемешивании в течение 20 мин. Готовили растворы витаминов B<sub>1</sub> и PP в буфере 6,86 и растворы флавонола и комплекса FL–Zn в 70%-м этаноле. Раствор флавонола или комплекса FL–Zn в этаноле и экстракт из листьев магнолии смешивали с буфером 6,86 в соотношении 2 : 3 и 1 : 4 соответственно.

Для приготовления желатиновых пластинок в стакан с раствором желатина добавляли 5 мл раствора активного вещества или экстракта в буфере 6,86 или в смеси буфера с этанолом. Для приготовления кремнезем-желатиновых композитов 5 мл раствора активного вещества или экстракта добавляли к навеске кремнезема, суспензию перемешивали в течение 5 мин и добавляли к раствору желатина. После дополнительного перемешивания в течение 5 мин отбирали 2 мл раствора или суспензии, выливали тонким слоем в чашки Петри диаметром 4 см и высушивали в течение двух суток при комнатной температуре. Для приготовления контрольных образцов желатиновых и кремнезем-желатиновых пластинок, не содержащих активное вещество, раствор желатина и суспензию кремнезема готовили в дистиллированной воде (pH раствора и суспензии ~5,5). Изучая зависимость свойств материалов от pH растворов/суспензий (см. рис. 1), готовили образцы с использованием стандартных буферных растворов с pH 1,68, 3,56, 6,86, 9,18, 12,45.

Исследовалось набухание материалов в водной среде, для этого сухие пластинки взвешивали, опускали в воду, затем (через определенные промежутки времени) извлекали их из раствора и определяли прирост массы путем взвешивания. Эксперимент по десорбции из материалов активных веществ проводили в условиях постоянного объема раствора. В стаканчик с пластинкой добавляли фиксированный объем дистиллированной воды и (че-



Рис. 2. Набухание в воде желатиновых (1) и кремнезем-желатиновых (2) пластинок

рез определенные промежутки времени) регистрировали УФ-спектры растворов. Измеряли оптическую плотность при длине волны, соответствующей максимуму поглощения в спектрах исходных веществ и экстракта, с учетом калибровочных измерений оценивали долю десорбированного вещества.

На рис. 2 представлены кривые набухания желатиновой и кремнезем-желатиновой пластинок, для получения которых в качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Как видно из рисунка, добавление к желатину кремнезема приводит к значительному замедлению набухания материала: количество воды, поглощаемой образцами в течение 24 ч, уменьшается почти в 2 раза.

В табл. 1 приведены данные о набухании желатиновых и кремнезем-желатиновых пластинок, содержащих различные биоактивные вещества. Полученные результаты показывают, что добавление к раствору желатина активного вещества приводит к значительному увеличению набухания получаемых материалов: образцы поглощают 850–910% по массе воды вместо 690% у контрольного образца (см. рис. 2). В меньшей степени замена дистиллированной воды раствором биоактивного вещества влияет на свойства кремнезем-желатиновых пластинок (набухание 400–430% вместо 380% у контрольного образца). Сравнение свойств желатиновых и кремнезем-желатиновых пластинок, полученных с использованием одних и тех же растворов и содержащих одинаковые биоактивные вещества, показывает, что во всех случаях присутствие кремнезема обеспечивает значительное замедление набухания образцов (см. табл. 1).

Как известно, поглощение воды и диффузия молекул полимера и других составляющих желатиновых материалов в воду — две стороны одного процесса растворения мате-

, , ,				
Состав раст	гворов	Набухание образцов через 24 ч, $\%$		
активное вещество	компоненты	желатиновые пластинки	кремнезем-желатиновые пластинки	
Витамин В <sub>1</sub>	Буфер 6,86	890	410	
Витамин РР	Буфер 6,86	870	400	
Экстракт Magnolia kobus	Буфер 6,86, 70%-й этанол	850	410	
Флавонол	Буфер 6,86, 70%-й этанол	910	430	
Комплекс флавонола с цинком	Буфер 6,86, 70%-й этанол	900	420	

*Таблица 1.* Состав растворов, использованных при приготовлении желатиновых и кремнезем-желатиновых пластинок, и набухание образцов



Рис. 3. Десорбция витамина B<sub>1</sub> (1, 2), витамина PP (3, 4) и экстракта Magnolia kobus (5, 6) из желатиновых (1, 3, 5) и кремнезем-желатиновых пластинок (2, 4, 6)



Рис. 4. Десорбция флавонола (1, 2) и его комплекса с цинком (3, 4) из желатиновых (1, 3) и кремнезем-желатиновых (2, 4) пластинок

риалов в водной среде (согласно А. Г. Пасынскому, 1959), поэтому уменьшение набухания у кремнезем-желатиновых композитов по сравнению с желатиновыми пластинками должно приводить и к замедлению высвобождения инкорпорированных в полимер биологически активных соединений.

Действительно, представленные на рис. 3 данные о десорбции витаминов  $B_1$  и PP и экстракта *Magnolia kobus* показывают, что при переходе от желатиновых пластинок к кремнезем-желатиновым композитам имеет место значительное замедление десорбции активных веществ. Скорость десорбции флавонола и из желатинових пленок, и из кремнезем-желатиновых композитов очень мала (кривые 1, 2 на рис. 4) и определяется, по всей видимости, не свойствами материалов, а низкой растворимостью флавонола в воде. Увеличение растворимости флавонола и количества вещества, высвобождаемого из пластинок в воду, может быть достигнуто за счет введения в материал вместо индивидуального флавонола его комплекса с металлом, например цинком. Цинк, как известно, сам по себе является биоактивным веществом и входит в состав многих лекарственных, витаминных, косметических композиций. Приведенные на рис. 4 (кривые 3, 4) данные показывают, что десорбция антиоксиданта в воду в виде комплекса FL–Zn увеличивается как в случае желатиновой пленки, так и в случае композита. При этом кремнезем-желатиновый композит (как и при

134

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

использовании других активных веществ) обеспечивает пролонгированное высвобождение антиоксиданта.

Таким образом, полученные данные показывают, что кремнезем-желатиновые композиты отличаются от желатиновых материалов меньшим набуханием в водной среде и более медленной десорбцией инкорпорированных в них биологически активных веществ различной химической природы. Наблюдаемое изменение свойств желатиновых пластинок при добавлении к ним кремнезема позволяет рассматривать кремнезем-желатиновые композиты как перспективные материалы для создания лекарственных форм пролонгированного действия с регулируемой скоростью высвобождения активного компонента.

- Ciper M., Bodmeier R. Modified conventional hard gelatine capsules as fast disintegrating dosage form in the oral cavity // Europ. J. Pharmaceut. and Biopharmaceut. – 2006. – 62. – P. 178–184.
- Buice R. G., Gold T. B., Lodder R. A., Digenis G. A. Determination of moisture in intact gelatin capsules by near-infrared spectrophotometry // Pharmaceutical Research. – 1995. – 12, No 1. – P. 161–163.
- Cetin E. O., Buduneli N., Atlthan E., Kirilmaz L. In vitro studies of degradable device for controlled release of meloxicam // J. Clin. Periodontal. – 2005. – 32. – P. 773–777.
- Fujitsu M., Hattori M., Tamura T. Effect of hydroxyl compounds on gel formation of gelatine // Colloid Polym. Sci. – 1997. – 275. – P. 67–72.
- 5. *Чурсин В. И.* Структурные особенности коллагена и образование поперечных сшивок при дублении // Текст. химия. 1998. **13**, № 1. С. 11–15.
- Smitha S., Mukundan P., Krishna P., Warrier K. G. K. Silica-gelatin bio-hybrid and transparent nanocoatings through sol-gel technique // Mater. Chem. and Phys. – 2007. – 103. – P. 318–322.
- Coradin T., Bah S., Livage J. Gelatin-silicate interaction: from nanoparticles to composite gels // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2004. – 35. – P. 53–58.
- Smitha S., Shajesh P., Mukundan P. et al. Synthesis of biocompatible hydrophobic silica-gelatine nanohybrid by sol-gel process // Ibid. – 2007. – 55. – P. 38–43.
- 9. Ставинская О. Н., Лагута И. В. Свойства кремнезем-желатиновых композитов // Журн. физ. химии. 2010. 84, № 6. С. 1158–1162.
- Ставинская О. Н., Лагута И. В., Кузема П. А. Влияние высокодисперсного кремнезема на водопоглощение желатиновых материалов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – 47, № 3. – С. 248–252.
- 11. Ставинская О. Н., Лагута И. В., Дзюба О. И. и др. Биоактивные композиты на основе кремнезем-желатиновых матриц и экстрактов из листьев магнолий // Химия, физика и технология поверхности. 2011. 2, № 4. С. 488–493.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 23.05.2012

#### О.М. Ставинська

## Кремнезем-желатинові композити для пролонгованого вивільнення біологічно активних речовин

Отримано желатинові плівки та кремнезем-желатинові композити, що містять біологічно активні речовини різної хімічної природи: вітаміни  $B_1$  и PP, флавонол, комплекс флавонолу з цинком, екстракт із листя Magnolia kobus. Вивчено вплив високодисперсного кремнезему на набухання платівок у воді та вивільнення інкорпорованих у матеріал біологічно активних сполук. Показано, що додавання до желатину кремнезему дає змогу збільшити час розчинення матеріалів (у водному середовищі) та уповільнити десорбцію біологічно активних речовин.

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, №12

#### O.N. Stavinskaya

#### Silica-gelatin composites for prolonged drug release

Gelatin and silica-gelatin plates with embedded biologically active substances of different chemical nature (vitamin  $B_1$ , vitamin PP, flavonol, complex of flavonol with zinc, extract of Magnolia kobus) are obtained. The effect of high-dispersive silica on the swelling behavior of the plates in water and the release of drugs is studied. The addition of silica to gelatin materials increases the dissolution time of a plate and retards the desorption of active substances.





БІОЛОГІЯ

УДК 581.143.524.633.342 © **2012** 

#### А. Н. Берестяная, академик НАН Украины Д. М. Гродзинский Динамика концентрации хлорофилла в онтогенезе семядольных листьев *Linum usitatissimum*, подвергшихся УФ-В облучению

Влияние ультрафиолета отражается на многих процессах растительного организма. В работе рассматривается аспект старения. Исследована динамика содержания хлорофилла в процессе старения семядольных листьев Linum usitatissimum, характеризующая скорость деградационных процессов в клетке. Анализируется воздействие разных доз УФ-В облучения на скорость возрастной деградации хлорофилла. Показано, что с увеличением дозы ускоряются темпы распада хлорофилла. Обсуждаются вероятные механизмы, связывающие старение и деградацию пигментов.

На сегодня среди ряда глобальных экологических проблем биосферы наиболее актуальной остается проблема разрушения озонового слоя в атмосфере и повышения уровня УФ излучения. За последние 20 лет содержание озона в атмосфере снизилось на 4%, что привело к возрастанию уровня УФ на 8%. Это излучение достигает поверхности земли и оказывает негативное влияние на живые организмы, в частности на растения [1]. По оценкам экспертов, скорость убывания озона в атмосфере Земли на данный момент достигла 0,5% в год [2, 3]. При сохранении нынешних темпов снижения уровень УФ в атмосфере будет стремительно увеличиваться. В результате повысится воздействие как интенсивного облучения УФ-В лучами, так и более жестких коротковолновых лучей. Их повреждающее воздействие может ослаблять сформированные в ходе эволюции механизмы защиты растения от УФ-В радиации и приводить к нарушению физиологических и биохимических процессов. Может измениться соотношение продолжительности онтогенеза у разных видов растений [4]. В связи с этим возникает необходимость исследования влияния повышенного уровня УФ-В радиации на продолжительность этапов онтогенеза растений.

Как известно, высокие дозы УФ излучения оказывают ряд повреждающих воздействий на растительную клетку, таких как димеры тимина, сшивки, окислительный стресс, повреждение мембран, снижение эффективности системы репарации, повышение частоты мутаций ДНК [5, 6]. Содержание защитных пигментов, таких как флавоноиды, антоцианы, также уменьшается в процессе старения. Снижается и содержание хлорофилла [5, 7]. Это обусловлено повышением активности гидролитических ферментов (хлорофиллазы), что

приводит к усилению распада многих веществ, таких как хлорофилло-белковый комплекс, и замедлению синтеза новых. По скорости снижения этого пигмента можно судить о темпах старения растения [8]. Высокие дозы УФ-В излучения, которые, как уже отмечалось, обладают повреждающим воздействием, аналогично вызывают деградацию хлорофилла [9].

Ранее нами была исследована возрастная динамика уменьшения содержания антоцианов в лепестках *Ipomoea purpurea*, подвергшихся УФ облучению [10]. Мы проанализировали воздействие разных доз на скорость возрастной деградации антоцианов. Было показано, что в пределах исследованного диапазона только одна доза — 12,5 кДж/м<sup>2</sup> — способствовала замедлению распада антоцианов при старении растения. Это позволяет судить о снижении темпов деградационных процессов в клетке и запуске механизмов, защищающих от повреждающих излучений.

Необходимо было определить, является ли старение отдельных органов показателем старения целого растительного организма. Для дальнейшего исследования нами были выбраны семядольные листья льна. На данном объекте определяли динамику содержания хлорофилла, по скорости распада которого можно судить о темпах деградационных процессов, сопровождающих старение растения. Контроль за влиянием на эти процессы УФ-В излучения является важным с точки зрения установления характера воздействия [11]. Как известно, чем выше доза УФ-В излучения, тем быстрее происходит деградация хлорофилла, активизируются гидролитические ферменты, активность которых совпадает с этапами старения [5]. Предполагается, что под влиянием УФ-В облучения процесс распада хлорофилла в семядольных листьях будет ускоряться.

В настоящей работе приведены результаты изучения возрастной динамики хлорофилла и влияния на его содержание разных доз УФ-В облучения в семядольных листьях монокарпического растения *Linum usitatissimum*.

Материалы и методы. Объектом исследования были выбраны семядольные листья монокарпического растения льна долгунца (*Linum usitatissimum*). Семядольные листья являются удобными для исследования, поскольку представляют собой орган, который первый претерпевает деградационные изменения в процессе старения [12].

На стадии 15-дневного побега растения подвергали облучению источником УФ-В излучения (лампа ДБ-30) в трех дозах: 4,2, 8,5 и 12,7 кДж/м<sup>2</sup> в течение 1,5 ч. Для определения содержания хлорофилла пробы семядольных листьев взвешивали и гомогенизировали в растворе ацетон : вода = 80 : 20 (соотношение сырая масса и раствор составляло 1 : 5). Экстракцию проводили на каждой стадии онтогенеза листьев (от развития до пожелтения), которые условно обозначили как: С1 (1 сут после облучения), С2 (15 сут после облучения), С3 (30 сут после облучения), С4 (45 сут после облучения). Полученные экстракты освобождали от растительных остатков путем фильтрования. Концентрацию хлорофилла, выраженную в мг/г сырой массы, определяли спектрофотометрическим методом, по формуле  $A = (C_a + C_b)V/P$ , где  $C_a$  и  $C_b$  — поглощение хлорофилла *a* и *b*, соответствующее длинам волн 663 и 645 нм; V — объем раствора; P — навеска [13].

**Результаты и обсуждения.** Распад пигментов в семядольных листьях можно охарактеризовать по изменению окраски, что происходит в процессе старения, за счет разрушения хлорофилла. Доверительный интервал кривой показывает, что с увеличением дозы процесс деградации хлорофилла достоверно ускоряется, это видно уже через 15 сут после облучения (рис. 1).

Согласно полученным данным, во всех облученных вариантах и контроле с увеличением времени воздействия устойчиво снижается содержание хлорофилла. Реакция на облучение

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12



Рис. 1. Динамика содержания хлорофилла во времени

последовала сразу же. Отмечается зависимость содержания хлорофилла от дозы облучения. Плато на кривой отсутствует, что указывает на непрерывность процесса распада пигмента. Разная степень угла наклона свидетельствует о различных темпах деградации и о зависимости ее от дозы УФ-В облучения, что хорошо согласуется с данными о том, что облучение оказывает влияние на ход онтогенеза, в частности на процессы старения растений [5, 14]. Однако эти изменения проявляются по-разному, в зависимости от дозы, способа облучения и вида растений. Наблюдается как ускорение, так и замедление старения. Механизмы, участвующие в запуске процессов радиоиндуцированного старения монокарпических растений, сегодня не изучены детально [10, 15].

Для наибольшей дозы облучения темпы распада хлорофилла спустя 15 сут после облучения оказались выше, чем для остальных доз, и составляли 0,38 мг/г (табл. 1). Спустя 45 сут после облучения содержание хлорофилла в данном варианте достигло минимального по сравнению с другими вариантами значения — 0,03 мг/г сырого вещества (см. рис. 1). Для средней дозы темпы распада пигмента спустя 30 сут были меньше и составляли 0,21 мг/г. Его содержание через 45 сут после облучения было выше — 0,09 мг/г сырого вещества, чем при наибольшей дозе, но меньше, чем в контроле (0,33 мг/г сырого вещества) и при наименьшей дозе (0,2 мг/г сырого вещества). Для наименьшей дозы облучения темпы распада хлорофилла спустя 15 сут после облучения составляли 0,1 мг/г. Спустя 45 сут после облучения составляли 0,2 мг/г, но ниже, чем в контроле.

Ворионт	Срок после облучения				
Бариант	15 сут	30 сут	45 сут		
Контроль	0,13	0,21	0,26		
$4,2~\kappa Дж/{ m m}^2$	$_{0,1}$	0,35	0,21		
$8,5~\kappa Дж/{ m m}^2$	0,32	0,21	$0,\!24$		
12,7 кДж/м $^2$	$0,\!38$	$0,\!28$	0,08		

Tаблица 1.Зависимость скорости уменьшения содержания хлорофилла (мг/г за отрезок времени между стадиями) от дозы облучения

ISSN 1025-6415 Д	оповіді На	щіональної	академії	наук .	України,	2012,	№ 12
------------------	------------	------------	----------	--------	----------	-------	------

Скорость протекания деградационных процессов зависит от дозы облучения. В пробах, которые были облучены самой высокой дозой, деградационные процессы протекали быстрее (см. табл. 1). Скорость снижения количества хлорофилла через 15 сут после облучения составляла 0,38 мг/г, через 30 сут — 0,28 мг/г, через 45 сут — 0,08 мг/г за каждый интервал между стадиями соответственно. Кроме того, через 45 сут после облучения содержание хлорофилла в образцах, подвергшихся воздействию самой высокой дозы, было ниже, чем в контроле и при влиянии остальных доз на тот же самый момент. Это может свидетельствовать о том, что именно облучение оказало большее влияние на распад хлорофилла, чем процессы естественной возрастной деградации пигмента. Таким образом, УФ-В облучение ускорило темпы старения семядольных листьев льна. Присутствовала прямая зависимость усиления темпов распада хлорофилла от увеличения дозы. В пробах, облученных высокой дозой — 12,7 кДж/м<sup>2</sup>, деградационные процессы протекали быстрее, чем в контроле и при остальных дозах. Это позволяет сделать вывод о том, что чем выше доза, тем быстрее скорость деградации.

Поскольку старение семядольных листьев является процессом запрограммированным, но внешние факторы также могут влиять на него, можно предположить, что деградационные процессы, сопровождающие старение, под влиянием УФ-В облучения ускорились.

Вероятный механизм, объясняющий увеличение скорости деградационных процессов, заключается в том, что под влиянием стрессовых факторов активность хлорофиллазы возрастает, что способствует распаду хлорофилла. УФ-В облучение, как стрессовый фактор, усиливает экспрессию генов гидролитических ферментов и вызывает ускоренную деградацию хлорофилла [2, 15]. Таким образом, динамика уменьшения хлорофилла во времени, характеризующая скорость деградационных процессов в клетке, может служить критерием для определения темпов старения. Это представляет интерес с точки зрения исследования возрастной адаптации монокарпического растения к повышению уровня УФ-В радиации. Аналогичные процессы наблюдаются на другом монокарпическом объекте — ипомее пурпурной. Полученные данные частично подтверждены предыдущими исследованиями [10]. Если сравнивать данные по льну с данными по ипомее пурпурной, то можно предположить, что УФ-В облучение по-разному подействовало на эти два растительных объекта. У ипомеи процессы старения замедлились, у льна — ускорились. Возможно, это связано с тем, что антоцианы представляют собой вакуолярный пигмент, а хлорофилл — пластидный, вследствие чего они по-разному реагируют на действие облучения. Пластиды реагируют на стресс и старение быстрее.

Результаты исследований распада хлорофилла под действием облучения подтверждают пригодность данного метода для изучения механизмов старения. Темпы деградации хлорофилла в семядольных листьях возросли под воздействием УФ-В облучения. Следовательно, облучение ускоряет процесс старения монокарпического растения, если об этом судить по усилению распада хлорофилла в облученных вариантах.

- Frohnmeyer H., Staiger D. Ultraviolet-B Radiation-Mediated Responses in Plants. Balancing Damage and Protection // Plant Physiol. – 2003. – 133, No 4. – P. 1420–1428.
- 2. Кузнецов В. В., Дмитриева Г. А. Физиология растений. Москва: Высш. шк., 2005. 736 с.
- Conklin P. L., Barth C. Ascorbic acid, a familiar small molecule intertwined in the response of plants to ozone, pathogens, and the onset of senescence // Plant, Cell and Environment. – 2004. – 27. – P. 956–970.
- 4. *Москалев Ю. И.* Современные представления о действии ионизирующих излучений на млекопитающих и проблемы нормирования // Мед. радиобиология. 1985. № 6. С. 66–72.
- 5. *Самойлова К. А.* Клеточные и молекулярные механизмы биологических эффектов УФ-В излучения. Киев: Наук. думка, 1982. 246 с.

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

- Hakroort H. W., Ernst W. H. Evidence that UV-B tolerance of the photosynthetic apparatus in microalgae is related to the D1-turnover mediated repair cycle in vivo // J. Plant Physiol. – 1995. – 147, No 2. – P. 75–80.
- 7. Соловченко А. Е., Мерзляк М. Н. Экранирование видимого и УФ излучения как механизм фотозащиты у растений // Физиология растений. 2008. **55**, № 6. С. 803–822.
- 8. Гродзинский Д. М. Старение у растений // Надежность и элементарные события процессов старения биологических объектов: Сб. науч. тр. Киев: Наук. думка, 1986. 208 с.
- 9. Савин В. Н. Действие ионизирующего излучения на целостный растительный организм. Москва: Энергоатомиздат, 1981. 120 с.
- Берестяная А. Н., Гродзинский Д. М. Возрастная динамика антоцианов в лепестках Іротоеа purpurea, подвергшихся УФ-облучению, как критерий деградационных процессов в клетке // Физиология и биохимия культ. растений. – 2011. – 43, № 2. – С. 179–183.
- 11. *Мерзляк М. Н.* Пигменты, оптика листа и состояние растений // Сорос. образоват. журн. 1998. № 4. С. 19–24.
- 12. Самуилов В.Д. Программируемая смерть у растений // Там же. 2001. 7, № 10. С. 12–17.
- Рассадина В. В., Булда О. В., Алексейчук Г. Н. и др. Спектрофотометрический метод определения содержания каротинов, ксантофиллов и хлорофиллов в экстрактах растений // Физиология растений. – 2008. – 55, № 4. – С. 604–611.
- 14. *Скулачев В. П.* Явления запрограммированной смерти. Организм // Сорос. образоват. журн. 2001. **7**, № 10. С. 2–6.
- 15. *Milda H., Padu E.* Biochemical changes in primary wheat leaves during growth and senescence // Biol. Plant. 2008. 29, No 6. P. 445-452.

Институт клеточной биологии и генетической инженерии НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 02.04.2012

#### А. М. Берестяна, академік НАН України Д. М. Гродзинський

#### Динаміка концентрації хлорофілу в онтогенезі сім'ядольних листків Linum usitatissimum, що зазнали УФ-В опромінення

Вплив ультрафіолету відображається на багатьох процесах рослинного організму. У роботі приділено увагу аспекту старіння. Досліджено динаміку вмісту хлорофілу в процесі старіння сім'ядольних листків Linum usitatissimum, яка характеризує швидкість деградаційних процесів у клітині. Аналізується вплив різних доз УФ-В опромінення на швидкість вікової деградації хлорофілу. Показано, що зі збільшенням дози прискорюються темпи розпаду хлорофілу. Обговорюються вірогідні механізми, що зв'язують старіння та деградацію пігментів.

A. M. Berestyana, Academician of the NAS of Ukraine D. M. Grodzinsky

#### Chlorophyll concentration dynamics in the ontogenesis of cotyledons Linum usitatissimum exposed to UV-B radiation

The UV influence is manifested in many processes running in plants. This work studies the aging aspect. The research was aimed at the dynamics of the chlorophyll content reduction in the aging process of cotyledons leaves of Linum usitatissimum, which characterizes the rate of degradation in cells. The influence of various UV radiation doses on the rate of age-related degradation of chlorophyll is analyzed. The experiment proved that the higher the dose, the higher the rate of degradation of pigments are discussed.

УДК 631.461

© 2012

Академік НААН України В. П. Патика, Є. П. Копилов, В. Г. Спиридонов, О. Б. Копилова

# Характеристика мікоценозу кореневої зони пшениці ярої за функціональною дією на рослини

(Представлено академіком НАН України В. С. Підгорським)

З кореневої зони пшениці ярої, вирощеної на лучно-чорноземному вилугованому грунті, в чисту культуру виділено 328 штамів мікроміцетів, які належали до 15 родів. Виділені гриби були охарактеризовані за дією на рослини: фітопатогенні (37,5%), фітотоксичні (13,7%), а також продуценти біологічно активних речовин (17,4% загальної кількості виділених грибів). Відібрано штами грунтових грибів, які можна вважати перспективними продуцентами фітогормональних речовин з ауксиновою, гібереліновою та цитокініновою активністю. Ідентифікація за культурально-морфологічними ознаками, а також з використанням видоспецифічних праймерів дозволила віднести їх до виду Cladosporium cladosporioides (Fres.) de Vries.

Грунтові гриби відіграють надзвичайно важливу роль у створенні родючості грунтів і активно взаємодіють з рослинами. Гриби істотно впливають на грунтотворні процеси, що пов'язано із синтезом специфічних речовин (меланінів, фенолів, гумінових кислот), які входять до складу гумусу. Крім того, завдяки особливостям своєї будови гриби впливають на структуру грунту. Так, гіфи здатні адсорбувати на поверхні частинки грунту, утворюючи міцні агрегати, що сприяє обміну мінеральної частини грунту, перетворенню нерозчинних солей у розчинні, вимиванню деяких елементів.

У ризосфері рослин, де завдяки екзосмосу створюються сприятливі умови як для самих рослин, так і для мікроорганізмів, вміст грибів значно більший, ніж у грунті без рослин. Специфіка кореневих виділень визначає видовий склад грибів у ризосфері. Так, наприклад, у ризосфері злакових переважають гриби родів *Fusarium*, *Alternaria*, у ризосфері бобових і хрестоцвітих — *Penicillium*. На склад грибних ценозів впливають фізіологічно активні речовини, які виділяються коренями рослин. Мікроорганізми ризосфери, у свою чергу, впливають на рослину через кореневу систему, продукуючи рістрегулювальні речовини [1].

Раніше було досліджено видове різноманіття грибів лучно-чорноземного вилугованого грунту кореневої зони такої важливої культури, як пшениця яра [2].

Наша мета — охарактеризувати склад грибного ценозу кореневої зони пшениці ярої за функціональною дією на рослини, виявити фітопатогенні і фітотоксичні форми мікроміцетів, а також гриби, що здатні продукувати рістрегулювальні речовини.

Матеріали і методи. Зразки грунту для виділення грибів відбирали з орного шару (0–20 см) ризосфери і ризоплани пшениці ярої сорту Рання 93, яку вирощували в польовому досліді на дослідному полі Інституту сільськогосподарської мікробіології та агропромислового виробництва НААН України, у фазу цвітіння. Грунт — чорнозем вилугований неглибокий легкосуглинковий на лесоподібних суглинках, який характеризувався такими агрохі-

мічними показниками: вміст гумусу в орному шарі становив 3,6%, рухомих форм фосфору (за Кірсановим) — 210–240 мг  $P_2O_5$ , обмінного калію (за Кірсановим) — 160–170 мг  $K_2O$  на 1 кг грунту,  $pH_{H_2O}$  — 6,5.

Відбір грунтових зразків, виділення, облік і культивування грибів здійснювали за загальноприйнятими методиками [3]. Культурально-морфологічні ознаки грибів вивчали на сусло-агарі, агаризованому середовищі Чапека та картопляно-глюкозному агарі. Їх ідентифікацію проводили за відповідними для конкретної систематичної групи мікроміцетів визначниками [4–10].

Стимулювання коренеутворення у живців квасолі під впливом фітогормональних речовин грунтових грибів вивчали за методом Р. Х. Турецької [11]. Гіберелінову і цитокінінову активність визначали за методами, описаними в методичних рекомендаціях [12]. Фітотоксичні властивості грунтових грибів вивчали методом біотестів на насінні і проростках рослин [3], для чого гриби вирощували на пивному суслі з масовою часткою сухих речовин від 3 до 4% і середовищі Чапека протягом 10 діб при 26–28 °C.

Ідентифікацію грибів роду *Cladosporium* проводили за допомогою полімеразної ланцюгової реакції (ПЛР), використовуючи видоспецифічні праймери.

Для виділення зразка ДНК колонії штамів мікроміцетів, вирощених на сусло-агарі, ресуспендували у 500 мкл лізис-буфера (гуанідинтіоціанат — 49%, трис-HCl (pH 6,4) — 50 мМ, ЕДТА (pH 8,0) — 20 мМ, тритон Х-100 — 1%).

Адсорбування фрагментів ДНК проводили з використанням ДНК-сорбенту "Силіка". Суміш фрагментів ДНК із сорбентом центрифугували 1 хв при 5000 об/хв та видаляли супернатант. До осаду, що залишився, додавали 300 мкл розчину для відмивання (гуанідинтіоціанат — 55% та трис-HCl (pH 6,4) — 50 мМ), перемішували і центрифугували 1 хв при 5000 об/хв. Супернатант видаляли. Потім осад відмивали шляхом додавання 500 мкл розчину, який складався з 96%-го етанолу — 80%, трис-HCl (pH 7,5) — 10 мМ, перемішували і центрифугували 1 хв при 10 000 об/хв. Супернатант видаляли і процедуру повторювали це один раз. Осад, який залишився, підсушували протягом 5 хв при 65 °C, до нього додавали 100 мкл ТЕ-буфера (трис — 242,28 г, льодяна оцтова кислота — 57 мл, 0,5 М ЕДТА (pH 8,0) — 100 мл, дистильована вода — 1000 мл). Суміш перемішували і витримували в термостаті при 65 °C протягом 5 хв. Після термостатування суміш ще раз переміщували і центрифугували 15 хв при 14 000 об/хв. Одержаний розчин ДНК переносили в пробірки ємністю 0,5 мл і зберігали при -20 °C.

ПЛР здійснювали за допомогою видоспецифічних праймерів, які відповідали консервативним позиціям на 3'- і 5'-кінцях гена 16S рРНК.

Для підтвердження видової належності штамів грибів до виду *Cladosporium cladosporioides* використовували праймери Cclad1F1 : 5'-CATTACAAGTGACCCCGGTCTAAC (Forward primer), CcladR1 : 5'-CCCCGGAGGCAACAGAG (Reverse primer). Робоча концентрація праймерів становила 5 пМ/мкл. Реакцію ампліфікації проводили за допомогою приладу Applied Biosystems з використанням робочих розчинів праймерів (10 мкл 16SF, 10,4 мкл 16SR та 29,6 мкл деіонізованої води). Реакційна суміш для ПЛР складалася з 5 мкл ПЛР-буфера, 2,5 мкл дНТФ, 1 мкл суміші праймерів, 0,2 мкл *Taq* ДНК-полімерази і 1 мкл зразка ДНК. ПЛР проводили протягом 35 циклів (94 °C — 20 с, 55 °C — 20 с, 72 °C — 30 с).

Визначення отриманих ПЛР-продуктів здійснювали за допомогою сиквенування на автоматичному капілярному сиквенаторі Applied Biosystems ABI Prism 3130.

Порівняння отриманих результатів сиквенсу 16S рРНК із даними сиквенсів, що знаходяться в базі даних Gen Bank, проводили за допомогою BLAST-аналізу.
**Результати та їх обговорення.** У результаті проведених досліджень з кореневої зони пшениці ярої в чисту культуру було виділено 339 штамів грибів, які належали до 15 родів. За видовим різноманіттям домінував рід *Penicillium* (17 видів), у значно меншій кількості були представлені роди *Fusarium* (6 видів, 3 різновидності), *Trichoderma* (3 види), *Acremonium* (2 види), *Mucor* (2 види) і в найменшій (лише по одному виду) — *Alternaria, Aureobasidium, Bionectria, Bipolaris, Cladosporium, Gliocladium, Hypocrea, Mortierella, Phialophora, Rhizopus.* 

Виділені з кореневої зони пшениці ярої грунтові гриби вивчали на здатність виявляти фітотоксичну активність. Аналіз одержаних даних показав, що утворення фітотоксичних речовин притаманне представникам різних родів грибів. Усього фітотоксична активність виявлена у 45 штамів грибів, які належали до 13 видів 8 родів, що становило 13,7% загальної кількості вивчених грибів (табл. 1).

За чисельністю і різноманіттям токсичних форм домінував рід Fusarium Link. Число фітотоксичних штамів цього роду становило 40,0% загальної кількості виділених грибів з фітотоксичною активністю. Наступними за кількістю токсиноутворювачів та їхнім видовим різноманіттям були Penicillium Link (33,3%), Gliocladium Corda (6,7%), Mucor Micheli ex Fries (4,4%), Rhizopus Ehrenb (4,4%) та ін. Найбільш високу фітотоксичну активність виявляли види Acremonium charticola (Lindau) W. Gams, Alternaria alternata (Fr.) Keissler, Bipolaris sorokiniana (Sacc.) Shoem., Fusarium oxysporum (Schlecht.) Snyd. et Hans., F. oxysporum var. orthoceras (Appl. et Wr.) Bilai, Fusarium culmorum (W. G. Sm.) Sacc., Gliocladium viride Matr., Mucor circinelloides van Tiegh., Penicillium restrictum Gilman et Abbott, P. spinulosum Thom. (Syn. Penicillium corylophilum Dierckx, Penicillium citreovirens S. Abe), P. steckii Zaleski, P. variabile Sopp, Rhizopus stolonifer (Ehrenb.) Vuill. (Syn. Rhizopus nigricans Ehrenb.).

Таким чином, основними продуцентами фітотоксичних речовин серед грибів, виділених з кореневої зони рослин пшениці ярої, були представники родів *Penicillium*, *Fusarium*, *Gliocladium*.

Результати вивчення видового складу грибів, виділених з уражених кореневими гнилями рослин пшениці ярої, засвідчили, що в патогенному комплексі переважали представники роду Fusarium, a came: Fusarium culmorum (W. G. Sm) Sacc., F. avenaceum (Fr.) Sacc., F. oxysporum (Schlecht.) Snyd. et Hans., F. oxysporum var. orthoceras (Appl. et Wr.) Bilai, F. heterosporum Nees: Fries, F. sambucinum var. minus Wollenw. Траплялися також Bipolaris sorokiniana (Sacc.) Shoem. (syn. Drechslera sorokiniana (Sacc.) Subram, Helminthosporium sativum Pammel, King et Bakke) i, зрідка, Pseudocercosporella herpotrichoides (From) Deighton. Щодо фітотоксичних властивостей фітопатогенних грибів — збудників кореневих гнилей пшениці ярої, то всі вони утворювали речовини, які пригнічували ріст і розвиток рослин.

Dia matin	Кількість	З них фітотоксичних		
г ід триов	виділених штамів	кількість	%	
Acremonium Link	26	1	$^{3,8}$	
Fusarium Link	126	18	14,3	
Gliocladium Corda	10	3	30,0	
Mucor Micheli ex Fries	13	2	15,3	
Penicillium Link	75	15	20,0	
<i>Rhizopus</i> Ehrenb.	7	2	28,5	
Інші	71	4	$5,\!6$	
Всього	328	45	13,7	

Таблиця 1. Фітотоксичні властивості грибів, виділених з кореневої зони пшениці ярої

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, Nº 12

Важлива і різноманітна роль грибів в утворенні біологічно активних сполук, які сприяють росту і розвитку рослин. Серед стимуляторів росту рослин традиційно виділяють п'ять груп речовин: ауксини, гібереліни, цитокініни, етилен і абсцизову кислоту, які загалом розглядаються як фітогормони. Фітогормони беруть участь у координації різних фізіологічних процесів у рослин, регулюють стан спокою і проростання насіння, впливають на утворення коренів, цвітіння і дозрівання плодів. Вони підвищують резистентність рослин щодо несприятливих факторів навколишнього середовища, індукують або, навпаки, пригнічують експресію генів і біосинтез деяких ферментів, пігментів і метаболітів [13, 14].

Багато видів грунтових мікроорганізмів здатні синтезувати фітогормони. Інтерес до вивчення мікроорганізмів-продуцентів фітогормонів і гормоноподібних речовин викликаний як тим, що за допомогою утворюваних ними сполук здійснюється взаємодія клітин, тканин та органів рослинного організму, так і тим, що вони є специфічними посередниками у взаємодії між рослинами і мікроорганізмами, що важливо для становлення і розвитку відносин всередині природних угруповань [13].

Для мікроорганізмів, крім зазначених п'яти основних груп фітогормонів, характерна також здатність синтезувати й інші гормоноподібні речовини, а саме: брасиностероїди, олігосахарини, саліцилову і жасмонову кислоти. Гормони і гормоноподібні речовини, які синтезуються мікроорганізмами, не тільки впливають на рослини, стимулюючи або гальмуючи їхній ріст і фізіологічну активність, а й гармонізують формування і функціонування симбіотичної або асоціативної системи мікроорганізми–рослина.

Первинний скринінг культур грибів, здатних продукувати біологічно активні речовини, проводили за допомогою біотестів, використовуючи насіння та проростки сільськогосподарських культур (табл. 2).

Одержані за результатами скринінгу штами грибів — продуцентів рістстимулювальних речовин досліджували на здатність продукувати ауксини, гібереліни та цитокініни, використовуючи специфічні біотести. Встановлено, що за ауксиновою, гібереліновою і цитокініновою активністю представники роду *Cladosporium* значно переважали всі інші гриби. Найбільшою здатністю продукувати речовини фітогормональної природи відзначалися штами *Cladosporium* sp. 359 та *Cladosporium* sp. 495.

Наступний етап роботи полягав у проведенні ідентифікації отриманих перспективних штамів мікроміцетів.

За результатами морфолого-культуральних дослідженнь штамів *Cladosporium* sp. 359 і *Cladosporium* sp. 495 встановлено, що колонії грибів на сусловому агарі розпростерті, бар-

Рід грибів	Кількість виділених штамів -	З них продуцентів біологічно активних речовин		
		кількість	%	
Acremonium Link	26	6	23,1	
Chaetomium Kunze	2	1	50,0	
Cladosporium Link	4	4	100,0	
Fusarium Link	126	22	17,5	
Penicillium Link	75	8	10,7	
Trichoderma Pers.	6	6	100,0	
Інші	100	12	12,0	
Всього	339	59	17,4	

Таблиця 2. Грунтові гриби-продуценти біологічно активних речовин фітогормональної дії

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12



Рис. 1. Результати ПЛР з видоспецифічними олігонуклеотидними праймерами. 1 — маркер молекулярної маси MassRulerDNA Ladder Mix SM0403; 2 — Cladosporium sp. 495; 3 — Cladosporium sp. 359

хатисті, від маслиново-зелених до маслиново-коричневих, зворотна сторона колонії маслиново-чорна. Конідієносці різної довжини, до 350 мкм, 2–6 мкм завтовшки, середньомаслинові, коричневі, гладкі. Базальні конідії одноклітинні, трапляються з однією перегородкою, 18–22 мкм завдовжки, 3,0–4,0 мкм завтовшки, гладкі. Конідії у довгих гіллястих ланцюжках, одноклітинні, від еліптичної до лимоноподібної форми, 5–8 × 3–4 мкм, маслиново-коричневі, гладкі, трапляються слабошорсткуваті.

Отже, за морфолого-культуральними ознаками зазначені штами грибів можна віднести до виду *Cladosporium cladosporioides* (Fres.) de Vries [4, 15].

Для підтвердження або відхилення висновків за результатами вивчення морфологокультуральних ознак відібраних сапрофітних грибів і їх ідентифікації були проведені молекулярно-генетичні дослідження.

Відомо, що для ідентифікації видів грибів використовуються внутрішні ділянки транскрибції спейсерів ядерної рибосомальної РНК.

В результаті проведення ПЛР-реакції було одержано фрагменти РНК, які розділяли за допомогою електрофорезу в 1,2% агарозі (рис. 1). Використання маркера MassRulerDNA Ladder Mix SM0403 дало можливість встановити, що довжина всіх отриманих фрагментів була в межах від 80 до 100 н. п. В табл. З наведено результати порівняльного аналізу нуклеотидних послідовностей 18S рРНК виділених штамів *Cladosporium* sp. 359 та *Cladosporium* sp. 495 з аналогічними послідовностями референс-штамів з бази даних GenBank.

Аналіз одержаних даних щодо морфолого-культуральних ознак, а також результати молекулярно-генетичного вивчення виділених штамів грунтових сапрофітних грибів *Cladosporium* sp. 359 і *Cladosporium* sp. 495 свідчить про те, що зазначені штами належать до виду *Cladosporium cladosporioides* (Fres.) de Vries.

Таким чином, виділені з кореневої зони пшениці ярої грунтові гриби охарактеризовані за дією на рослини. Виявлено фітопатогенні (37,5%), фітотоксичні (13,7%) мікроміцети, а також гриби-продуценти біологічно активних речовин (17,4% загальної кількості виділених грибів).

Відібрано перспективні штами грунтових грибів, що позитивно впливають на ріст і розвиток рослин і які можна вважати перспективними продуцентами фітогормональних речовин з ауксиновою, гібереліновою та цитокініновою активністю. Ідентифікація відібраних

146

Досліджуваний штам	Вид гриба та його номер у GenBank	Ідентичність, %
Cladosporium sp. 359	Cladosporium cladosporioides, FJ556911.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain M1, FJ556908.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain T4B1c.9P, FJ490621.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain T3B1c.10P, FJ490620.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain NIOCC F8, EU729712.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain MD-2, EU375523.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain STE-U 3683, AY251074.2	100
	Cladosporium cladosporioides strain MUCC552, EU301111.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain MUCC217, EU301110.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain ST1, DQ780410.1	100
Cladosporium sp. 495	Cladosporium cladosporioides, FJ556911.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain M1, FJ556908.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain T4B1c.9P, FJ490621.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain T3B1c.10P, FJ490620.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain NIOCC F8, EU729712.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain MD-2, EU375523.1	100
Cladosporium sp. 495	Cladosporium cladosporioides strain STE-U 3683, AY251074.2	100
	Cladosporium cladosporioides strain MUCC552, EU301111.1	100
	Cladosporium cladosporioides strain MUCC217, EU301110.1	100
	Cladospori um cladosporioides strain ST1, DQ780410.1	100

*Таблиця 3.* Ідентичність сиквенованих фрагментів 18S рРНК виділених штамів роду *Cladosporium* із сиквенсами референс-штамів грибів з бази даних GenBank

штамів за культурально-морфологічними ознаками, а також з використанням видоспецифічних праймерів дозволила визначити їх належність до виду: *Cladosporium cladosporioides* (Fres.) de Vries.

- 1. *Мирчинк Т. Г.* Почвенные грибы как компоненты биогеоценоза // Почвенные организмы как компоненты биогеоценоза. Москва: Наука, 1984. С. 114–130.
- 2. Копилов Є. П. Видове різноманіття мікроміцетів лучно-чорноземного вилугованого грунту кореневої зони пшениці ярої // Агроекологіч. журн. 2010. № 3. С. 55–59.
- Методы экспериментальной микологии: Справочник / Под ред. В. И. Билай. Киев: Наук. думка, 1982. – 549 с.
- 4. *Пидопличко Н. М.* Грибы-паразиты культурных растений. Определитель: В 3 т. Киев: Наук. думка, 1977. Т. 1. 295 с.
- 5. Билай В. И. Фузарии. Киев: Наук. думка, 1977. 444 с.
- 6. *Пидопличко Н. М.* Грибы-паразиты культурных растений. Определитель: В 3 т. Киев: Наук. думка, 1978. Т. 3. 296 с.
- 7. Милько А. А. Определитель мукоральных грибов. Киев: Наук. думка, 1974. 303 с.
- 8. *Пидопличко Н. М.* Грибы-паразиты культурных растений. Определитель: В 3 т. Киев: Наук. думка, 1977. Т. 2. 300 с.
- 9. Пидопличко Н. М. Пенициллии (Ключи для определения видов). Киев: Наук. думка, 1972. 150 с.
- 10. Кириленко Т. С. Определитель почвенных сумчатых грибов. Киев: Наук. думка, 1978. 264 с.
- 11. *Турецкая Р. Х.* Физиология корнеобразования у черенков и стимуляторы роста. Москва: Наука, 1961. 318 с.
- 12. Методические рекомендации по определению фитогормонов. Киев, 1988. 78 с.
- Цавкелова Е. А., Климова С. Ю., Чердынцева Т. А., Нетрусов А. И. Гормоны и гормоноподобные соединения микроорганизмов (обзор) // Прикл. биохимия и микробиология. – 2006. – 42, No 3. – С. 161–168.
- 14. *Цавкелова Е. А., Климова С. Ю., Чердынцева Т. А., Нетрусов А. И.* Микроорганизмы-продуценты стимуляторов роста растений и их практическое применение (обзор) // Там же. 2006. **42**, № 2. С. 133–143.

15. De Hoog G. S., Guarro J., Figueras M. J., Gené J. Atlas of clinical fungi. – 2<sup>nd</sup> ed. – Utrecht; Reus, 2000. – 1126 p.

Інститут мікробіології і вірусології НАН України, Київ Інститут сільськогосподарської мікробіології та агропромислового виробництва НААН України, Чернігів Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ

### Академик НААН Украины В. Ф. Патыка, Е. П. Копылов, В. Г. Спиридонов, О. Б. Копылова

### Характеристика микоценоза корневой зоны яровой пшеницы по функциональному воздействию на растения

Из корневой зоны яровой пшеницы, выращенной на лугово-черноземной выщелоченной почве, в чистую культуру было выделено 328 штаммов микромицетов, относящихся к 15 родам. Полученные штаммы охарактеризованы по действию на растения: фитопатогенные (37,5%), фитотоксические (13,7%), а также продуценты биологически активных веществ (17,4% общей численности выделенных штаммов). Отобраны штаммы почвенных грибов, которые можно считать перспективными продуцентами фитогормональных веществ с ауксиновой, гиббереллиновой и цитокининовой активностью. Идентификация по культурально-морфологическим признакам, а также с использованием видоспецифических праймеров позволила отнести их к виду Cladosporium cladosporioides (Fres.) de Vries.

Academician of the NAAS of Ukraine V. P. Patyka, E. P. Kopilov, V. G. Spiridonov, O. B. Kopilova

### Description of spring wheat root zone mycocenosis by its functional impact on plants

328 fungi strains related to 15 genera are isolated into pure culture from the spring wheat root zone grown up on leached chernozem meadow soil. The obtained strains are described by their impact on plants. Among soil fungi in the spring wheat root zone, 37.5% of strains have been identified as phytopathogenic, 13.7% — as phytotoxic, and 17.4% — as producers of biologically active substances. The selected strains of soil fungi are considered as perspective producers of phytohormonal substances with the auxin, gibberellin, and cytokinin activities. Identification of the strains by morphological and cultural features with the use of species-specific primers allows us to rank them to Cladosporium cladosporioides (Fres.) de Vries. УДК 577.2:616-006

© 2012

#### І.В. Харчук, О. Андрухов, Г.В. Островська, В.К. Рибальченко

# Похідні малеіміду і дигідропіролу як потенційні антипроліферативні та апоптозіндукуючі сполуки

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. Ю. Євтушенком)

Встановлено здатність нових АТФ-конкурентних інгібіторів тирозинкіназ похідного малеіміду МІ-1 та похідного дигідропіролу Д-1 пригнічувати життездатність та проліферативну активність клітин остеосаркоми лінії МG-63 на 80% завдяки зупинці клітинного циклу перед реплікацією ДНК. Активація апоптозу є одним з можливих механізмів протипухлинної активності нових сполук.

Пошук високоселективних препаратів, які пригнічують поділ та ріст злоякісних клітин і не впливають на інші клітини, є одним з найважливіших завдань сучасної протипухлинної терапії [1]. Виявлення онкогенних властивостей протеїнкіназ (ПК), активований стан яких притаманний раковим клітинам різного типу [2], сприяло створенню протипухлинних препаратів нового покоління — цільових інгібіторів ПК. Їх основною перевагою є низька токсичність порівняно з традиційними ліками [3, 4], що значно покращує якість життя онкохворих.

У дослідах *in vivo* було встановлено, що нові АТФ-конкурентні інгібітори тирозинкіназ: похідне малеіміду 1-(4-Cl-бензил)-3-Cl-4-(CF<sub>3</sub>-феніламіно)-1H-пірол-2,5-діон (MI-1) та похідне дигідропіролу 1,4-заміщений 5-аміно-1,2-дигідропірол-3-он (Д-1) [5, 6] виявляють низьку токсичність по відношенню до тканин з високою проліферативною активністю. До таких тканин належать слизова оболонка кишечника [7, 11] і сперматогенний епітелій сім'яників [8], де пригнічення процесів проліферації не перевищувало 30%. Крім того, для MI-1 відмічена низька гепатотоксичність [9] та незначна нефротоксичність [10]. Для Д-1 пригнічення процесів проліферації в слизовій оболонці тонкої та товстої кишки щурів не виявлено [11].

Водночас ефекти обох сполук на клітинні функції досліджені недостатньо. У попередніх дослідженнях на культурах трансформованих і злоякісних клітин людини показана здатність МІ-1 та Д-1 у концентраціях 10–100 мкмоль/л пригнічувати їх проліферативну активність на 80–90%. МІ-1 найефективніше пригнічує поділ клітин аденокарциноми кишечника SW-620, карциноми молочної залози МСF7, меланоми UACC-62, лейкемії SR, недрібноклітинного раку легень А-549 [5]. Д-1 гальмує проліферацію клітин ліній K-562 (еритролейкемія), ССRF-СЕМ (лімфобластна лейкемія), MDA-MB-435 (рак молочної залози), HCT-15 (рак товстої кишки) та SNB-75 (нейробластома) [6]. Інгібування росту нормальних фібробластів і ендотеліоцитів під впливом МІ-1 відбувається лише на 20–30% [5, 12].

Однак ці дослідження були проведені шляхом безпосереднього підрахунку життєздатних клітин, і механізми, що лежать в основі антипроліферативної активності сполук, залишаються нез'ясованими. Тому в подальших дослідженнях на культурах клітин вкрай необхідне використання альтернативних методів.

Наша мета полягала в дослідженні життєздатності, проліферації та апоптозу клітин остеосаркоми лінії MG-63 під впливом нових потенційних протипухлинних сполук похідних малеіміду і дигідропіролу. Клітини лінії MG-63, з одного боку, є злоякісними клітинами, з іншого — проявляють деякі властивості остеобластів [13].

У дослідженнях використана комерційна лінія клітин MG-63 (American Type Culture Collection, США). Клітини MG-63 були культивовані в MEM-середовищі (modified Eagle medium) (Gibco®, "Invitrogen", США). До середовищ культивування додавали 10% ембріональної сироватки бика (fetal bovine serum, FBS), стрептоміцин (50 мкг/мл) і пеніцилін (100 од/мл). Всі культури підтримували при 37 °C в атмосфері, що містить 5% CO<sub>2</sub>, середовище змінювали кожні 3 доби, всі експерименти здійснювали між третім і шостим пасажем.

МТТ-тест базується на вимірюванні функціональної активності мітохондрій клітин і використовується для оцінки проліферативної активності життєздатних клітин [14]. Клітини були розсіяні в 500 мл MEM з 10% FBS зі щільністю 2 · 10<sup>4</sup> на лунку в 24-лункові планшети. Після 24 год середовище в експериментальних лунках було замінене на відповідне з 1% FBS та досліджуваними концентраціями MI-1 і Д-1. За контроль були взяті клітини, які не піддавали впливу сполук. Кожну групу складали 6 різних лунок. Після 4 і 24 год впливу сполук життєдіяльність клітин оцінювали за допомогою MTT-тесту, який проводили згідно з інструкцією виробника ("Sigma", США).

Синтетичний нуклеозид бромдезоксиуридин (БДУ) заміщує тимідин під час реплікації ДНК протягом S-фази клітинного циклу. Рівень інкорпорації БДУ в клітини є індикатором їх проліферації [15]. Фарбування специфічними антитілами з флюоресцентною міткою (FITC) до інкорпорованого БДУ поєднували з фарбуванням 7-аміно-актиноміцином D (7-AAD), який вказує на загальну кількість ДНК. За допомогою проточного цитометра (FACS Calibur, Becton Dickenson, США) аналізували позицію клітин у клітинному циклі (G0/G1, S, G2/M фази) за рівнем синтезу ДНК. Для БДУ-тесту використовували 6-лункові планшети, що містили 0,35 · 10<sup>6</sup> клітин в 3 мл середовища в лунці після 24 год впливу МІ-1 та Д-1 у концентраціях 1 і 10 мкмоль/л. Щоразу аналізували 10000 клітин.

Дослідження апоптозу клітин MG-63 проводили за допомогою проточної цитометрії після фарбування клітин специфічними антитілами з флюоресцентною міткою до анексину V (Annexin V-FITC Apoptosis Detection Kit I, BD Pharmitrogen, США), що специфічно зв'язується з фосфатидилсерином на клітинній поверхні, і пропідіум йодидом, який є маркером мертвих клітин [14]. Транслокація фосфатидилсерину з внутрішньої сторони плазматичної мембрани на зовнішню є однією з найбільш ранніх подій апоптозу. Клітини розсіювали в 6-лункові планшети в кількості  $0,7\cdot10^6$  на лунку в 3 мл середовища без сироватки та інкубували 24 год з МІ-1 та Д-1 в концентраціях  $10^{-6}$  і  $10^{-5}$  моль/л.

Дані подано як  $M \pm SD$ , де M — середнє значення, SD — стандартне відхилення. Після підтвердження нормального розподілу всіх даних за допомогою тесту Колмогорова– Смірнова статистично значуща різниця між дослідними групами і контролем була проаналізована з використанням *t*-тесту Стьюдента. Аналіз даних проведено за допомогою статистичної програми SPSS 14.0 (SPSS Inc, США). Різниця між дослідними групами і контролем вважалась статистично значущою при P < 0,05.

При порівнянні впливу двох сполук на життєздатність клітин лінії MG-63 в діапазоні концентрацій 0,01–10 мкмоль/л встановлено, що обидві сполуки не проявляють ефекту при концентраціях нижче 1 мкмоль/л, а їх ефективність відрізняється лише при максимальній концентрації 10 мкмоль/л: MI-1 пригнічує проліферативну активність клітин на 84%, а Д-1 — на 40%. З урахуванням таких особливостей було проведено серію експериментів



Рис. 1. Ефект МІ-1 (*a*) та Д-1 (б) на життєздатність клітин лінії МG-63 після 4 та 24 год впливу. \* — p < 0,05 по відношенню до контролю. Значення оптичної густини (od) при різних концентраціях були нормалізовані із середнім значенням контролю (= 1). Значення наведені як  $M \pm SD$  (SD — стандартне відхилення)

при різних термінах впливу (4 та 24 год), де концентраційні діапазони були підібрані індивідуально — для МІ-1 0,1–10 мкмоль/л, для Д-1 1–100 мкмоль/л з введенням проміжних концентрацій.

Встановлено, що після 4 год впливу МІ-1 на клітини лінії МG-63 кількість життєздатних клітин зменшується незалежно від концентрації на 35–40% у досліджуваному діапазоні, а після 24 год впливу — на 70–77% з незначною концентраційною залежністю (рис. 1, *a*). За тих самих умов Д-1 виявляє менший ефект після 4 год впливу: ефективність пригнічення росту клітин при дії препарату в концентрації до 10 мкмоль/л становить лише 4–10% і тільки з концентрації 30 мкмоль/л зростає до 30–35%. За умов 24-годинного впливу кількість життєздатних клітин зменшується на 70–80% (див. рис. 1, *б*). Тобто за здатністю пригнічувати клітинну проліферацію і життєздатність клітин остеосаркоми лінії MG-63 MI-1 є більш ефективним після 4 год впливу порівняно з Д-1, при тривалому впливі ефективність обох сполук майже однакова.

За результатами БДУ-тесту визначено, що під впливом МІ-1 і Д-1 кількість клітин, що знаходяться в G0/G1-фазі, зростає на 30%, і одночасно кількість клітин у S-фазі зменшуєть-



Рис. 2. Результати БДУ-тесту для клітин лінії MG-63 у контролі (*a*) і після 24 год впливу MI-1 (*б*) та Д-1 (*в*) у концентрації 10 мкмоль/л. Флюоресцентний сигнал від маркера загальної кількості ДНК (7-AAD) подавався в лінійній послідовності (вісь абсцис), а флюоресцентний сигнал від БДУ-специфічних антитіл — у логарифмічній (вісь ординат). G2 + M, S, G0/G1 – фази клітинного циклу, А — апоптоз

ся на 70–90% (табл. 1, рис. 2). Це свідчить про зупинку клітинного циклу в точці рестрикції G1/S. Для МІ-1 кількість клітин, що вступає в мітотичний поділ (G2 + M), зменшується на 60–65%, для Д-1 — на 35–40%. Кількість апоптотичних клітин під впливом МІ-1 зростає в 3 рази при концентрації 10 мкмоль/л, для Д-1 спостерігається незначне збільшення.

*Таблиця 1.* Співвідношення клітин у різних фазах клітинного циклу під впливом МІ-1 та Д-1 (G2+M, S, G0/G1 — фази клітинного циклу та апоптоз)

	Кількість клітин, %					
Фаза клітинного	Контроли	MI-1		Д-1		
циклу	контроль	1 мкмоль/л	10 мкмоль/л	1 мкмоль/л	10 мкмоль/л	
G2+M	$14,\!43$	$5,\!54$	5,08	$9,\!62$	8,86	
$\mathbf{S}$	$13,\!18$	3,78	$1,\!44$	2,38	1,94	
m G0/G1	65,78	84,78	84,02	83,92	$85,\!28$	
Апоптоз	1,92	$3,\!30$	$6,\!18$	2,58	2,36	

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12



Рис. 3. Співвідношення життєздатних клітин, клітин на ранній стадії апоптозу, загиблих шляхом апоптозу і некрозу лінії MG-63 після впливу MI-1 (*a*) та Д-1 (*б*) протягом 24 год

Отже, результати BrdU-тесту свідчать про те, що MI-1 і Д-1 зупиняють клітинний цикл клітин остеосаркоми лінії MG-63 перед реплікацією ДНК.

Для більш детального аналізу впливу на життєздатність та клітинну загибель шляхом апоптозу лінії MG-63 було проведено дослідження у розширеному діапазоні концентрацій, раніше визначеному для обох сполук. Встановлено, що MI-1 у концентраціях нижче 1 мкмоль/л не справляє впливу на співвідношення живих та мертвих клітин лінії MG-63 порівняно з контролем (рис. 3). Таке співвідношення клітин при дії MI-1 у концентрації 10 мкмоль/л приблизно відповідає співвідношенню, встановленому для Д-1 у концентрації 1 мкмоль/л приблизно відповідає співвідношенню, встановленому для Д-1 у концентрації 1 мкмоль/л: життєздатних клітин — близько 50%, клітин на ранній стадії апоптозу — близько 23–28%, клітин на пізній стадії апоптозу — близько 16–23%, некротизованих клітин — 3–4%. При дії Д-1 у вищих концентраціях відбувається перерозподіл між життєздатними клітинами і клітинами, що знаходяться у ранній та пізній стадії апоптозу: кількість останніх збільшується, а життєздатних — зменшується. Для Д-1 у концентрації 30 мкмоль/л відмічається деяке зменшення кількості клітин на ранній стадії апоптозу і збільшення кількості клітин, загиблих шляхом апоптозу, а при концентрації 100 мкмоль/л майже всі клітини гинуть шляхом апоптозу. Тобто апоптоз є основною формою загибелі клітин під дією обох сполук, з яких Д-1 є більш токсичною.



Рис. 4. Результати дослідження апоптозу клітин лінії MG-63, отримані на проточному цитометрі для контролю (*a*), MI-1 (*б*) та Д-1 (*б*) у концентрації 10 мкмоль/л. Анексин V (A) є маркером ранньої стадії апоптозу, пропідіум йодид (P) — маркер клітин, загиблих шляхом некрозу. А-, P- — живі клітини; A+, P- — клітини на ранній стадії апоптозу; A-, P+ — мертві клітини, що загинули шляхом некрозу; A+, P+ — пізній апоптоз

На рис. 4 наведено результати, отримані на проточному цитометрі для контролю і МІ-1 та Д-1 у концентрації 10 мкмоль/л.

Таким чином, за здатністю пригнічувати життєздатність клітин остеосаркоми лінії MG-63 MI-1 є більш ефективним після 4 год впливу порівняно з Д-1. Після 24 год впливу ефективність обох сполук майже однакова і сягає 80%. Зниження кількості життєздатних клітин відбувається завдяки зупинці клітинного циклу перед реплікацією ДНК. Отримані дані свідчать про те, що активація апоптозу є одним з можливих механізмів протипухлинної активності досліджених сполук.

Робота виконана спільно з Віденським медичним університетом в рамках програми з наукового співробітництва між Україною і Республікою Австрія на 2011–2012 рр. та є фрагментом НДР "Молекулярні механізми протипухлинної активності нового похідного малеіміду".

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

154

- Arias J. L. Drug targeting strategies in cancer treatment: an overview // Mini Rev. Med. Chem. 2011. -11, No 1. - P. 1-17.
- 2. Blume-Jensen P., Hunter T. Oncogenic kinase signaling // Nature. 2001. 411. P. 355-365.
- 3. Kim J. A. Targeted therapies for the treatment of cancer // Amer. J Surg. 2003. 86, No 3. P. 264-268.
- Sathornsumetee S., Reardon D. A., Desjardins A. et al. Molecularly targeted therapy for malignant glioma // Cancer. 2007. 110, No 1. P. 13–24.
- Дубініна Г. Г., Головач С. М., Козловський В. О. та ін. Антипроліферативна дія нових похідних 1-(4-R-бензил)-3-R1-4-(R2-феніламіно)-1H-пірол-2,5-діону // Журн. орг. та фармацевт. хімії. – 2007. – Вип. 5, № 1. – С. 39–49.
- 6. *Дубініна Г. Г., Воловенко Ю. М.* Сполука 1,4-заміщених 5-аміно-1,2-дигідропірол-3-онів, що має протиракову активність // Пат. № 22204 UA від 25.04.2007.
- Линчак О. В., Харчук І. В., Карпезо Н. О., Островська Г. В., Рибальченко В. К. Морфо-функціональний стан органів шлунково-кишкового тракту після впливу похідного малеіміду МІ-1 протягом місяця // Соврем. проблемы токсикологии. 2011. № 1–2 (52). С. 52–55.
- Харчук І. В., Карпезо Н. О., Островська Г. В. та ін. Морфо-функціональні зміни в сім'яниках щурів під впливом нового антинеопластичного препарату, похідного малеіміду // Там же. – 2008. – № 1. – С. 61–64.
- Філінська О. М., Яблонська С. В., Мандрик С. Я. та ін. Стан антиоксидантної системи печінки та матриксної металопротеїнази-2 товстого кишечника при дії похідного малеіміду за умов експериментального колоректального канцерогенезу щурів // Укр. біохім. журн. – 2010. – 82, № 4. – С. 27–35.
- Харчук І. В., Карпезо Н. О., Островська Г. В., Рибальченко Т. В., Рибальченко В. К. Особливості морфофункціонального стану нирок під впливом різних доз та тривалості дії потенційного цитостатика похідного малеіміду 1-(4-Cl-бензил)-3-Cl-4-(CF<sub>3</sub>-феніламіно)-1H-пірол-2,5-діону // Доп. НАН України. – 2009. – № 10. – С. 185–188.
- Kuznetsova G., Volovenko Y., Ostrovska G., Volovenko T., Rybalchenko V. The comparison of effects of cytostatic compounds dihydropyrrol derivative and 5-fluoruracil on rat large intestine tunica mucosa // GUT. - 2011. - Vol. 60, Suppl. 3. - P. A317.
- Yablonska S., Lynchak O., FIlinska O. et al. Antiproliferative effects and influence on liver condition after per os administration of novel cytostatic maleimide derivate // FEBS Journal "Life's molecular interactions: 34<sup>th</sup> FEBS Congress". – 2009. – 276. – P. 352.
- Zhang Yu., Schedle A., Matejka M. et al. The proliferation and differentiation of osteoblasts in co-culture with human umbilical vein endothelial cells: An improved analysis using fluorescence-activated cell sorting // Cell. Mol. Biol. Lett. – 2010. – 15, No 4. – P. 517–529.
- Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays // J. Immunol. Meth. – 1983. – 65. – P. 55–63.
- Pamula E., Bacakova L., Filova E. et al. The influence of pore size on colonization of poly(L-lactide-glycolide) scaffolds with human osteoblast-like MG 63 cells in vitro // J. Mater. Sci.: Materials in Medicine. 2008. 19, No 1. P. 425 435.

ННЦ "Інститут біології" Київського національного університету ім. Тараса Шевченка Віденський медичний університет, Австрія Надійшло до редакції 05.04.2012

### И.В. Харчук, О. Андрухов, Г.В. Островская, В.К. Рыбальченко

### Производные малеимида и дигидропиррола как потенциальные антипролиферативные и апоптозиндуцирующие соединения

Установлена способность новых АТФ-конкурентных ингибиторов тирозинкиназ производного малеимида МИ-1 и производного дигидропиррола Д-1 подавлять жизнеспособность и пролиферативную активность клеток остеосаркомы линии MG-63 на 80% благодаря остановке клеточного цикла перед репликацией ДНК. Активация апоптоза является одним из возможных механизмов противоопухолевой активности новых соединений.

### I. V. Kharchuk, O. Andrukhov, G. V. Ostrovska, V. K. Rybalchenko

### Maleimide and dihydropyrrol derivatives as potential antiproliferative and apoptosis-inducing compounds

The capacity of novel ATP-competitive inhibitors of tyrosine kinases, maleimide derivative MI-1 and dihydropyrrol derivative D-1, to inhibit the viability and the proliferative activity of osteosar-coma cells line MG-63 to 80% due to cell cycle arrest before DNA replication has been established. Activation of apoptosis is one of the possible mechanisms of antitumor activity of the novel compounds.

УДК 577.215:582.683.2:621.311.25

© 2012

#### Г.В. Шевченко, А.С. Талалаев, Дж. Дунан

### Стойкость проростков Arabidopsis thaliana из зоны Чернобыльской АЭС к действию ДНК-повреждающих факторов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Е. Л. Кордюм)

Показано, что проростки Arabidopsis thaliana, выросшие из семян, собранных в 30- и 10-километровой зоне Чернобыльской АЭС, характеризуются повышенной стойкостью к ДНК-повреждающим факторам (тяжелым металлам и радиомиметикам). Впервые установлено, что механизм стойкости ДНК формируется на ранних этапах развития растений и осуществляется за счет активации систем репарации ДНК.

Развитие атомной энергетики и сопутствующие техногенные катастрофы в данной области обусловливают необходимость изучения влияния радиации на живые организмы. Известно, что в результате взрыва атомного реактора Чернобыльской АЭС в почву попали радиоактивные элементы стронций-90 (Sr<sup>2+</sup>) и цезий-137 (Cs<sup>+</sup>) с периодами полураспада 29 и 30 лет соответственно, которые создают определенный уровень радиации и в настоящее время. Однако, несмотря на хроническую радиацию, состояние растительности в зоне ЧАЭС свидетельствует о способности растений адаптироваться к данным условиям. Как известно, радиация воздействует на геном живых организмов, вызывая различные повреждения вплоть до одно- и двуцепочечных разрывов ДНК. В связи с этим актуальным является изучение состояния ДНК растений после 25-летнего воздействия радиации в природных условиях. Мы определяли стойкость растений к генотоксичным факторам, присутствующим в зоне, а именно к воздействию тяжелых металлов и радиации, влияние которых моделировалось кадмием  $(Cd^{2+})$  и радиомиметиком блеомицином. Также определяли экспрессию маркерных генов, участвующих в репарации ДНК. В качестве объекта исследования использовали растение Arabidopsis thaliana (Brassicaceae), широко представленное во флоре зоны. Диплоидный геном A. thaliana полностью секвенирован, поэтому данное растение является удобной моделью для молекулярных и генетических подходов.

Полученные данные показали, что A. thaliana из зоны ЧАЭС переносят генотоксический стресс лучше, чем растения из незагрязненных территорий. Впервые установлено, что повышенная стойкость к воздействию радиомиметика проявляется на ранних этапах развития растений A. thaliana и зависит от активации систем репарации ДНК.

Материал и методы исследования. В мае-июне 2009–2010 гг. семена растений A. thaliana собирали в 10 км (Ч-10 км) зоне отчуждения и 30 км (Ч-30 км) зоне отселения. Среднегодовой уровень <sup>137</sup>Cs в зоне отчуждения в настоящее время составляет около 15–40 Ки/км<sup>2</sup>, в зоне отселения — 1–5 Ки/км<sup>2</sup>, а <sup>90</sup>Sr — 1,08–2,7 и 0,1–0,5 Ки/км<sup>2</sup> соответственно. Семена контрольных растений собирали в районе Киевской области (КО) (среднегодовой уровень <sup>137</sup>Cs — менее 1 Ки/км<sup>2</sup>, а <sup>90</sup>Sr — менее 0,1 Ки/км<sup>2</sup>). В качестве второго контроля использовали дикий тип Columbia (Col–0). Исследовали второе поколение растений (не менее пяти растений в каждом эксперименте).

Проращивание семян A. thaliana осуществляли в двух вариантах.

Вариант I. Семена проращивали на питательной среде Murashige–Skoog (MS) [1] в течение 7 сут до появления первых настоящих листьев. Затем 7-суточные проростки переносили на среду MS с добавлением генотоксинов (CdCl<sub>2</sub> или блеомицина) и выращивали в течение следующих 7 сут. CdCl<sub>2</sub> добавляли в среду MS в концентрациях 25, 50, 75, 100 и 200 мкМ, а блеомицин — в концентрациях 0,25, 0,5, 1 и 2 мкг/мл [2, 3].

Вариант II. Растения проращивали непосредственно на среде с генотоксином в течение 14 сут до появления листьев розетки.

Измеряли длину корней 14-суточных проростков. Определяли процент ингибирования роста корней, который рассчитывали по отношению прироста корней на среде с генотоксином к приросту в контроле. Статистическую обработку полученных результатов проводили с использованием программы Origin 7.5.

Анализ экспрессии генов методом полимеразной цепной реакции (ПЦР) в реальном времени. Экспрессию маркерных генов репарации ДНК исследовали у 14-суточных проростков, выращенных на среде с блеомицином. Количественный анализ ПЦР в реальном времени [4] проводили с использованием амплификатора Real-Time PCR IQ-Cycler ("BioRad", Великобритания). Специфические пары праймеров конструировали по базе данных NCBI (http://www.ncbi.nlm.nih.gov) (табл. 1).

**Результаты исследования.** Влияние тяжелого металла. Выращивание растений на среде с Cd<sup>2+</sup> в течение 7 сут (вариант I) и 14 сут (вариант II) обнаружило дозозависимое ингибирование роста корней, которое не зависело от времени внесения в среду кадмия (рис. 1). Установлено, что корни проростков Ч-10 км и Ч-30 км росли быстрее, чем корни контрольных КО и Col-0 (рис. 1).

Влияние радиомиметика. Влияние блеомицина, как и тяжелого металла  $Cd^{2+}$ , также приводило к дозозависимому ингибированию роста корней в обоих вариантах проращивания. При этом действие блеомицина зависело от способа внесения его в среду. Так, в I варианте проращивания, после переноса 7-суточных проростков на среду с блеомицином, и контрольные и исследуемые проростки проявляли приблизительно одинаковую чувствительность к генотоксину. При этом разница между контрольными и экспериментальными растениями не обнаруживалась (рис. 2, *a*). Во II варианте проращивания (т. е. при непосред-

Ген	GenBank	Последовательности праймеров
Ku70	AK221642.1	5'-CCCTTTATAGTGCTCTCTGGGTTG-3',
		5'-GAGATGCCAAGGTCTTGTGCAT-3'
RAD54	DQ912973.1	5'-GCCTCTGGTACTGAGAATATCG-3',
		5'-CCAGCTTCCTAGATCTTCTTCC-3'
PARP	AJ131705.1	5'-GAAGACACTAGTGAGAGCCTTG-3',
		5'-GATACCGGTAGAGAGATCAGAC-3'
CYCB1;1	$NM_{119913.2}$	5'-CTGTTGAGAGTGAATGGAGG- $3'$ ,
		5′-TAACCGACAAGAACCGATCC-3′
BRCA1	AY081328.1	5'-CATTGATTGGATTAAGGCGTG- $3'$ ,
		5'-GATAAGGTCCTTCTCGTATTCC- 3'
$EF-1\_alfa$	AY128802.1	5'-TGAGCACGCTCTTCTTGCTTTCA- $3'$ ,
		5′-GGTGGTGGCATCCATCTTGTTACA-3′
Actin2	AY096381.1	5'-CCTCAAAGACCAGCTCTTCC- $3'$ ,
		5'-CAAGACTTCTGGGCATCTGA-3'

Таблица 1. Список анализированных генов

158

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, Nº 12



Рис. 1. Ингибирование прироста корне<br/>йA. thaliana на среде с ${\rm CdCl_2};$  проращивание:<br/> a-вариант I; b-вариант II



Рис. 2. Ингибирование прироста корне<br/>йA. thalianaна среде с блеомицином; проращивание:<br/> a-вариант I;  $\delta-$ вариант II

ственном воздействии блеомицина на проростки) у проростков Ч-10 км и Ч-30 км отчетливо прослеживалась пониженная чувствительность к генотоксину (см. рис. 2, *б*).

Анализ РТ-ПЦР. Для анализа ПЦР в реальном времени мы выбрали гены, участвующие в наиболее изученных на сегодня путях репарации ДНК: негомологичном соединении концов (NHEJ) — KU70; гомологичной рекомбинации (HR) — RAD54, BRCA1 (Breast Cancer Suppressor Protein); репарации путем вырезания (base excision repair pathway) — PARP (Poly (ADP-ribose) polymerase). Также изучали экспрессию гена CycB1;1 (циклин В), который является маркером клеточной пролиферации и ареста клеток в фазе G2/M клеточного цикла [5]. Установлено, что при воздействии блеомицина повышалась экспрессия генов CycB1;1 и BRCA1 (рис. 3), а экспрессия генов RAD54, Ku70 и PARP существенно не изменялась.

Обсуждение результатов исследования. Анализ прироста корней на среде с Cd<sup>2+</sup> и блеомицином свидетельствует о том, что проростки *A. thaliana*, выращенные из семян из 10 км и 30 км зоны ЧАЭС, оказались более стойкими к действию генотоксинов, чем проростки из семян, собранных вне Чернобыля, и семян Col-0.



Рис. 3. Экспрессия генов *CycB1;1* (*a*) и *BRCA1* (*б*) у 14-суточных проростков *A. thaliana* при воздействии блеомицина

Стойкость к действию генотоксинов у чернобыльских растений обнаруживали и другие исследователи [6]. Так, показано, что семена *A. thaliana*, собранные через 5–6 лет после аварии, давали растения, более стойкие к мутагенам, чем семена, собранные через 3–4 года после аварии. Это указывает на адаптацию в пределах популяции, которая подвергалась продолжительному воздействию хронической ионизирующей радиации [6].

Выращивание растений на среде с  $Cd^{2+}$  и блеомицином в варианте I и II (предусматривающими влияние генотоксинов на ранние (7 сут) и более поздние стадии развития (14 сут)) впервые позволило выявить две противоположные тенденции в чувствительности к разным генотоксинам. Так, низкая чувствительность к кадмию не зависела от стадии развития растения. Напротив, низкая чувствительность к радиомиметику блеомицину обнаруживалась лишь в течение первых 7 сут роста и не проявлялась в случае действия радиомиметика на более поздней стадии развития. Предполагается, что разница в чувствительности к действию тяжелого металла и радиомиметика может быть обусловлена различиями в механизмах их действия. Так,  $Cd^{2+}$  влияет на ДНК растений опосредованно путем активации активных форм кислорода [3], действие которых ингибирует восстановление ДНК. Блеомицин непосредственно воздействует на геном и, как и ионизирующая радиация, вызывает одно- и двуцепочечные разрывы ДНК [7].

Известно, что ранняя стадия развития растений характеризуется пролиферативной активностью меристемы корня и, возможно, что механизм стойкости ДНК сопряжен именно с активностью меристемы. Это предположение подтверждает повышенная экспрессия гена CycB1;1 у растений A. thaliana, свидетельствующая об интенсивной клеточной пролиферации. Обнаружено также, что экспрессия CycB1;1 повышается и при разрывах ДНК [8]. CycB1;1 способствует аресту клеток в фазе G2 перед переходом в митоз и, таким образом, блокирует пролиферацию клеток с поврежденной ДНК [5].

О пролиферативной активности меристемы свидетельствует и повышение экспрессии другого маркерного гена, а именно *BRCA1* [9, 10]. Также *BRCA1* необходим для эффективного восстановления двойных разрывов ДНК в процессе, известном как гомологичная рекомбинация (HR) [11, 12]. И. Ковальчук с соавт. [6] отмечали, что частота гомологичной рекомбинации у растений, выращенных из семян 1990–1992 гг. сбора в зоне ЧАЭС, была ниже, чем у растений, полученных из семян 1987–1989 гг. сбора, что является доказательством адаптации растений.

Помимо участия в гомологичной рекомбинации, BRCA1 способен расщеплять  $\gamma$ -тубулин и влиять на нуклеацию микротрубочек в центрах их организации [13], что способствует рос-

ту и пролиферации клеток меристемы. Возможно, этим также объясняется участие *BRCA1* в цитокинезе [14] и клеточной пролиферации [15].

Таким образом, наши исследования впервые показали, что после 25-летнего воздействия хронической радиации в природных условиях зоны ЧАЭС у проростков *A. thaliana* на ранних этапах развития формируется механизм стойкости генома к действию радиации. Формирование механизма стойкости происходит во время интенсивной пролиферации клеток меристемы и осуществляется за счет активации репаративных процессов ДНК. Данный механизм имеет адаптивное значение и направлен на сохранение целостности генома растений и ограничение потенциально вредных перестроек в условиях хронической радиации.

- Murashige T., Skoog F. A revised medium for rapid growth and bioassays with tobacco tissue cultures // Physiol Plant. - 1962. - 15, No 3. - P. 473-497.
- Menke M., Chen I.-P., Angelis K., Schubert I. DNA damage and repair in Arabidopsis thaliana as measured by the comet assay after treatment with different classes of genotoxins // Mutat. Res. - 2001. - 493. -P. 87-93.
- Rodríguez-Serrano M., Romero-Puertas M. C., Pazmiño D. et al. Cellular response of Pea plants to cadmium toxicity: cross talk between reactive oxygen species, nitric oxide, and calcium // Plant Physiol. – 2009. – 150. – P. 229–243.
- 4. Livak K. J., Schmittgen T. D. Analysis of relative gene expression data using real-time quantitative PCR and the 2-ΔΔ CT method // Methods. 2001. 25. P. 402–408.
- Wu S., Scheible W. R., Schindelasch D., Van Den Daele H. et al. A conditional mutation in Arabidopsis thaliana separase induces chromosome non-disjunction, aberrant morphogenesis and cyclin B1;1 stability // Development. – 2010. – 137. – P. 953–961.
- Kovalchuk I., Abramov V., Pogribny I., Kovalchuk O. Molecular aspects of plant adaptation to life in the Chernobyl zone // Plant Physiol. – 2004. – 135, No 1. – P. 357–363.
- Markmann-Mulisch U., Wendeler E., Zobell O. et al. Differential requirements for Rad51 in Physicomitrella patens and Arabidopsis thaliana development and DNA damage repair // Plant Cell. - 2007. - 19. -P. 3080-3089.
- Culligan K. M., Robertson C. E., Foreman P. et al. ATR and ATM play both distinct and additive roles in response to ionizing radiation // Plant J. - 2006. - 48. - P. 947-961.
- 9. Lomonosov M., Anand S., Sangrithi M. et al. Stabilization of stalled DNA replication forks by the BRCA2 breast cancer susceptibility protein // Genes Dev. 2003. 17. P. 3017–3022.
- Bartek J., Lukas C., Lukas J. Checking on DNA damage in S phase // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2004. –
   5. P. 792–804.
- Hughes-Davies L., Huntsman D., Ruas M. et al. EMSY links the BRCA2 pathway to sporadic breast and ovarian cancer // Cell. – 2003. – 115. – P. 523–535.
- Boulton S. J. Cellular functions of the BRCA tumour-suppressor proteins // Biochem. Soc. Trans. 2006. 34. – P. 633–645.
- 13. Binarova P., Cenklova V., Prochazkova J. et al. Gamma-tubulin is essential for acentrosomal microtubule nucleation and coordination of late mitotic events in Arabidopsis // Plant Cell. 2006. 18. P. 1199–1212.
- Nakanishi A., Han X., Saito H. et al. Interference with BRCA2, which localizes to the centrosome during S and early M phase, leads to abnormal nuclear division // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 2007. – 355. – P. 34–40.
- Tian X. X., Rai D., Li J. et al. BRCA2 suppresses cell proliferation via stabilizing MAGE-D1 // Cancer Res. – 2005. – 65. – P. 4747–4753.

Институт ботаники им. Н.Г. Холодного НАН Украины, Киев Институт биологических, экологических и сельскохозяйственных наук Университета г. Абериствиз, Великобритания Поступило в редакцию 22.03.2012

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, №12

161

#### Г.В. Шевченко, А.С. Талалаєв, Дж. Дунан

### Стійкість проростків Arabidopsis thaliana із зони Чорнобильської AEC до дії ДНК-руйнуючих факторів

Показано, що проростки Arabidopsis thaliana, які виросли з насіння, зібраного у 30- та 10-кілометровій зоні Чорнобильської АЕС, характеризуються підвищеною стійкістю до ДНК-руйнуючих факторів (важких металів та радіоміметиків). Вперше визначено, що механізм стійкості ДНК формується на ранніх етапах розвитку рослин за рахунок активації систем репарації ДНК.

#### G.V. Shevchenko, A.S. Talaliev, J. Doonan

### Arabidopsis thaliana seedlings from the Chernobyl NPP zone are tolerant to DNA-damaging agents

Arabidopsis thaliana seedlings which were germinated from seeds gathered in the 30-km and 10-km Chernobyl NPP zones are tolerant to DNA damaging agents (heavy metals and radiomimetics). For the first time, it is shown that the mechanism of DNA tolerance is established at the first stages of plant development and is facilitated by the activation of DNA repair systems.





БІОХІМІЯ

УДК 577.152.087:581.2 © 2012

Л. М. Бабенко, Л. В. Войтенко, Т. Д. Скатерна, член-кореспондент НАН України Л. І. Мусатенко

## Ідентифікація ліпоксигеназної активності в спороносних пагонах *Equisetum arvense* L.

Досліджено активність ліпоксигенази в репродуктивних (спороносних) пагонах Equisetum arvense L. Ідентифіковано наявність двох форм ліпоксигенази — 13-ЛОГ та 9-ЛОГ. Встановлено чітку залежність їх розподілу в різних органах надземної та підземної частин репродуктивного пагона хвоща польового на різних етапах його розвитку.

Ліпоксигенази (лінолеат:кисень:оксидоредуктази КФ 1.13.11.12 (ЛОГ)) — це клас негемових залізовмісних діоксигеназ, які каталізують окиснення поліненасичених жирних кислот (ПНЖК), що містять 1,4-цис-, цис-пентадієнову систему, з утворенням гідропероксидів транс-, цис-кон'югованих дієнів [1]. Ця реакція є ключовою у ліпоксигеназному каскаді [2]. Подальші перетворення ферментами ліпоксигеназної системи призводять до утворення окиснених похідних ПНЖК, у тому числі фізіологічно активних сполук — оксиліпінів, які забезпечують відповідь організму на дію абіотичних та біотичних стресів, участь у процесах росту, розвитку, старіння клітин та апоптозі, захисті при патогенному ураженні [3]. Ліпоксигеназна активність була виявлена в широкому спектрі організмів, включаючи тварин, вищі рослини, папоротеподібні, прокаріотичні і еукаріотичні водорості, пекарські дріжджі та інші гриби, ціанобактерії [4–6]. Більша частина ЛОГ є розчинними цитоплазматичними ензимами, але виявлені вони також у хлоропластах, мітохондріях та вакуолі. Завдяки високому вмісту і відносній стабільності деякі ЛОГ у вищих рослин були виділені й очищені до гомогенного стану, а також детально охарактеризовані з точки зору їхньої структури і властивостей [7]. Однак чіткої картини щодо поширеності ЛОГ у нижчих рослин немає.

Мета дослідження полягала у вивченні ліпоксигеназної активності репродуктивних пагонів та кореневища на різних етапах розвитку хвоща польового *(Equisetum arvense L.)*.

Матеріали і методи. Хвощ польовий — багаторічна трав'яниста рослина, що має пагони двох типів: репродуктивні (спороносні) і вегетативні (асимілюючі). Спороносні пагони — рожево-бурі, нерозгалужені, членисто-кільчастої будови, складаються з 6–7 міжвузлів і коротких вузлів, від яких відходять розміщені кільцями листки, що зростаються між

собою основою, утворюючи потовщені кільцеві піхвові прилистки з 8–10 чорно-бурими зубцями. Спороносні пагони, що з'являються навесні (квітень-початок травня), на верхівках несуть яйцеподібно-циліндричні стробіли зі спорангіями, в яких утворюються спори. Після дозрівання спор репродуктивні пагони відмирають, а замість них розвиваються вегетативні. Кореневище бурувато-чорне, сильно розгалужене містить бульбочки, які утворюються в другій половині літа [8]. Досліджували свіжозібрані спороносні пагони хвоща на різних стадіях його фізіологічного розвитку (закритого та відкритого стробіла), які розділяли на органи — стробіл, 4–6 верхні міжвузля та кільця листків, 1–3 нижні міжвузля та кільця листків, кореневище (нумерацію проводили від кореневища).

Проби грунту були відібрані з місць зростання *E. arvense* для характеристики його кислотно-лужного стану. Визначали pH водної та сольової витяжок грунту. Для визначення pH водної витяжки 20 г грунту, висушеного до повітряно-сухого стану, переносили в колбу і додатково вносили 50 мл дистильованої води. Розчин добре збовтували потягом 1 год і залишали відстоюватись на 24 год до повного осадження грунту і освітлення водної витяжки. Величину pH грунту вимірювали за допомогою електродів, які обережно занурювали в розчин. Для визначення pH сольової витяжки 20 г грунту, висушеного до повітряно-сухого стану, переносили в колбу і додатково вносили 50 мл 1н КСІ. Розчин добре збовтували потягом 1 год і залишали відстоюватись на 24 год до повного осадження грунту і освітлення розчину. У колбу обережно, щоб не сколотити розчин, занурювали електроди і вимірювали величину pH. Ступінь кислотності грунту визначали, користуючись таблицею [9].

Для одержання ензимного екстракту наважки тканин гомогенізували в охолодженому до 4 °C 0,1 М фосфатному буфері (рН 6,3) з додаванням 2 мМ фенілметилсульфонілфториду (ФМСФ). Після 30-хв екстракції при перемішуванні гомогенат центрифугували на центрифузі ("WPW-310", Польща) при 10000 об/хв протягом 20 хв. Отриманий супернатант використовували для визначення ензиматичної активності. Вміст білка визначали за методом Бредфорд [10]. Кінетичні вимірювання проводили на спектрофотометрі СФ 46 (Росія). Для побудови рН-залежностей стаціонарних швидкостей реакції ліпоксигеназного окиснення лінолевої кислоти використовували такі буферні розчини: pH 4,0-5,5 — 0,1 M Na-ацетатний; pH 6,0–8,0 — 0,1 M Na-фосфатний; pH 8,0–9,5 — 0,1 M боратний. Реакційна суміш для визначення активності 9-ЛОГ, загальним об'ємом 2,5 мл, містила 0,1 М Na-ацетатний буферний розчин (рН 4.2), 100 мкМ лінолеву кислоту, 0.02% луброл РХ, а для визначення активності 13-ЛОГ — 0, l M Na-фосфатний буферний розчин (pH 7,2), 100 мкМ лінолеву кислоту [11]. Реакцію ініціювали шляхом додавання 20–30 мкл розчину ферменту (концентрація білка 1,4–1,9 мг/мл) і проводили за умов постійної температури  $(25\pm0,1)$  °C. За перебігом реакцій спостерігали, враховуючи збільшення оптичної густини реакційної суміші при  $\lambda = 235$  нм, що відповідає максимальному поглинанню спряженого дієнового хромофору в молекулі гідропероксиду ліноленової кислоти, молярний коефіцієнт поглинання якої становить 23 000 M<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup> [12].

Досліди проводили в двох біологічних та трьох аналітичних повторностях. При побудові кінетичних залежностей використовували середні значення  $V_{\rm st}$ , які визначали у трьох вимірюваннях (різниця між величинами становила не більше 5%). Статистичну обробку результатів здійснювали за *t*-тестом Стьюдента, статистично достовірною вважали різницю при  $p \leq 0,05$ .

**Результати і обговорення.** Довжина спороносного пагона хвоща становила (23,6  $\pm$  ± 1,5) см, а його діаметр коливався в межах 0,2–0,4 см, довжина кільцевого листка (від основи вузла до зазубрини) — (1,2  $\pm$  0,02) см, а усередненого міжвузля — (3,8  $\pm$  0,1) см.

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

164



Рис. 1. Залежність стаціонарної швидкості реакції ( $V_{\rm st}$ ) окиснення лінолевої кислоти 9-ЛОГ (1) та 13-ЛОГ (2) від рН інкубаційного середовища в спороносних пагонах Equisetum arvense L.

Безпосередньо перед висипанням спор маса усередненого стробіла становила (560,0±8,6) мг, після висипання — (542,0±6,4) мг, а довжина — (4,2±0,3) см. По закінченні дозрівання спор вологість закритого стробіла становила близько 62%, а відкритого — 48%, що свідчить про завершення спороношення, зневоднення і початок процесів відмирання генеративного пагона. Однак варіабельність морфометричних показників значною мірою залежала від умов навколишнього середовища, зокрема освітлення і вологості [8].

При дослідженні ліпоксигеназної активності в спороносних пагонах *E. arvense* виявлено наявність 13 (цитозольної)- і 9 (мембранозв'язної)-ЛОГ. Для встановлення оптимальних умов функціонування 9-ЛОГ і 13-ЛОГ була визначена залежність стаціонарної швидкості ліпоксигеназного окиснення лінолевої кислоти від pH реакційної суміші. При визначенні активності ЛОГ враховували фізико-хімічні умови перебігу реакції окиснення лінолевої кислоти, як практично водонерозчинної сполуки при нейтральних і кислих значеннях pH. Показано, що оптимальним для перебігу реакції 9-ліпоксигеназного окиснення лінолевої кислоти є pH 4,2 у присутності детергента луброл PX (0,02%), а оптимальним для 13-ліпоксигеназного окиснення є pH 7,2 (рис. 1). У літературі нами не знайдено даних стосовно ЛОГ з таким кислим pH-оптимумом. Можливо, це один з механізмів адаптації *E. arvense* до високої кислотності грунту (pH 4,8). Відомо, що хвощі є природними індикаторами кислотності грунту [8]. Показано, що pH водної витяжки грунту, де зростав досліджуваний вид хвоща, становив 4,5, pH сольової — 4,8. Такі значення pH характерні для сильнокислих грунтів [9]. Ймовірно, хвощі не тільки є індикаторами ступеня кислотності грунту, а й самі сприяють закисленню грунтів.

Виявлена певна закономірність розподілу ліпоксигеназної активності (13-ЛОГ та 9-ЛОГ) в органах спороносного пагона хвоща, яка, ймовірно, пов'язана з адаптацією його до умов навколишнього середовища. Активність 13-ЛОГ була визначена в надземній (стробіл, міжвузля, листки) і підземній (кореневище) частинах рослини, тоді як 9-ЛОГ — лише в стробілі і кореневищі.

Аналіз розподілу ліпоксигеназної активності в органах спороносного пагона *E. arvense* виявив певні закономірності. Найвища активність 13-ЛОГ характерна для стробіла, причому на стадії його дозрівання ця активність була втричі більшою, ніж у період висипання спор (табл. 1). Відносно невелика активність 9-ЛОГ спостерігалась у закритих та відкритих стробілах — (7,3±0,7) та (1,7±0,1) мкмоль гідропероксиду лінолевої кислоти/(хв·мкг білка) відповідно і майже втричі більша в кореневищах, як на стадії закритого, так і відкритого стробіла — (23,3±1,5) та (39,1±1,1) мкмоль гідропероксиду лінолевої кислоти/(хв·мкг біл-

Орган Стадія розвитку 4-6 верхні 4-6 кільця 1-3 нижні 1-3 кільня Корене-Стробіл міжвузля верхніх листків нижніх листків вище міжвузля Закритий стробіл  $16,9 \pm 1,2$  $11.0 \pm 0.7$  $8.9 \pm 0.5$  $2,7 \pm 0,1$  $1.5 \pm 0.1$  $9,1 \pm 0,4$ Відкритий стробіл  $5,3 \pm 0,4$  $3,5\pm0,3$  $1,9\pm0,01$  $0,8 \pm 0,001$  $0.6 \pm 0.002$  $2,7 \pm 0,1$ 

*Таблиця 1.* Активність 13-ЛОГ в спороносних пагонах *Equisetum arvense* L., мкмоль гідропероксиду лінолевої кислоти/(хв · мкг білка)

ка) відповідно. Причому активність цієї ЛОГ значно зростала в кореневищі при висипанні спор — на початку процесу відмирання генеративного пагона. Ймовірно, висока активність 13-ЛОГ у закритих стробілах обумовлена активними метаболічними процесами, пов'язаними з дозріванням спор. Відомо, що 13-ЛОГ не характерна для кореневої системи вищих рослин, бо є хлоропластасоційованою [7]. Можливо, це і пояснює її низький вміст у кореневищах спороносного пагона хвоща.

Як відомо, основними продуктами ліпоксигеназних реакцій є моногідропероксиди, що мають різні фізіологічні функції. 9-ЛОГ каталізує реакцію утворення 9-гідропероксидів, а 13-ЛОГ — 13-гідропероксидів ПНЖК [2]. 13-гідропероксиди є попередниками біологічно активних речовин, таких як травматин, жасмонова кислота та її похідні (метилжасмонат, 7-ізожасмонат, жасмоїлглюкозиди). Біосинтез жасмонової кислоти розпочинається з окисненням ліноленової кислоти до 13-гідропероксиду ліноленової кислоти. Процес синтезу розпочинається в хлоропластах і закінчується в пероксисомах. Фермент локалізований у цитозолі хлоропластів.

Жасмонати діяли як стимулятори чи інгібітори в різних біологічних системах. Вони інгібували ріст пагонів і коренів у концентрації —  $10^{-3}$  М, проростання пилку, ріст калусу та стимулювали синтез алкалоїдів, утворення коренів із меристем бульб картоплі. При дослідженні локалізації жасмонатів у різних органах *Vicia faba* встановлено значне їх нагромадження в надземних органах — квітках, молодих листках, плодах (10–30 мкг/г маси сирої речовини) і слідові кількості в коренях, зрілих чи старих листках [13]. Як жасмонова кислота, так і її похідні контролюють гормоноподібну регуляцію росту та розвитку, забезпечують адаптацію рослин до стресів, шляхом як безпосереднього впливу на активність певних ферментів, так і опосередкованим ефектом, що реалізується в індукції експресії генів [14].

9-гідропероксиди є попередниками сполук, що відіграють важливу роль у бульбоутворенні картоплі. В умовах *in vivo* вони індукували бульбоутворення, викликаючи переорієнтацію мікротрубочок, що призводило до збільшення радіального розтягування клітин і сприяло розвитку бульб [15]. Ймовірно, високий вміст 9-ЛОГ в кореневищах хвоща, як і в коренях вищих рослин (пасльонові), відіграє ключову роль в утворенні крохмалевмісних бульбочок, що формуються на них у кінці періоду вегетації репродуктивного пагона.

Таким чином, у *E. arvense* вперше ідентифіковано наявність двох форм ліпоксигенази — 13-ЛОГ та 9-ЛОГ. Встановлено чітку залежність їх розподілу в різних органах надземної та підземної частин репродуктивного пагона хвоща на різних етапах його розвитку.

- 1. Rokach J. Leukotrienes and Lipoxygenases. Chemical, biological and clinical aspects. New York: Elsevier, 1989. 518 p.
- 2. Feussner I., Wasternack C. The lipoxygenase pathway // Annu. Rev. Plant Biol. 2002. 53. P. 275-297.

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

- Nemchenko A., Kunze S., Feussner I., Kolomiets M. Duplicate maize C -lipoxygenase genes are differentially regulated by circadian rhythm, cold stress, wounding, pathogen infection, and hormonal treatments II // J. Exp. Bot. - 2006. - 57, No 14. - P. 767-779.
- Radmark O., Samuelesson B. 5-lipoxygenase: mechanism of regulation // J. lipid research. 2009. Supl. P. 40–45.
- 5. Zimmennan D. C., Vick B. A. Lipoxygenase in Chlorella pyrenoidosa // Lipids. 1983. 190. P. 264-266.
- Hamberg M. Isolation and structure of lipoxygenase from Saprolegnia parasitica // Biochem. Biophys. Acta. – 1986. – 876. – P. 688–692.
- Schechter G., Grossman S. Lipoxygenase baker's yeast: purification and properties // Int. J. Biochem. 1983. – 15. – P. 1295–1304.
- 8. *Флора* Беларуси. Сосудистые растения // Под ред. В. Парфенова. Минск: Беларуская навука, 2009. Т. 1. 197 с.
- 9. Гордій М. М., Лісовел А. П., Бикін А. В. Агрохімічний аналіз. Київ: Арістей, 2005. 467 с.
- 10. Bradford M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. 1976. 72, No 2. P. 248–254.
- Schilstra M., Veldink G., Vliegenthart J. Effect of nonionic detergents on lipoxygenase catalysis // Lipids. 1994. – 29, No 4. – P. 225–231.
- Gibian M. J., Vandenberg P. Product yield in oxygenation of linoleate by soybean lipoxygenase: The value of the molar extinction coefficient in the spectrophotometric assay // Anal. Biochem. – 1987. – 163, No 2. – P. 343–349.
- Sembdner G., Parthier B. The biochemistry and the physiological and molecular actions of jasmonates // Annu. Rev. Plant Physiol. – 1993. – 44. – P. 569–589.
- 14. Панюта О. О., Шаблій В. А., Белава В. Н. Жасмонова кислота та її участь у захисних реакціях рослинного організму // Укр. біохім. журн. 2009. **81**, № 2. С. 14–26.
- 15. Лемеза О., Зубо Я., Кузнецов В. Регуляция экспрессии генов липоксигеназы в мини-клубнях картофеля под действием фитогормонов // Физиология растений. – 2010. – **57**, № 5. – С. 765–770.

Інститут ботаніки ім. М. Г. Холодного НАН України, Київ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ Надійшло до редакції 16.05.2012

### **Л. М. Бабенко, Л. В. Войтенко, Т. Д. Скатерная**, член-корреспондент НАН Украины **Л. И. Мусатенко**

### Идентификация липоксигеназной активности в спороносных побегах *Equisetum arvense* L.

Исследована активность липоксигеназы в репродуктивных (спороносных) побегах Equisetum arvense L. Идентифицировано наличие двух форм липоксигеназы — 13-ЛОГ и 9-ЛОГ. Установлена четкая зависимость их распределения в различных органах надземной и подземной части репродуктивного побега хвоща полевого на различных этапах его развития.

#### L. M. Babenko, L. V. Voytenko, T. D. Skaterna,

Corresponding Member of the NAS of Ukraine L. I. Musatenko

### Identificatio of lypoxygenase activity in reproductive (sporogenous) shoots of *Equisetum arvense* L.

The lipoxygenase activity in reproductive (sporogenous) shoot of Equisetum arvense is investigated. The presence of two forms of lipoxygenase, 13-LOX and 9-LOX, is identified. The strict dependence of their distribution in the different organs of the above-ground and underground parts of reproductive plant of horse-tail on the different stages of its development is established.





БІОФІЗИКА

УДК 577.352 © **2012** 

О.А. Федоренко, О.В. Лунько, С.М. Марченко

### Вплив міжмолекулярної взаємодії на функціональні властивості інозитолтрифосфатних рецепторів ядерних мембран нейронів

(Представлено академіком НАН України І. С. Магурою)

В основі внутрішньоклітинної кальцієвої сигналізації, яка відіграє важливу роль у різноманітних фізіологічних та патологічних процесах, лежить активність інозитол-1,4,5трифосфатних рецепторів (InsP<sub>3</sub>Rs). У даному дослідженні з використанням ізольованих ядер клітин Пуркіньє мозочка щурів показано, що кластеризація InsP<sub>3</sub>Rs призводить до значного збільшення їх активності, зокрема зростає вірогідність їх відкритого стану. Причому наші дані вказують на те, що причиною цього підвищення активності каналів є алостеричні взаємодії між близькорозташованими InsP<sub>3</sub>Rs. Таким чином, утворення кластера підвищує вірогідність відкритого стану каналу і, відповідно, збільшує амплітуду кальцієвого сигналу.

Кальцієва сигналізація відіграє важливу роль у різноманітних внутрішньоклітинних фізіологічних та патологічних процесах [1, 2]. Відомо, що порушення у механізмах регуляції концентрації Ca<sup>2+</sup> в нейронах мають істотне значення у розвитку нейродегенеративних захворювань, таких як хвороба Альцгеймера, хвороба Хантінгтона, цереброспінальна атаксія тощо [3–5].

Одну з ключових ролей у регуляції внутрішньоклітинної кальцієвої сигналізації відіграють інозитол-1,4,5-трифосфатні рецептори (InsP<sub>3</sub>Rs) [6–8]. Вони необхідні для вивільнення Ca<sup>2+</sup> із клітинних депо у відповідь на підвищення концентрації інозитолтрифосфату в результаті дії різноманітних стимулів [6]. Активація InsP<sub>3</sub>Rs призводить до генерації так званих бліпів (коли активні лише поодинокі InsP<sub>3</sub>Rs) або пафів (коли активуються згруповані у кластері рецептори), або кальцієвих хвиль, які поширюються на всю клітину [7, 8].

У своїх попередніх роботах ми показали, що InsP<sub>3</sub>Rs у великій кількості знаходяться на внутрішній мембрані ядер нейронів Пуркіньє мозочка щурів [9], тому в даній роботі ми використовували ізольовані ядра саме цього типу клітин (детально метод ізоляції ядер нейронів описаний у [9]).

Дослідження струмів через поодинокі канали InsP<sub>3</sub>Rs проводили з використаням методу петч-клемп у конфігурації "nucleus-attached" або "excised patches" у режимі фіксації

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12



Рис. 1. Залежність середнього значення вірогідності відкритого стану каналу (*P*<sub>o</sub>) від загальної кількості каналів у петчі (*N* — кількість каналів)

потенціалу. Для того щоб зареєструвати роботу InsP<sub>3</sub>Rs, ми додавали до розчину в робочій камері АТФ — 0,5 ммоль/л та інозитолтрифосфату — 1 мкмоль/л, що вважається оптимальним для активації InsP<sub>3</sub>Rs [6]. Концентрація вільного Ca<sup>2+</sup> у цьому розчині становила 150–170 нмоль/л. Сигнали з виходу підсилювача Visual Patch VP-500 ("Віо-Logic", Франція) пропускали через низькочастотний фільтр Бессела (частота зрізу 2 кГц), оцифровували з частотою  $10^4$  с<sup>-1</sup> і зберігали на жорсткому диску комп'ютера. Аналіз отриманих результатів проводили з використанням програми "pClamp 9.0". Статистична вірогідність результатів визначалася за критерієм t Стьюдента (P < 0,05 вважалося статистично вірогідним).

При аналізі роботи активованих InsP<sub>3</sub>Rs було помічено, що вірогідність відкритого стану каналу ( $P_o$ ) залежала від кількості рецепторів в петчі (ділянка мембрани, обмежена петч-піпеткою). Зокрема, було чітко продемонстровано, що збільшення кількості каналів у петчі під час реєстрації їх активності призводило до значного росту середнього значення  $P_o$  (рис. 1). Проте, коли ми досліджували активність декількох каналів (більше одного), то середнє значення отримували з великою похибкою. Тому наступним нашим кроком був більш детальний аналіз розподілу значень  $P_o$ , для чого поділили всі отримані записи активності InsP<sub>3</sub>Rs за кількістю активних каналів. Виявилося, що для однакового числа каналів у петчі ми спостерігали різні  $P_o$  (рис. 2).

Цю розбіжність ми спробували пояснити різними варіантами кластеризації InsP<sub>3</sub>Rs на досліджуваній ділянці мембрани. У петчах, які містили один рецептор, вірогідність відкритого стану InsP<sub>3</sub>Rs становила  $P_o \approx 0,03$ . Петчі, що містили два рецептори, за вірогідністю відкритого стану InsP<sub>3</sub>Rs чітко ділилися на дві групи, одна з яких мала середнє значення  $P_o \approx 0,028$ , що практично збігається з вірогідністю відкритого стану групи з одним рецептором і свідчить про те, що в даній групі канали були не залежні один від одного. В той же час друга група мала набагато більшу вірогідність відкритого стану ( $P_o \approx 0,115$ ), що, очевидно, відповідає кластеру із двох взаємопов'язаних рецепторів.

Для петча з трьома каналами картина ще більше ускладнювалася. Тут канали за вірогідністю відкритого стану діляться на три групи: 1) група із низькою вірогідністю відкритого стану ( $P_o \approx 0.03$ ), що достовірно не відрізняється від  $P_o$  для поодиноких каналів; 2) група, яка мала проміжне положення з  $P_o \approx 0.1$ , що приблизно відповідає кластеру з двох каналів; 3) група петчів, де вірогідність відкритого стану каналів збільшувалась у декілька разів і  $P_o \approx 0.26$ , що, ймовірно, відповідає кластеру з трьох каналів.



Рис. 2. Значення вірогідності відкритого стану ( $P_o$ ) каналу при різній кількості каналів у петчі: чорним позначені поодинокі канали, сірим — кластери з двох каналів, білим — кластери з трьох каналів (N — кількість каналів)

Збільшення вірогідності відкритого стану каналу в петчах, що містять більше ніж один рецептор, вказують на взаємодію між каналами, тобто один канал деяким чином впливав на  $P_o$  іншого.

Було чітко показано, що  $InsP_3Rs$  у кластері взаємодіють під впливом кальцію, який виділяється через відповідні канали під час їх активації [7]. Тобто активність одного  $InsP_3Rs$ призводить до виділення кальцію, що в результаті активує сусідні рецептори. Але в поставлених нами експериментальних умовах по обидва боки мембрани знаходилися розчини з однаковим вмістом  $Ca^{2+}$ . Таким чином, відкриття каналу  $InsP_3Rs$  не могло бути викликане збільшеною концентрацією  $Ca^{2+}$  з іншого боку мембрани. Відповідно, кальцієвий механізм взаємодії між рецепторами був неможливий.

Альтернативною можливістю пояснити це явище є алостерична взаємодія між зв'язаними рецепторами у кластері. В цьому випадку конформаційні зміни, які відбувалися з молекулою каналу при його відкриванні, впливають на сусідні канали, збільшують вірогідність їх відкритого стану. Наявність такого тісного контакту між InsP<sub>3</sub>Rs створює можливість для активації цілого кластера при спрацьовуванні лише одного каналу, а, отже, і генерації значного кальцієвого сигналу.

Таким чином, кластеризація не просто зближує рецептори, але й призводить до зміни механізма їх роботи. Утворення кластера підвищує вірогідність відкритого стану кожного каналу і, відповідно, збільшує амплітуду кальцієвого сигналу.

Дослідження виконані в Державній ключовій лабораторії молекулярної та клітинної біології (грант ДФФД F46.2/001).

- Berridge M. J., Bootman M. D., Roderick H. L. Calcium signalling: dynamics, homeostasis and remodelling // Nature Rev. Mol. Cell Biol. – 2003. – 4. – P. 517–529.
- 2. Clapham D. E. Calcium signalling // Cell. 2007. 131. P. 1047–1058.
- Bezprozvanny I. Role of inositol 1,4,5-trisphosphate receptors in pathogenesis of Huntington's disease and spinocerebellar ataxias // Neurochem Res. – 2011. – 36. – P. 1186–1197.
- LaFerla F. M. Calcium dyshomeostasis and intracellular signaling in Alzheimer's disease // Nat. Rev. Neurosci. – 2002. – 3. – P. 862–872.
- Foskett J. K. Inositol trisphosphate receptor Ca<sup>2+</sup> release channels in neurological diseases // Pflugers Arch. – 2010. – 460. – P. 481–494.
- 6. Bezprozvanny I. The inositol 1,4,5-trisphosphate receptors // Cell Calcium. 2005. 38. P. 261-272.
- Bootman M. D., Lipp P., Berridge M. J. The organization and functions of local Ca<sup>2+</sup> signals // J. Cell Sci. - 2001. - 114. - P. 2213-2222.

- Berridge M. J. Elementary and global aspects of calcium signaling // J. Exp. Biol. 1997. 200. P. 315–319.
- 9. Marchenko S. M., Yarotskyy V. V., Kovalenko T. N. et al. Spontaneously active and InsP<sub>3</sub>-activated ion channels in cell nuclei from rat cerebellar Purkinje and granule neurons // J. Physiol. 2005. 15, No 565. P. 897–910.

Інститут фізіології ім. О. О. Богомольця НАН України, Київ Надійшло до редакції 16.05.2012

### Е.А. Федоренко, О.В. Лунько, С.М. Марченко

# Влияние межмолекулярного взаимодействия на функциональные свойства инозитолтрифосфатных рецепторов ядерных мембран нейронов

В основе внутриклеточной кальциевой сигнализации, которая играет важную роль в различных физиологических и патологических процессах, лежит активность инозитол-1,4,5-трифосфатных рецепторов (InsP<sub>3</sub>Rs). В данной работе с использованием изолированных ядер клеток Пуркинье мозжечка крыс показано, что кластеризация InsP<sub>3</sub>Rs приводит к значительному увеличению их активности, в частности, к возрастанию вероятности их открытого состояния. Причем наши данные указывают на то, что причиной этого повышения активности каналов являются аллостерические взаимодействия между близкорасположенными InsP<sub>3</sub>Rs. Таким образом, формирование кластера увеличивает вероятность открытого состояния канала и, соответственно, приводит к возрастанию амплитуды кальциевого сигнала.

#### O.A. Fedorenko, O.V. Lunko, S.M. Marchenko

### The effect of intermolecular interaction on the functional properties of inositol-triphosphate receptors of the nuclear membranes of neurons

The activity of inositol-1,4,5-triphosphate receptors  $(InsP_3Rs)$  is a base of the intercellular calcium signalization, which plays an important role in different physiological and pathological processes. We used the isolated nuclei of Purkinje cells from the rat cerebellum. Our results show that the clusterization of  $InsP_3Rs$  leads to the essential increase of their activity and, in particular, to the growth of the open state probability for their channels. We have demonstrated that the channel activity increases by the allosteric interaction of near situated  $InsP_3Rs$ . Thus, the formation of clusters increases the probability of the opened state of the channel and enhances the amplitude of a calcium signal.



12 • 2012

МЕДИЦИНА

УДК 616.314-76:612.311

© 2012

172

Академик НАН Украины Я.М. Григоренко, А.Я. Григоренко, В.П. Неспрядько, Д.А. Тихонов, Н.Н. Тормахов

# Методика определения опорных реакций при частичном съемном протезировании в стоматологии

Предложена методика определения реакций опор зубных протезов, учитывающая пространственный характер их напряженно-деформированного состояния и степень резорбции периодонта опорных зубов. Проведен анализ системы протез-челюсть и показано, что на периодонт опорных зубов и слизистую оболочку под протезным ложе приходится большая часть потенциальной энергии деформирования этой системы.

Травмы или поражение опорного аппарата зубов патологическими процессами приводят к потере зубов и необходимости восстановления целостности зубочелюстной системы с помощью съемных протезов [1]. В данной работе предложена методика определения опорных реакций частичных съемных протезов, оснащенных кламмерными системами фиксации на опорных зубах.

Целью работы является оптимизация распределения жевательной нагрузки структурными элементами протеза на основе определения опорных реакций протезов при частичном съемном протезировании.

Методы исследования. Функциональное состояние зубов и зубных рядов при протезировании определяется по методикам Курляндского [1], которая позволяет оценить величину допустимой нагрузки для зуба, группы зубов и для всего зубного ряда. Однако эта методика не позволяет определить усилия, возникающие в опорных элементах зубного ряда. Все большее применение в стоматологии находят методы математического моделирования [2–4]. В источниках [5–7 и др.] изучено напряженно-деформированное состояние опор протезов в предположении, что напряженно-деформированное состояние зубочелюстного аппарата является плоским. Ниже приводится методика определения реакций опор протеза, основанная на пространственном подходе и учитывающая влияние резорбции периодонта опорных зубов пациента на напряженно-деформированное состояние системы протез–челюсть.

Результаты исследования. Основные допущения. В работе сделаны допущения об однородности, изотропности, сплошности всех элементов системы протез-челюсть. Пред-

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12



Рис. 1. Схема системы протез-челюсть

полагается, что опорные зубы и слизистая оболочка закреплены на абсолютно жестких нижней и верхней челюстях, а все элементы зубного ряда и конструкции протеза работают в пределах линейно-упругой работы материала. В процессе жевания нижняя челюсть совершает сложное возвратно-поступательное движение, в результате чего вектор жевательного усилия меняет направление. Горизонтальная составляющая жевательного усилия значительно уступает по величине ее вертикальной составляющей и воспринимается сразу всеми удерживающими кламмерами, поэтому этой составляющей мы будем пренебрегать. Предполагается, что протез изготовлен точно и при отсутствии жевательных усилий опорные элементы протеза касаются опорных зубов и слизистой оболочки одновременно.

Так как система протез–челюсть является в большинстве случаев статически не определимой, то для определения реакций опор протеза необходимо знать жесткость всех элементов системы протез–челюсть.

Модель системы протез—челюсть. Система протез—челюсть включает в себя элементы конструкции протеза и элементов зубочелюстного аппарата, на которые он опирается. На рис. 1 представлена схема элемента частичного съемного протеза с искусственными зубами 1, который кламмерами 2 опирается на зубы 3, а седловидной частью 4 — на слизистую оболочку альвеолярного гребня.

Жевательное усилие P со стороны пищевого комка 5 воздействует через искусственные зубы 1, тело протеза и кламмера 2 на опорные зубы 3. Зубы 3 через периодонт 6 передают усилие на кость челюсти 7.

Оценим жесткость основных элементов системы протез-челюсть, которые деформируются под действием жевательного усилия.

**Тело протеза.** В данной модели тело протеза представляет собой балку, установленную на двух основаниях. Прогиб  $f^{(b)}$  такой балки длиной L = 16 мм под действием усилия P = 100 Н на расстоянии l = 4 мм от правой опоры определяется по формуле [8]

$$f^{(b)} = \sqrt{3\left(1 - \frac{l^2}{L^2}\right)^3} \frac{PlL^2}{27EJ} = 0,0006 \text{ MM},\tag{1}$$

173

где  $E = 2,22 \cdot 10^5$  МПа — модуль упругости кобальто-хромового сплава;  $J = ab^3/12$  — момент инерции прямоугольного (со сторонами a = 2,5 мм, b = 6 мм) поперечного сечения балки.

**Опорный кламмер.** С точки зрения сопротивления материалов, кламмер представляет собой консольную балку. Рассчитаем прогиб  $f^{(k)}$  этой балки под действием усилия P =

= 100 Н при длине балки L = 3 мм и прямоугольном поперечном сечении балки с размерами a = 2,5 мм, b = 1,5 мм [4]:

$$f^{(k)} = \frac{PL^3}{3EJ} = 0,0058 \text{ MM.}$$
(2)

Опорный зуб. Продольная деформация зуба  $f^{(z)}$  под действием силы P = 100 H квадратного поперечного сечения (со стороной a = 7 мм), длиной L = 20 мм будет равна

$$f^{(z)} = \frac{PL}{Ea^2} = 0,00014 \text{ MM},\tag{3}$$

где  $E = 1,56 \cdot 10^3$  МПа — модуль упругости дентина, из которого в основном состоит зуб [2].

**Периодонт зуба.** В пределах упругой работы периодонта его деформация  $f^{(p)}$  будет пропорциональна вертикально приложенной к зубу нагрузке P, обратно пропорциональна площади поверхности корня зуба  $F_o$  и степени атрофии периодонта s:

$$f^{(p)} = \frac{P}{KF_o s},\tag{4}$$

где K — коэффициент пропорциональности, H/м3. Степень атрофии периодонта s определим согласно Курляндскому как отношение площадей поверхности корня зуба в поврежденном состоянии к площади корня в физиологической норме. Для определения коэффициента пропорциональности K воспользуемся данными [2] о подвижности зубов под действием вертикально приложенной нагрузки. В табл. 1 приведены результаты вычисления коэффициента пропорциональности K для пародонта, полученные по формуле (4). Среднее значение перемещения пародонта для 4–7 зубов под нагрузкой 100 H, по данным табл. 2, равно 0,22 мм, а среднее значение коэффициента пропорциональности K будем использовать в наших расчетах для определения жесткости периодонта под действием нагрузки, приложенной вертикально в коронке зуба.

Слизистая оболочка. Если пренебречь трением, возникающим между протезным ложем и слизистой оболочкой, то слизистая оболочка под действием вертикального усилия *P* 

Таблица 1

Номер зуба в зубном ряду	4	5	6	7
Площадь поверхности корней, мм	256,3	$233,\!6$	409,1	375,2
Перемещение зуба под действием				
вертикальной нагрузки, 100 Н	0,28	0,24	$0,\!14$	0,20
Коэффициент пропорциональности, $K,  \mathrm{H/mm}^3$	1,40	1,78	1,72	1,31

Таблица 2

Показатель	Тело протеза, $f^{(b)}$	Опорный кламмер, $f^{(k)}$	Зуб, $f^{(z)}$	Периодонт, $f^{(p)}$	Слизистая оболочка, $f^{(s)}$
Деформация, мм	0,00066	0,0064	0,026	0,22	0,16
Работа деформации, $Д$ ж $\cdot 10^3$	0,033	0,32	1,3	11	$^{8,35}$
Процент работы, $\%$	0,16	1,52	$6,\!19$	$52,\!37$	39,76

174

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

будет испытывать одноосное сжатие. Вертикальное смещение  $f^{(s)}$  призматического элемента слизистой оболочки толщиной L будет пропорционально величине вертикального усилия P, толщине L и обратно пропорционально размерам dx и dy его поперечного сечения

$$f^{(s)} = \frac{PL}{E_s dx dy},\tag{5}$$

где  $E_s = 10$  МПа — модуль упругости слизистой оболочки [2].

Если опорное ложе протеза имеет в окклюзионной плоскости размеры a = 15 и b = 20 мм, толщина L = 5 мм, то, согласно, (5) при усилии P = 100 Н смещение  $f^{(s)}$  слизистой оболочки составит величину

$$f^{(s)} = \frac{PL}{E_S ab} = 0,067 \text{ MM}.$$
 (6)

Результаты расчетов перемещения отдельных элементов системы протез–опора: тела протеза  $f^{(b)}$ , кламмеров  $f^{(k)}$ , зубов  $f^{(z)}$ , периодонта зубов $f^{(p)}$ , слизистой оболочки  $f^{(s)}$  сведены в табл. 2.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что более всего деформации подвержены периодонт и слизистая оболочка, их перемещения под действием нагрузки 100 H составляют соответственно 0,22 и 0,16 мм. В таблице приводится значение величины работы деформации, которая совершается отдельными элементами системы протез-опора. Суммарная потенциальная энергия деформируемой системы протез-челюсть состоит из энергии деформации ее отдельных частей и равна  $21,01 \cdot 10^{-3}$  Дж. Также в табл. 2 представлена процентная составляющая каждого элемента системы протез-челюсть. На периодонт и слизистую оболочку приходится 92% потенциальной энергии деформирования. Такое распределение потенциальной энергии деформирования позволяет сделать вывод о том, что деформацией тела протеза, опорного кламмера и опорных зубов можно пренебречь и считать, что протез с кламмерами и опорными зубами перемещается как жесткое целое.

Перемещение протеза под действием усилия жевания. Предположим, что на протез действует жевательная нагрузка, которая приложена в точке  $P(x_P, y_P)$ , реакции опорных зубов  $R_{oi}$ , приложенные в точках  $A_i(x_i, y_i)$  (i = 1, ..., 5), и реакции  $R_{sk}$  слизистой оболочки на k участках  $S_k$ . Под действием этих сил периодонт и слизистая оболочка в районе протезного ложе деформируются. Пренебрегая небольшими перемещениями протеза в направлении осей x, y, будем считать, что протез осуществляет только вертикальное поступательное перемещение  $\delta_{\Pi}$  и вращение на малый угол вокруг оси, находящейся в окклюзионной плоскости [5].

Поворот протеза вокруг оси, находящейся в окклюзионной плоскости, можно разложить на поворот на угол  $\varphi$  вокруг оси x и на поворот протеза вокруг оси y на угол  $\psi$ . В таком случае вертикальную составляющую перемещения  $\delta_z$  точек протеза с координатами (x, y)можно описать равенством

$$\delta_z = \delta_{\rm m} + x \sin \psi + y \sin \varphi. \tag{7}$$

**Определение опорных реакций.** Для определения реакций опор протеза составим уравнения равенства нулю всех сил, действующих в направлении оси *z*, а также равенства

нулю суммы моментов всех сил, действующих относительно осей x и y:

$$\sum_{i=1}^{n} R_{oi} + \sum_{k=1}^{m} R_{sk} + P = 0,$$

$$\sum_{i=1}^{n} R_{oi} y_i + \sum_{k=1}^{m} M_{xk} + P y_P = 0,$$

$$\sum_{i=1}^{n} R_{oi} x_i + \sum_{k=1}^{m} M_{yk} + P x_P = 0,$$
(8)

где  $M_{xk}$ ,  $M_{yk}$  — моменты, которые создают реакции  $R_{sk}$  относительно соответственно осей 0x и 0y; n — количество опорных зубов с координатами  $x_i$ ,  $y_i$ ; m — количество опорных ложе протеза.

При определении реакций опор протеза основными неизвестными будем считать поступательное перемещение  $\delta_{\Pi}$  и углы вращения  $\varphi$  и  $\psi$ . Выражая усилия  $R_{sk}$  и моменты  $M_{xk}$ ,  $M_{yk}$  в уравнениях (8) через перемещение и углы поворота, мы получим систему трех уравнений относительно  $\delta_{\Pi}$ ,  $\varphi$  и  $\psi$ . Решив эту систему уравнений, мы можем из (5) и (6) получить искомые реакции опор протеза.

Таким образом, на основании анализа процесса деформации основных элементов системы протез—челюсть показано, что наибольшей деформации подвержены периодонт и слизистая оболочка. На периодонт и слизистую оболочку приходится 92% потенциальной энергии деформации деформирования. Такое распределение потенциальной энергии деформирования позволило сделать вывод о том, что деформацией тела протеза, опорного кламмера и опорных зубов можно пренебречь и считать, что протез с кламмерами и опорными зубами перемещается как жесткое целое. Предложена математическая модель поведения системы протез—челюсть и получена система уравнений относительно поступательного перемещения протеза и двух углов вращения протеза вокруг осей координат, находящихся в окклюзионной плоскости, решив которую можно вычислить искомые реакции опор протеза.

- 1. Копейкин В. Н. Ортопедическая стоматология. Москва: Медицина, 1998. 496 с.
- 2. Григоренко А. Я., Джарбуэ М. М., Дорошенко С. И. и др. Моделирование процесса расширения зубных дуг на основе ортодонтического устройства, оснащенного упругим элементом // Доп. НАН України. – 1999. – № 2. – С. 74–78.
- 3. Григоренко О. Я., Дорошенко С. И., Жачко Н. І. та ін. Моделювання процесу повороту зуба при апаратурному лікуванні // Там само. 1999. № 2. С. 74–78.
- 4. Григоренко Я. М., Григоренко А. Я., Тормахов Н. Н. и др. О форме зубных дуг при ортогнатической окклюзии // Там само. 2010. № 1. С. 188–194.
- 5. Чуйко А. Н, Шинчуковский И.А. Биомеханика в стоматологии. Харьков: Форт, 2010. 468 с.
- 6. *Трофименко О.А.* Визначення напружено-деформованого стану тканин пародонту в залежності від ступеня атрофії альвеолярного відростка // Соврем. стоматология. 2007. № 1. С. 115–118.
- Романенко Г. А., Дзараева З. Р. Обоснование конструкции зубного протеза в зависимости от геометрических параметров опорных элементов и протяженности включенного дефекта в боковом отделе зубного ряда // Актуальные вопросы клинической стоматологии. Сб. научн. работ / Под ред. д. м. н. проф. С. Н. Гаражи. Ставрополь, 2006. С. 160–165.
- 8. Беляев Н. М. Сопротивление материалов. Москва: Физматгиз, 1968. 855 с.

Институт механики им. С.П. Тимошенко НАН Украины, Киев Национальный медицинский университет им. А.А. Богомольца, Киев

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

Поступило в редакцию 04.05.2012

176

### Академік НАН України **Я. М. Григоренко**, **О. Я. Григоренко**, **В. П. Неспрядько**, **Д. О. Тихонов**, **М. М. Тормахов**

### Методика визначення опорних реакцій при частковому знімному протезуванні в стоматології

Запропоновано методику визначення реакцій опор зубних протезів, яка враховує просторовий характер їх напружено-деформованого стану і ступінь резорбції періодонту опорних зубів. Проведено аналіз системи протез-щелепа та показано, що на періодонт опорних зубів і слизову оболонку під протезним ложем припадає більша частина потенційної енергії деформування цієї системи.

Academician of the NAS of Ukraine Ya. M. Grigorenko, A. Ya. Grigorenko, V. P. Nespriadko, D. O. Tykhonov, N. N. Tormakhov

### The method of determination of support reactions in partial removable prothetics in dentistry

The proposed method highlights the determination of denture's support tissues reactions, taking into account the dimensional nature of their stress-strain state and the degree of resorption of the periodont of abutment teeth. The analysis of the prosthesis-jaw system is performed, and it is shown that the periodont of abutment teeth and the mucous membrane of the prosthetic field receive the most part of the potential energy of deformation of the system. УДК 616.001.08:616.155.194+616-003.725

© 2012

### И.И. Лановенко, А.П. Гащук

### Взаимодействие глутатиона эритроцитов и кислородтранспортной функции крови при гемической гипоксии железодефицитного генеза

(Представлено академиком НАН Украины А.А. Мойбенко)

В опытах на крысах на модели гемической гипоксии железодефицитного генеза установлены нарушения кислородтранспортной функции (КТФ) крови (уменьшение доставки и потребления  $O_2$ , метаболический ацидоз) и значительное снижение содержания (в 2,34 раза) и активности (в 4,54 раза) глутатиона (GSH) эритроцитов крови. Стимуляция образования GSH (с помощью цистеамина и глутаргина) усиливает продукцию GSH и восстанавливает КТФ крови; угнетение образования GSH (с помощью диэтилмалеата) приводит к углублению недостаточности GSH и нарушений КТФ крови. Обоснована возможность коррекции гемической гипоксии с помощью применения доноров глутатиона.

Гипоксия, будучи мощнейшим патогенетическим фактором, мобилизует все компенсаторно-приспособительные возможности и механизмы организма. Адаптация организма человека к гипоксии происходит за счет реализации преформированных механизмов — мобилизации функциональных резервов кислородтранспортной системы, экспрессии регуляторных генов, формирования механизмов долговременной биохимической адаптации [1, 2]. Молекулярные механизмы срочной и долговременной адаптации к гипоксии реализуются при участии физиологически активных веществ — кислородных сенсоров, кислородных передатчиков и активаторов: главного фактора роста для эритроидных клеток эритропоэтина (EPO), универсального мессенджера клеточных функций оксида азота (NO), белкового фактора, индуцированного гипоксией (HIF) [3-8]. В этом отношении значительное внимание привлекает глутатион (GSH) — биологически активное вещество, трипептид (L-гамма-глутамил-L-цистеинилглицин), один из универсальных регуляторов биохимического и физиологического гомеостаза в организме человека и животных. Глутатион содержится почти во всех тканях организма и принимает участие во многих биохимических и физиологических процессах: восстановление и изомеризация дисульфидных связей, влияние на активность ферментов и других белков, поддержание мембранных функций, коферментные функции, участие в обмене эйкозаноидов, резервирование цистеина, влияние на биосинтез нуклеиновых кислот и белка, пролиферацию и др. Как активный переносчик водовода глутатион регулирует течение окислительно-восстановительных реакций, как донор SH-групп имеет большое значение в механизмах детоксикации. Как антиоксидант глутатион является важнейшим звеном системы антиоксидантной защиты, предупреждения и ограничения оксидативного стресса; выполняет исключительную роль в поддержании структурной целостности эритроцитов и в защите гемоглобина от действия разнообразных окислителей, обеспечивая тем самым функционирование его кислородсвязывающих свойств. Состояние системы глутатиона в эритроцитах существенно влияет на активность гемоглобина и механизмы регуляции кислородтранспортной функции (КТФ) крови в целом [9–13].

178

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

Учитывая полипротекторные свойства глутатиона [11], актуальными являются исследования его роли и функционального значения в генезе гипоксических состояний и, особенно, гемической гипоксии (ГГ) при анемиях. Гемическая гипоксия как типовой патологический процесс формируется при недостаточности эритрона вследствие снижения кислородной емкости крови, повреждения кроветворения, гемолиза эритроцитов, нарушения кислородсвязывающих свойств гемоглобина и других причин, т. е. имеет полимодальный этиопатогенез [14]. В настоящее время эти аспекты гемической гипоксии являются важным объектом при изучении полифункциональных свойств и механизмов действия ЕРО и NO в экспериментальных и клинико-физиологических исследованиях. Однако целенаправленное изучение участия GSH в регуляции КТФ крови при повреждении эритрона, которое происходит при анемиях, еще не предпринималось. Комплексное фундаментальное исследование кислородрегуляторного действия ЕРО, NO и GSH на модели гемической гипоксии может быть весьма плодотворным подходом к решению проблем гипоксии и анемии [14].

В настоящем исследовании представлены результаты изучения кислородзависимой реактивности глутатиона эритроцитов при гемической гипоксии железодефицитного генеза.

Работа выполнена в эксперименте на 80 лабораторных крысах линии Вистар массой (217,4 ± 8,6) г на модели гемической гипоксии железодефицитного генеза. Железодефицитную анемию (ЖДА) моделировали посредством последовательного применения кровопотери (эксфузия крови в количестве 20–25% объема циркулирующей крови), гемолиза эритроцитов с помощью химического гемолитика фенилгидразина (2,5 мг/100 г массы животного, 1% водный раствор; внутрибрюшинно, через 3 дня, 3–4 раза) и выведения железа из организма с помощью десферала (25 мг/100 г массы, 4% водный раствор; внутрибрюшинно, ежедневно, 6–8 раз). В условиях гемической гипоксии применяли целенаправленные воздействия на метаболизм GSH.

Проведено четыре серии опытов: І (n = 10) — контроль (норма — интактные животные); ІІ (n = 40) — контроль создания модели ЖДА и последующего восстановления; ІІІ (n = 20) — стимуляция образования GSH в условиях ЖДА с помощью биохимических воздействий в двух вариантах: 1) введение синергиста GSH цистеамина — ЦА (n = 10) —  $(10 \text{ мг}/100 \text{ г массы, стандартный раствор; внутрибрюшинно, через день, 5 раз); 2) введение донора GSH препарата глутаргин — Гл <math>(n = 10)$  — (2 мг/100 г массы, 0,4% физиологический раствор; внутрибрюшинно, ежедневно, 5 раз); IV (n = 10) — угнетение образования GSH в условиях ЖДА с помощью введения антагониста GSH (диэтилмалеат — ДЭМ) — (0,05 мл/100 г массы, 20% раствор в рафинированном подсолнечном масле; внутрибрюшинно, через день, 3 раза).

Для анализов использовали артериальную и смешанную венозную кровь и материал костного мозга животных. Заключительные определения показателей проводили через одинпять дней после применения экспериментальных воздействий. Инвазивные манипуляции выполняли под анестезией.

Контролировали общее состояние животных, гемограмму (количество эритроцитов — Эр, Т/л; лейкоцитов — Л, Г/л; тромбоцитов — Тр, Г/л и ретикулоцитов — Рет, %; гематокритную величину — Гт, %; содержание гемоглобина — Нb, г/л и цветовой показатель — ЦП, отн. ед.), подсчитывали лейкоцитарную формулу; определяли пул железа крови, клеточный состав костного мозга (миелограмму и эритробластограмму).

Для оценки состояния системы глутатиона в эритроцитах крови спектрофотометрично измеряли содержание восстановленного (GSH) и окисленного (GSSG) глутатиона
(мкмоль/л), а также активность ключевого фермента системы GSH — глутатионредуктазы (GR, мкмоль/г · мин) [11, 15].

Оценка гемической гипоксии включала развернутую характеристику КТФ крови изучение дыхательной функции, газового состава и кислотно-основного состояния (КОС) крови, системного кровообращения, кислородсвязывающих свойств гемоглобина, кислородного режима крови, тканевого метаболизма. Определяли показатели: концентрацию общего гемоглобина и его дериватов (метгемоглобина, сульфгемоглобина и общей суммы дериватов — MtHb, SHb, DHb, г/л); количество эритроцитов; цветовой показатель; среднее содержание гемоглобина в эритроците (ССГ, пг); концентрацию в эритроцитах 2,3-дифосфоглицерата (2,3-ДФГ, ммоль/л); концентрацию железа в сыворотке крови (СЖ, мкмоль/л); общую и ненасыщенную железосвязывающую способность сыворотки крови (ОЖСС, НЖСС; мкмоль/л); насыщение трансферрина железом (НТЖ, %); концентрацию ферритина в сыворотке крови (СФ, нг/мл); напряжение кислорода в артериальной и в смешанной венозной крови ( $P_{aO_2}$ ,  $P_{vO_2}$ , мм рт. ст.); кислородную емкость крови ( $C_{\max O_2}$ , об.%); содержание кислорода в артериальной и в смешанной венозной крови ( $C_{aO_2}, C_{vO_2},$ об.%); артерио-венозное различие по кислороду ( $av D_{O_2}$ , oб.%); минутный объем крови  $[MOK, мл/(100 г \cdot мин^{-1})];$  объемную скорость транспорта кислорода артериальной и смешанной венозной кровью  $[V_{aO_2}, V_{vO_2}, \text{мл}/(100 \text{ г} \cdot \text{мин}^{-1})];$  потребление кислорода тканями  $[V_{O_2}, M\pi/(100 \ r \cdot Muh^{-1})];$  эффективность кислородного режима организма (КРО) в артериальной крови — E<sub>a</sub>, т. е. соотношение скорости транспорта кислорода артериальной кровью к его потреблению (доставка/потребление  $O_2$ ) —  $V_{aO_2}/V_{O_2}(SCR)$ , отн. ед.; напряжение углекислого газа в артериальной и в смешанной венозной крови (P<sub>aCO2</sub>, P<sub>vCO2</sub>, мм рт. ст.); концентрацию буферных оснований в артериальной и в смешанной венозной крови (BB<sub>a</sub>, BB<sub>v</sub>, ммоль/л); сдвиг буферных оснований ( $BE_{a}, BE_{v},$ ммоль/л); концентрацию бикарбонатов  $(AB_{\rm a}, AB_{\rm v}, {\rm ммоль/л});$  актуальную реакцию крови (pH<sub>a</sub>, pH<sub>v</sub>).

Применяли стандартные методы измерений. Показатели газового состава, кислотно-основного состояния крови, транспорта и утилизации кислорода определяли с помощью автоматизированной установки и биологического микроанализатора "Radelkis" (Венгрия) [14]. Результаты обрабатывали с использованием статистических методов, включая корреляционный и регрессионный анализы, с помощью компьютерных прикладных программ.

Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2. У интактных животных значения контрольных показателей нормы гемограммы, обмена железа, КТФ крови, миелограммы и глутатиона эритроцитов соответствовали физиологическим величинам для крыс.

После воздействий, направленных на редукцию периферического эритрона и депривацию железа в организме, у животных воспроизводилась модель ЖДА средней степени тяжести — уменьшение эритроцитов и гемоглобина в крови в 1,5 раза в сравнении с нормой и почти полное отсутствие железа в сыворотке крови. На этом фоне животным применяли дополнительные экспериментальные воздействия на состояние GSH с последующей регистрацией изучаемых реакций. Контролем служили животные с воспроизведенной моделью ЖДА, которые находились в условиях спонтанного восстановления, т. е. без дополнительных вмешательств и применения каких-либо экспериментальных лечебных средств.

На период проведения заключительных измерений у контрольных (ЖДА → ГГ) животных фиксировалось незначительное восстановление периферического эритрона, т.е. созданная модель демонстрировала необходимую адекватность. Так, количество эритроцитов оставалось сниженым на 25,43% в сравнении с нормой, содержание гемоглобина — на 33,45%, показатель Гт — на 16,95% (P < 0,001). В эритроцитах более, чем в два раза увеличивалось содержание дериватов гемоглобина и почти в 1,5 раза — 2,3-ДФГ. В костном мозге выявлены снижение количества зрелых нейтрофилов, увеличение лимфоцитов, тенденция к уменьшению количества полихроматофильных нормоцитов с сохранением Л:Э соотношения.

Показалони	Контроль	Эксперимента	льные воздействия	(серия опытов)
показатель	нормы (I)	$\Gamma\Gamma$ -K (II)	ЦА (III)	ДЭМ (IV)
Эр, Т/л	$5{,}78\pm0{,}18$	$4,\!31 \pm 0,\!36^*$	$4,\!88 \pm 0,\!34^*$	$4,\!24 \pm 0,\!29^*$
НЬ, г/л	$143,1\pm5,17$	$95,\!24 \pm 4,\!02^*$	$109,8 \pm 5,06^{*\#}$	$93,\!05\pm 6,\!08^*$
ЦП, отн. ед.	$0{,}75\pm0{,}03$	$0,\!65\pm0,\!04$	$0{,}69\pm0{,}03$	$0,\!67\pm,\!03$
ССГ, пг	$25{,}0\pm1{,}07$	$21{,}8\pm1{,}44$	$23,0\pm1,07$	$22{,}3\pm1{,}14$
$\Pi, \Gamma/\pi$	$8{,}86\pm0{,}90$	$7{,}97 \pm 1{,}02$	$8{,}52\pm0{,}86$	$8{,}12\pm0{,}88$
Tp, $\Gamma/\pi$	$509,1\pm53,\!8$	$510{,}7\pm45{,}6$	$485,0\pm48,0$	$392,7\pm29,6^{\#}$
Гт, %	$40,7 \pm 1,92$	$33,8 \pm 1,15^{*}$	$35{,}2\pm 2{,}52$	$31,9 \pm 1,86^{*}$
СЖ, мкмоль/л	$17{,}6\pm2{,}30$	$3{,}5\pm0{,}98^*$	$8,9 \pm 1,17^{*\#}$	$4,\!8\pm 0,\!61^{*}$
ОЖСС, мкмоль/л	$54{,}7\pm3{,}32$	$58,1\pm4,\!62$	$65,3 \pm 3,80^{*}$	$60{,}4\pm5{,}14$
НЖСС, мкмоль/л	$37{,}1\pm2{,}49$	$54,6 \pm 4,27^{*}$	$56,4 \pm 3,51^{*}$	$55,6 \pm 3,92^{*}$
НТЖ, %	$32{,}18\pm1{,}63$	$6{,}82\pm0{,}85^*$	$13,\!63 \pm 1,\!70^{*\#}$	$7{,}95 \pm 0{,}70^{*}$
$\mathrm{C}\Phi,\mathrm{hf}/\mathrm{mj}$	$3,6\pm0,39$	$2{,}1\pm0{,}37^*$	$2,7 \pm 0,63^{\#}$	$1{,}9\pm0{,}24^*$
GSH эр., мкмоль/л	$4{,}090\pm0{,}404$	$1,\!745 \pm 0,\!243^*$	$2,759 \pm 0,396^{*\#}$	$1,576 \pm 0,221^{*}$
GSSG эр., мкмоль/л	$2{,}535\pm0{,}328$	$0{,}904 \pm 0{,}129^*$	$1,420 \pm 0,185^{*\#}$	$0{,}764 \pm 0{,}098^*$
GR ер., мкмоль/г $\cdot$ мин	$5{,}978\pm0{,}660$	$1,\!318\pm0,\!229^*$	$2,\!249 \pm 0,\!365^{*\#}$	$1{,}246 \pm 0{,}219^{*}$

*Таблица 1.* Показатели гемограммы, обмена железа и глутатиона при экспериментальных воздействиях в условиях модели гемической гипоксии  $(M\pm m)$ 

\* — P < 0.05 по отношению к норме (контроль);

 $^{\#}-P<0,05$ по отношению к значениям при ГГ (ЖДА).

Tаблица2. Показатели КТФ крови при экспериментальных воздействиях в условиях модели гемической гипоксии  $(M\pm m)$ 

Показалоти	Контроль Экспериментальные воздей		льные воздействия	(серия опытов)
ПОказатель	нормы (I)	$\Gamma\Gamma-K$ (II)	ЦА (III)	ДЭМ (IV)
Нb, г/л	$143,1\pm5,17$	$95,2 \pm 4,02^*$	$109.8 \pm 5.06^{*\#}$	$93,05 \pm 6,08^*$
MtHb, г/л	$1{,}39\pm0{,}14$	$4,\!83 \pm 0,\!29^*$	$1,83 \pm 0,34^{\#}$	$2,\!17\pm0,\!19^{*\#}$
$2,3$ -Д $\Phi\Gamma$ , ммоль/л	$5{,}21\pm0{,}32$	$7{,}48 \pm 0{,}36^{*}$	$6,30 \pm 0,41^{\#}$	$7,\!62\pm0,\!38^{*}$
$P_{\rm aO_2}$ , MM pt. ct.	$93{,}52\pm2{,}28$	$76,\!81 \pm 2,\!29^*$	$82,91 \pm 3,35^*$	$77,\!56 \pm 2,\!63^*$
$P_{\rm vO_2}$ , мм рт. ст.	$41,\!14\pm1,\!53$	$34,\!66 \pm 1,\!67^*$	$39,65 \pm 2,01^{\#}$	$36{,}52\pm1{,}76^{*}$
$C_{\max O_2},$ об. $\%$	$19{,}458 \pm 0{,}703$	$12{,}960 \pm 0{,}547^*$	$14,938 \pm 0,688^{*\#}$	$12{,}665 \pm 0{,}827^*$
$C_{\mathrm{aO}_2},$ об. $\%$	$18{,}71\pm0{,}601$	$11{,}89 \pm 0{,}472^*$	$14,\!48 \pm 0,\!636^{*\#}$	$11{,}57\pm0{,}736^*$
$C_{\mathrm{vO}_2},$ об. $\%$	$13{,}86\pm0{,}720$	$6{,}47 \pm 0{,}596^*$	$9,44 \pm 0,726^{*\#}$	$6,45 \pm 0,936^{*\#}$
av $D_{O_2}$ , of.%	$4,853 \pm 0,189$	$5{,}418 \pm 0{,}177^*$	$5,041 \pm 0,148^{\#}$	$5{,}120\pm0{,}230$
$\mathrm{MOK},  \mathrm{мn}/(100  \mathrm{r} \cdot \mathrm{мин}^{-1})$	$36{,}841 \pm 3{,}611$	$26{,}992 \pm 1{,}402^*$	$30,048 \pm 1,810$	$28,\!593 \pm 2,\!282$
$V_{ m aO_2}, \ { m mn}/(100 \ { m f} \cdot { m muh}^{-1})$	$6{,}974\pm0{,}871$	$3{,}268 \pm 0{,}257^*$	$4,407 \pm 0,395^{*\#}$	$3,\!358 \pm 0,\!391^*$
$V_{ m vO_2}, \ { m mn}/(100 \ { m r} \cdot { m muh}^{-1})$	$5{,}208\pm0{,}749$	$1,\!828\pm0,\!235^*$	$2,895 \pm 0,330^{*\#}$	$1{,}929 \pm 0{,}365^*$
$V_{ m O_2},  { m mj}/(100{ m f\cdot muh}^{-1})$	$1,\!774\pm0,\!165$	$1{,}440 \pm 0{,}068^{*}$	$1{,}512\pm0{,}096$	$1{,}429\pm0{,}083$
SCR, отн. ед.	$3,\!928\pm0,\!250$	$2{,}270\pm0{,}149^{*}$	$2,913 \pm 0,180^{*\#}$	$2,443 \pm 0,245^{*}$
$\mathrm{pH}_{\mathrm{a}}$	$7{,}384\pm0{,}010$	$7{,}243 \pm 0{,}017^{*}$	$7{,}286 \pm 0{,}025^{*}$	$7{,}226 \pm 0{,}031^*$
$\mathrm{pH}_{\mathrm{v}}$	$7,\!353\pm0,\!009$	$7{,}220\pm0{,}016^*$	$7{,}262 \pm 0{,}024^{*}$	$7{,}205\pm 0{,}030^{*}$

\* - P < 0.05 по отношению к норме (контроль);

<sup>#</sup> – P < 0,05 по отношенню к значениям при ГГ (ЖДА).

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

Вызванная ЖДА сопровождалась значительными нарушениями газового состава и кислотно-основного состояния крови, а также системной гемодинамики. Установлено уменьшение  $P_{aO_2}$  на 17,87%,  $P_{vO_2}$  на 17,75%,  $C_{maxO_2}$  на 33,40%,  $C_{aO_2}$  на 36,46%,  $C_{vO_2}$  на 53,31%, ХОК на 26,73% — в сравнении с нормой (P < 0,001). Особенно показательным является выявленный факт уменьшения вдвое скорости транспорта кислорода артериальной (V<sub>aO2</sub>) и почти втрое — венозной (V<sub>vO2</sub>) кровью. В данной ситуации срабатывал механизм повышенной утилизации кислорода из крови (увеличение  $av D_{O_2}$  на 11,64%), однако, из-за значительного дефицита доставки кислорода тканям (за счет гемического и гемодинамического компонентов), наблюдалось достоверное уменьшение потребления кислорода — с  $(1,774\pm0,165)$  до  $(1,440\pm0,068)$  мл/(100 г·мин<sup>-1</sup>) — на 18,83%. Для очень жестко регулируемого параметра, каким является V<sub>O2</sub>, это показатель большого дефицита. Вследствие недостаточности терминального (митохондриального) окисления развивалась недостаточность энергетического метаболизма, о чем, в частности, свидетельствуют декомпенсированные сдвиги респираторного и метаболического компонентов кислотно-основного состояния крови со снижением р ${
m H}_{
m v}$  до  $(7,220\pm0,016)$  — P < 0,001. В целом выявленные изменения свидетельствуют о повреждении всех звеньев КТФ крови.

В патофизиологическом обозначении совокупность нарушений эритрона и кислородтранспотрной системы в условиях созданной модели ЖДА в целом соответствует первоначально гемической гипоксии, а в случае развития метаболических осложнений и энергодефицита — гипоксии смешанного типа.

В плане определения роли системы GSH в генезе гемической гипоксии особое значение имеет выявление реакций этой системы на развитие железодефицита. Установлено, что на период окончания эксперимента наблюдалось значительное уменьшение главного показателя системы глутатиона — содержания восстановленного глутатиона в эритроцитах — с  $(4,090 \pm 0,404)$  до  $(1,745 \pm 0,243)$  мкмоль/мл, т.е. в 2,34 раза (P < 0,001). Одновременно отмечалось уменьшение образования окисленного глутатиона (в 2,80 раза) и активности глутатионредуктазы (в 4,54 раза). На основе этих данных можно утверждать, что значительный железодефицит приводит к уменьшению продукции и активности системы глутатиона. Факт уменьшения GSH очень важен, поскольку имеются данные, что острая гемическая гипоксия повышает активность системы глутатиона.

При изучении воздействия на метаболизм GSH в условиях гемической гипоксии мы применяли незначительные дозы биохимических веществ, имея в виду изучение изменений состояния и взаимодействия GSH и КТФ крови, которые происходят посредством мобилизации механизмов физиологической регуляции. В качестве стимуляторов использовали биохимический синергист GSH цистеамин и донатор GSH глутаргин, в качестве ингибитора — антагонист GSH диэтилмалеат. Контрольные опыты показали, что цистеамин, глутаргин и диэтилмалеат в предложенных дозах не вызывают стимуляцию или угнетение кроветворения, КТФ крови и системы GSH при отсутствии гипоксического стимула.

После воздействия на метаболизм GSH с помощью цистеамина происходило достоверное увеличение показателей активности системы глутатиона. Содержание GSH в эритроцитах увеличивалось на 58,11% в сравнении с величиной при гемической гипоксии, содержание GSSG — на 57,08%, активность GR — на 70,64%. Однако при этом оно оставалось достоверно ниже нормы: GSH — на 32,54%; GSSG — на 43,98%; GR — на 62,37%.

Выявлены сопряженные позитивные эффекты на эритрон: количество эритроцитов увеличивалось на 13,23% в сравнении с величиной при гемической гипоксии, содержание гемоглобина и показатель  $C_{\max O_2}$  — на 15,29%. Относительно более значительными были собственно кислородные реакции КТФ крови: увеличение  $P_{vO_2}$  на 14,40%,  $C_{aO_2}$  — на 21,85%,  $C_{vO_2}$  — на 45,97%, ХОК — на 11,32%,  $V_{aO_2}$  — на 34,85%,  $V_{vO_2}$  — на 58,37%, SCR — на 28,33%. Однако на уровне тканевого метаболизма значительных изменений не происходило, о чем свидетельствуют относительное уменьшение av $D_{O_2}$  (на 6,96%) и наличие нарушений КОС крови в виде метаболического ацидоза.

Применение препарата глутаргин, который является донором глутатиона, проявлялось качественно однотипными и примерно такими же в количественном отношении реакциями изучаемых функций и показателей, как и при действии цистеамина. Однако было выявлено относительно более значительное увеличение показателей гемоглобина (на 4,3%) и GSH (на 7,2%). Имея в виду заместительные свойства экзогенного глутатиона, можно утверждать, что при более тяжелой степени гипоксии он является более эффективным средством восстановления метаболизма и функций эндогенного глутатиона, чем стимуляторы. Соответственно, полученные результаты, а именно — реакции восстановления КТФ крови, свидетельствуют о возможности коррекции гемической гипоксии с помощью средств, являющихся донорами глутатиона.

После воздействия на метаболизм GSH с помощью его антагониста — диэтилмалеата выявлена негативная реакция эритропоэза и КТФ крови, в частности, артериальной и венозной гипоксемии, образования дериватов гемоглобина. Так, показатель гемоглобина уменьшался на 2,30% относительно значения при гемической гипоксии, показатель  $V_{\rm aO_2}$  на 2,70%; показатель av  $D_{\rm O_2}$  — на 5,50%, показатель  $V_{\rm O_2}$  — на 0,83%, а показатель XOK на 5,53% увеличивался.

Относительно более сильными были негативные эффекты диэтилмалеата на систему глутатиона: показатель GSH уменьшался относительно значения при гемической гипоксии на 9,68%, GR — на 5,46%; показатель GSSG — на 15,49%. Следует подчеркнуть, что все показатели GSH достоверно отличались от значений нормы.

Таким образом, установлено, что железодефицит проявляется анемией, гемической гипоксией и недостаточностью системы глутатиона эритроцитов. Определены эффекты регуляции метаболизма GSH в условиях гемической гипоксии с помощью активации (цистеамин, глутаргин) и угнетения (диэтилмалеат) его образования на КТФ крови, включая кислородсвязывающие свойства гемоглобина и костномозговое кроветворение. Установлено, что стимуляция образования GSH способствовала восстановлению GSH, КТФ и кислородного режима крови; угнетение образования GSH негативно сказывалось на всех системах. Применение донора глутатиона оказывало наиболее благоприятный эффект относительно нормализации GSH эритроцитов, а также вызывало значительное ограничение нарушений КТФ крови — относительное устранение гемической гипоксии.

Закономерности функциональных взаимосвязей и взаимодействия систем GSH и КТФ крови в условиях гемической гипоксии при ЖДА подтверждены с помощью корреляционного и регрессионного анализов. Выявлено существование сильных прямых корреляционных связей между показателями GSH и КТФ крови (Hb,  $V_{aO_2}$ ,  $V_{O_2}$ ), а также метаболизма железа.

Результаты исследования свидетельствуют, что в условиях гемической гипоксии возможна целенаправленная регуляция метаболизма глутатиона посредством стимуляции или угнетения его образования. Однако принципиально важным является факт относительно возможности регуляции также КТФ крови посредством влияния на систему GSH, тем самым обозначая их функциональную взаимосвязь. Общая закономерность взаимодействия

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

систем GSH и КТФ крови при гемической гипоксии железодефицитного генеза состоит в следующем: индуцированное стимуляцией увеличение активности GSH эритроцитов приводит к активации КТФ и оптимизации кислородного режима крови, после угнетения образования GSH происходит прогрессирование нарушений и формирование недостаточности КТФ крови.

Анализ результатов исследования обосновывает новое важное направление регуляции КТФ крови при анемиях — с помощью целенаправленного воздействия на метаболизм глутатиона, а также возможность коррекции гемической гипоксии — с помощью применения препаратов или средств, являющихся донорами глутатиона.

- 1. *Гіпоксія:* деструктивна та конструктивна дія: матеріали Міжнар. конф. та Приельбр. бесід (Київ, 10–12 червня; Терскол, 6–12 серпня 1998). 238 с.
- Stockmann C., Fandrey J. Hypoxia-induced erythropoietin production: a paradigm for oxygenregulated gene expression // Clinical and exp. physiology and pharmacology. – 2006. – 33, (10). – P. 968–979.
- Fisher J. W. Erythropoietin: Physiology and Pharmacology Update // Exp. Biol. and Med. 2003. 228, No 1. – P. 1–14.
- Лановенко І. І. Оксид азоту універсальний регулятор клітинних функцій // Гематологія і переливання крові: міжвід. зб. 2008. Вип. 34, Т. 2. С. 227–234.
- Furchgott R. F., Zawadzki J. V. The obligatory role of endothelial cells in the relaxation of arterial smooth muscle by acetylcholine // Nature. – 1980. – 288, No 5789. – P. 373–376.
- Moncada S., Palmer R. M. J., Higgs E. A. Nitric oxide. Physiology, pathophysiology and pharmacology // Pharmacol. Rev. – 1991. – 43, No 2. – P. 109–142.
- Kumar P. Sensing hypoxia in the carotid body: from stimulus to response // Essays in biochemistry. 2007. – 43. – P. 43–60.
- Semenza G. L. Regulation of Oxygen Homeostasis by Hypoxia-Inducible Factor 1 // Physiology. 2009. 24, No 2. – P. 97–106.
- 9. Кулинский В. И., Колесниченко Л. С. Биологическая роль глутатиона // Успехи совр. биологии. 1990. **110**, № 1. С. 20–33.
- Green R. M., Graham M., O'Donovan M. R. et al. Subcellular compartmentalization of glutathione: correlations with parameters of oxidative stress related to genotoxicity // Mutagenesis. 2006. 21. P. 383-390.
- Forman H. J., Zhang H., Rinna A. Glutathione: Overview of its protective roles, measurement, and biosynthesis // Mol. Aspects Med. – 2009. – 30, No 1–2. – P. 1–12.
- Pallard'o F. V., Markovic J., García J. L., Vina J. Role of nuclear glutathione as a key regulator of cell proliferation // Ibid. – 2009. – 30. – P. 77–85.
- Vivancos P. D., Wolff T., Markovic J. et al. A nuclear glutathione cycle within the cell cycle // Biochem. J. - 2010. - 431. - P. 169–178.
- 14. Середенко М. М., Дударев В. П., Лановенко И. И. и др. Механизмы развития и компенсации гемической гипоксии. – Киев: Наук. думка, 1987. – 200 с.
- 15. *Мальцев Г. Ю.*, *Тышко Н. В.* Методы определения содержания глутатиона и активности глутатионпероксидазы в эритроцитах // Гигиена и санитария. – 2002. – № 2. – С. 69–72.

ГУ "Институт гематологии и трансфузиологии НАМН Украины", Киев

Поступило в редакцию 03.07.2012

184

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

### I. I. Лановенко, Г. П. Гащук

# Взаємодія глутатіону еритроцитів і кисневотранспортної функції крові при гемічній гіпоксії залізодефіцитного генезу

В дослідах на щурах на моделі гемічної гіпоксії залізодефіцитного генезу встановлено порушення кисневотранспортної функції (КТФ) крові (зменшення доставки і споживання  $O_2$ , метаболічний ацидоз) і значне зниження вмісту (у 2,34 рази) і активності (у 4,54 рази) глутатіону (GSH) еритроцитів крові. Стимуляція утворення GSH (за допомогою цистеаміну і глутаргіну) підсилює продукцію GSH та відновлює КТФ крові; пригнічення утворення GSH (за допомогою дієтилмалеату) призводить до поглиблення недостатності GSH і порушень КТФ крові. Обгрунтована можливість корекції гемічної гіпоксії за допомогою застосування донорів глутатіону.

### I.I. Lanovenko, A.P. Gaschuk

### Interaction of glutathione of erythrocytes and the oxygen blood transport function in haemic hypoxia of iron deficiency genesis

In experiment on rats with modeling haemic hypoxia of iron deficiency genesis, the damage of the oxygen blood transport function (OBTF) (delivery and use of  $O_2$  decrease, metabolic acidosis) and a decrease in the content (by 2.34 times) and activity (by 4.54 times) of GSH in erythrocytes of blood are determined. Activation of the generation of GSH (by means of cysteamine and glutargin) restores GSH and OBTF; and the depression of the generation of GSH (by means of diethylmaleate) increases the GSH deficiency and OBTF damages. The possibility of a haemic hypoxia correction by means of the use of glutathione donors is grounded.

## ОПОВІДІ національної академії наук україни

## 12 • 2012

### ЕКОЛОГІЯ

УДК 629.162.658

© 2012

### В.И. Пампуро

### Система показателей экологически опасных объектов

(Представлено академиком НАН Украины В. М. Шестопаловым)

Рассматриваются обобщенные конструктивные показатели экологической безопасности объектов. Обоснована система конструктивных показателей опасности объектов постоянной экологической опасности и потенциально опасных из-за исчерпания ресурса.

Методология анализа влияния экологически опасных объектов (ЭОО) на окружающую среду включает в себя ряд аспектов. Во-первых, это связано с анализом аварий ЭОО как из-за ограниченной безопасности их экологически опасных компонент (ЭОК), так из-за ограниченной надежности их подсистем предупреждения и защиты. Во-вторых, необходим анализ воздействия внешней среды на ЭОО, поскольку возможны аварийные последствия ЭОК. В-третьих, аварии могут быть как вследствие выброса вредных радиоактивных отходов (РАО, химически опасных веществ), так и вследствие ограниченного ресурса потенциально опасных объектов. К первым относятся атомные электростанции (АЭС), хранилища РАО, заводы по переработке РАО и т. п., а также производство, хранение и обращение с химически опасными продуктами и отходами. К потенциально опасным относятся объекты, в результате исчерпания ресурса которых может наступить экологическая катастрофа. К таким объектам относятся гидросооружения типа Днепрогэс, Киевского вдхр. и т. п., исчерпание их ресурса может привести к большим разрушениям в селах и городах из-за водной стихии.

Анализу аварий ЭОО из-за ограниченной безопасности ЭО и их подсистем предупреждения и защиты посвящен ряд работ [1–5]. В них используется вероятностная гипотеза аварии без учета ущерба от аварии. Ограничение этой гипотезы и учет ущерба дано в теории оптимального управления безопасностью ЭОО [6–12]. Согласно данной теории, управление безопасностью ЭОО предполагает сочетание технической эффективности (максимальной безопасности) с практической возможностью ее реализации на основе экономической эффективности (минимизации суммарных затрат на безопасность и их оптимального распределения) [7, 10].

Обеспечение безопасности экономически связано с проблемой минимизации суммарных затрат на безопасность и с оптимальным их перераспределением между затратами на технологию управления безопасностью с целью предотвращения и ослабления аварии  $C_1$  и за-

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

тратами на устранение ее последствий (или затратами на страхование для уникальных, виртуальных аварий)  $C_2$ . Затраты на технологию управления  $C_1$  и на страхование последствий аварий  $C_2$  зависят от значения показателя риска аварии R, т. е. они являются функциями:  $C_1 = \varphi_1(R), C_2 = \varphi_2(R)$  [7, 10, 11]. Суммарные затраты на безопасность

$$C = C_1 + C_2,\tag{1}$$

где  $C_1 = \varphi_1(R)$  — функция затрат на предупреждение и ослабление аварии от R;  $C_2 = \varphi_2(R)$  — функция вероятных затрат на страхование последствий от R:

$$C_2 = RC_{2\max}.$$

Здесь  $C_{2\max}$  — максимальные прогнозируемые затраты на устранение последствий.

В свою очередь, с целью оптимизации показатель риска тяжелой аварии *R* можно рассматривать как функцию стоимостей *C*<sub>1</sub> и *C*<sub>2</sub>:

$$R = f(C_1, C_2). (3)$$

Оптимальное значение показателя риска  $R_{\text{опт}}$  определяется из условия минимума суммарных затрат на безопасность:  $C_{\min} = \min(C_1 + C_2) = C_{1 \text{ опт}} + C_{2 \text{ опт}}$ .

Этот минимум достигается, согласно следующему условию [10, 11]:

$$C_{1 \text{ опт}} = \varphi(R_{\text{опт}}) = C_{2 \text{ опт}} = \frac{C_{\min}}{2}, \qquad C_{2 \text{ опт}} = R_{\text{опт}}C_{2 \max},$$
(4)

где  $C_{1 \text{ опт}}$  — оптимальные вероятные затраты на предупреждение аварии;  $C_{2 \text{ опт}}$  — оптимальные вероятные затраты на страхование аварии, определяемые с учетом неравенства  $R_{\text{опт}} \leq \text{Ou}_2(\Phi)$ . Выражение (4) целесообразно использовать априори, чтобы задавать оптимальное значение показателя риска виртуальной аварии  $R_{\text{опт}}$ , как отношение оптимального значения стоимости технологии управления безопасностью (предупреждения аварии)  $C_{1 \text{ опт}} = \varphi(R_{\text{опт}})$  к стопроцентному значению затрат на устранение последствий виртуальной аварии  $C_{2 \text{ max}}$ :

$$R_{\text{опт}} = \frac{C_{1 \text{ опт}}}{C_{2 \max}}.$$
(5)

Обоснование конструктивных показателей безопасности ЭОО требует критического переосмысления принятого подхода к оценке безопасности. В частности, согласно нормативной документации<sup>1</sup> и литературным источникам по оценке безопасности АЭС, принята вероятностная модель события аварии [1–5, 13, 14). Гипотеза вероятностной модели аварии имеет следующие методологические ограничения [7, 10]. Как известно, вероятность события аварии есть математический образ частоты события аварии, когда в практике наблюдается статистическая устойчивость частоты. Иначе говоря, вероятность события аварии может использоваться как модель аварии только тогда, когда закономерно и многократно наступает авария. Такая гипотеза имеет следующие противоречия. Во-первых, после тяжелой аварии (типа Чернобыльской) в принципе перестает существовать объект и поэтому

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Общие положения обеспечения безопасности атомных станций при проектировании, сооружении и эксплуатации (ОПБ-88).

не может иметь место частота аварии. Во-вторых, требование постоянства частоты аварии противоречит сути управления безопасностью ЭОО, требующей исключения аварии из практики эксплуатации, а следовательно, и из теории обеспечения безопасности. В-третьих, так как при гипотезе постоянства частоты аварии и ограниченном сроке службы ЭОО число аварий конечно, то управление безопасностью является дискретным, что существенно ограничивает его надежность.

Альтернативой вероятностной гипотезе аварии является гипотеза "виртуальная авария" [6, 7, 11]. Виртуальная авария (событие виртуальной аварии  $\Phi$ ) — предполагаемая авария, которая не имеет априорных закономерностей и практически не обязательна, но уникальная возможность которой теоретически не может быть исключена из-за неустранимых фундаментальных причин (отсутствия априорных закономерностей виртуальной аварии и погрешности технологии предупреждения аварии).

В соответствии с гипотезой виртуальной аварии, управление безопасностью связано с использованием конструктивных показателей аварии, исключающих необходимость вероятностной гипотезы аварии. Конструктивные показатели основываются на теоретических положениях, изложенных в публикациях [6, 7, 9, 10, 12]. Согласно им, управление безопасностью ЭОО следует вести, используя контроль нормируемой аналоговой величины в процессе работоспособного состояния ЭОО. Такими нормируемыми и контролируемыми аналоговыми случайными величинами являются активность и доза выброса РАВ, максимально допустимые значения которых устанавливаются, согласно с нормативными документами. Эти величины являются случайными (статистически устойчивыми) переменными и поэтому к ним применим вероятностный анализ.

С учетом изложенного простейшую модель анализа безопасности ЭОО (АЭС, хранилища РАО, химикатов и т.п.) целесообразно записать в следующем виде [7, 9, 10]:

$$P(Q_j \ge q_{\max}) = R \cdot P(Q_i \le h_{\max}), \tag{6}$$

где  $Q_j$  — случайная информационная переменная, характеризующая активность (дозу) выбросов радиоактивных веществ (PAB);  $Q_i$  — случайная информационная переменная, характеризущая активность (дозу) всей совокупности радионуклидов в реакторной установке;  $q_{\rm max}$  — максимально допустимое значение активности (дозы) выбросов PAB;  $h_{\rm max}$  максимальное значение активности (дозы) всей совокупности радионуклидов в реакторной установке; R — показатель риска виртуальной аварии из-за отказа подсистем предупреждения. Согласно формуле (6), показатель риска выбросов PAB запишем так:

$$R = \frac{P(Q_j > q_{\max})}{P(Q_i \leqslant h_{\max})}.$$
(7)

Из-за отсутствия статистических данных с учетом максимальной энтропии полагают случайные информационные переменные  $Q_j$  и  $Q_i$  распределенными по равномерному закону [7, 10]. Тогда отношение вероятностей

$$\left[\frac{P(Q_j > q_{\max})}{P(Q_i \leqslant h_{\max})}\right] = \frac{q_{\max}}{h_{\max}}.$$

Если величина q равна максимально допустимому значению удельной активности (референтной дозы), установленных в НРБУ 97/2000, то максимально допустимое значение показателя риска аварии из-за отказа подсистем предупреждения аварии —

$$R_{\rm d} \leqslant \frac{q_{\rm max}}{h_{\rm max}}.$$
(8)

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

188

Выражение максимально допустимого значения показателя риска виртуальной аварии из-за отказа подсистем предупреждения или защиты (8) имеет простую трактовку. Согласно алгебре логики, системы предупреждения и защиты аварии ЭОО должны обеспечить их безопасность, при которой удельная активность (референтная доза) выбросов  $Q_j$  не будет превышать нормативно допустимого значения q.

Выражение (8) является конструктивным показателем. С его помощью оценку максимально допустимого значения показателя риска R можно найти на основе прямых измерений в реальном масштабе времени на работающем ЭОО, не прибегая к концепции вероятностной закономерности аварии и ее оценкам.

Согласно (8), максимально допустимое значение показателя риска виртуальной аварии из-за отказа подсистем предупреждения —

$$R_{\rm ff} = \frac{q_{\rm max}}{h_{\rm max}}.\tag{9}$$

Норму (9) целесообразно использовать, чтобы оценить связь значения показателя безопасности ЭОО (1- $R_{\rm d}$ ) с показателями надежности управляемого объекта (ЭОО и его элементов) — вероятности  $P_1$  и подсистемы предупреждения аварии — вероятности  $P_2$ . При этом следует различать нормальный режим, когда ЭОО функционирует безопасно без привлечения подсистемы предупреждения, и эксплуатационный режим, когда для обеспечения безопасности ЭОО используется подсистема предупреждения аварии [7, 12].

По аналогии с равенством (6) значение вероятности  $P_1$  можно оценить по эксплуатационным данным, используя выражение

$$P(Q_j < q_{\rm H}) = 1 - P(Q_j \ge q_{\rm H}) = P_1 \cdot P(Q_i \le h_{\rm H}), \tag{10}$$

где  $q_{\rm H}$  — максимально допустимое значение активности теплоносителя при нормальной эксплуатации;  $h_{\rm H}$  — максимальное значение активности, которое может попасть в теплоноситель при нормальной эксплуатации.

Согласно выражению (10), вероятность можно описать как [7]

$$P_1 = 1 - \frac{q_{\rm H}}{h_{\rm H}}.$$
(11)

Для предупреждения аварии следует найти максимально допустимое значение эксплуатационного риска виртуальной аварии  $R_{д_{3}}$ , которая может произойти из-за отказа подсистем предупреждения. Учитывая максимальное значение допустимой эксплуатационной активности  $q_{3}$  и выражение (10), максимально допустимое значение эксплуатационного риска —

$$R_{\mathfrak{A}\mathfrak{B}} = \frac{q_{\mathfrak{B}}}{h_{\mathfrak{H}}},\tag{12}$$

Показатель эксплуатационного риска  $R_{д,3}$  связан с показателем надежности управляемого объекта  $P_1$  и показателем надежности подсистемы предупреждения аварии  $P_2$  следующим образом [7, 9–12]:

$$P_{\rm H} = (1 - R_{\rm ds}) = \frac{P_1}{1 - P_2(1 - P_1)}.$$
(13)

Зная значения вероятностей  $P_1$  (11) и эксплуатационного риска  $R_{д, 9}$  (12), согласно выражению (13), находим требуемое значение надежности подсистемы предупреждения аварии:

$$P_2 = \frac{P_{\rm H} - P_1(1 - P_{\rm H})}{P_{\rm H}}.$$
(14)

189

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12

Чтобы найти требование к показателю надежности подсистемы защиты  $P_3$  с учетом подсистемы предупреждения, необходимо оценить максимально допустимое значение риска виртуальной аварии [7, 12]:

$$R_{\mathfrak{A}\mathfrak{B}} = \frac{q_\mathfrak{B}}{h_\mathfrak{B}},\tag{15}$$

где  $q_{\mathfrak{d}}$  — максимальное значение допустимой активности теплоносителя при достижении эксплуатационного предела;  $h_{\mathfrak{d}}$  — максимальное значение активности, которое может попасть в теплоноситель при достижении эксплуатационного предела. Связь значения риска  $R_{\mathfrak{d}\mathfrak{b}}$  (15) с показателем надежности подсистемы защиты  $P_3$  и показателем  $P_{\mathfrak{h}}$  (13) имеет следующий вид:

$$(1 - R_{\rm g6}) = P_6 = \frac{P_{\rm H}}{1 - P_3(1 - P_{\rm H})}.$$
(16)

Зная значения вероятностей  $R_{\rm д6}$  (16) и  $P_{\rm H}$  (14), находим требование к показателю надежности подсистемы защиты [12]:

$$P_3 = \frac{P_6 - P_{\rm H}}{P_6(1 - P_{\rm H})}.$$
(17)

В случае ПОО типа гидростанций затруднительно выбрать одну контролирующую безопасность величину. Тогда следует определить совокупность контролируемых аналоговых величин  $Q_k, k = \overline{1, z}$ , а также значения  $q_k$ , определяющие границы управляемости работоспособным (безаварийным) состоянием объекта, где z — число контролируемых величин. Соответственно однозначный конструктивный показатель риска аварии — показатель потери управляемости объекта:

$$R = P\{Q_k > q_k, \ k = \overline{1, z}\}.$$
(18)

Если заданы предельные значения  $h_k$ ,  $k = \overline{1, z}$ , выход за которые контролируемых величин  $Q_k$ ,  $k = \overline{1, z}$  означает переход объекта в аварийное состояние, то при допущении независимости случайных контролируемых величин максимально допустимое значение показателя риска потери управляемостью объекта —

$$R = P\{Q_k \ge q_k, \ k = \overline{1, z}\} = \prod_{k=1}^{z} \frac{q_k}{h_k}.$$
(19)

Максимально допустимые значения показателя риска потери управляемостью ПОО ((7), (15), (18) и (19)) являются конструктивными аналоговыми величинам, пригодными как для нормирования, так и для контроля. Они служат для управления работоспособным (безопасным) состоянием ПОО и для исключения его перехода в аварийное состояние.

В целом выполненный анализ позволяет заложить принципиально новый подход к нормированию показателей допустимого риска аварии, а на его основе и новые требования к надежности подсистем предупреждения и защиты от аварии, исходя из теории управления безопасностью. При этом обеспечивается конструктивность нормирования, которое не связано с вероятностной закономерностью аварии и поэтому может осуществляться без опоры на неконтролируемые исходные данные. Кроме того, вместо дискретного управления безопасностью, связанного с дискретной единицей измерения реактор/год (с числом

190

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

реакторов и лет эксплуатации), предлагается управление по аналоговой непрерывной величине (активности). Это в принципе меняет подход к теории управления безопасностью ЭОО (и, в частности, АЭС), позволяя разрабатывать высокоточные подсистемы предупреждения аварии.

Принципиально новой задачей оценки безопасности представляют объекты, которые не содержат вредных веществ (BB), но которые могут привести к экологической катастрофе из-за исчерпания ресурса.

В первую очередь, к таким объектам следует отнести гидросооружения, с которыми связаны огромные массивы воды, исчерпание ресурса которых грозит катастрофой из-за водной стихии. В случае анализа безопасности гидротехнических объектов (типа Днепрогэс, Киевского вдхр. и т.п.) их экологическая опасность из-за исчерпания ресурса не может быть оценена, согласно (8), так как эти объекты не содержат ВВ. Поэтому к определению допустимого значения показателя риска из-за исчерпания ресурса таких объектов требуется иной подход.

Учитывая методологическую и теоретическую связь технической и экономической эффективности, которая была рассмотрена ранее, целесообразно в основу формулировки допустимого значения показателя риска из-за исчерпания ресурса указанных объектов использовать экономическую эффективность. Исходя из этого, было удобно применять методологию оценки показателя риска (5), учитывая расходы на предупреждение аварии из-за исчерпания ресурса и вероятные затраты на устранения ее последствий.

Согласно данному положению, целесообразно ввести понятие **показателя допустимого экономического ущерба**  $R_{y,x}$  для разных *x*-сценариев аварии из-за исчерпания ресурса:

$$R_{y,x} = \frac{C_{1x}}{C_{2\max x}},\tag{20}$$

где  $C_{1x}$  — затраты на предупреждение аварии для *x*-го сценария;  $C_{2\max x}$  — прогнозируемый максимальный ущерб для *x*-го сценария аварии. Исследуя разные *x*-варианты сценариев аварии, следует найти оптимальное значение показателя допустимого экономического ущерба  $R_{y \text{ опт}}$ , используя следующие соотношения:

$$R_{y\,\text{опт}} = R_{y,x} \colon \left\{ R_{y,x} = \frac{C_{1x}}{C_{2\,\max x}} \, \text{при } \min(C_{1x} + C_{2x}), C_{2x} = R_{y,x}C_{2\,\max x} \right\}.$$
(21)

Затем необходимо разработать меры по предупреждению аварии, учитывая значение показателя допустимого экономического ущерба  $R_{y,x}$ , а также затраты  $C_{1x}$  и  $C_{2\max x}$ . Фактически следует своевременно заменить старый (исчерпавший  $\gamma$ -процентный ресурс) объект новым до наступления предельного состояния старого объекта.

Важной задачей является оценка z-воздействия окружающей среды на виртуальную аварию ЭОО. В частности, к таким z-воздействиям относятся землетрясение, наводнение, падение самолета или метеорита и т.п. [14]. Рассматривая z-й вид воздействия, следует учесть его прогнозируемую частоту  $\lambda_z$  и максимальный прогнозируемый ущерб от воздействия  $C_{2 \max z}$ . Используя данные о частоте  $\lambda_z$ , можно найти среднее значение (математическое ожидание) случайного времени z-воздействия:

$$T_{z\,\rm cp} = \frac{1}{\lambda_z}.\tag{22}$$

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12 191

Важно отметить два варианта. Первый вариант:

$$T_{z\,\mathrm{cp}} \ll \tau.$$
 (23)

Например, для приповерхностного хранилища долгоживущих РАО, период полураспада которых составляет  $10^6$  лет, требуемый срок службы (ресурс) хранилища  $\tau = 10^6$  лет [10]. Если в этом случае среднее время, например, землетрясения составляет  $T_{z\,cp} = 10^2$  лет, тогда землетрясение следует рассматривать как статистически закономерное. Когда для *x*-го сценария аварии, связанного с *z*-воздействием, затраты на хранилище  $C_{1x}$  и максимальный прогнозируемый ущерб  $C_{2\max x}$  удовлетворяют условию экологической катастрофы:

$$C_{2\max x} \gg C_{1x},\tag{24}$$

тогда, согласно условиям (22), (23), для хранения долгоживущих РАО следует использовать геологическое хранилище [10]. *Второй вариант:* 

$$T_{z\,\mathrm{cp}} \gg \tau.$$
 (25)

Например, для приповерхностного хранилища РАО, период полураспада которых составляет  $3 \cdot 10^2$  лет, требуемый срок службы хранилища  $\tau = 3 \cdot 10^2$  лет [10]. Если ресурс  $\tau = 3 \cdot 10^2$  лет, а среднее время *z*-воздействия, например, землетрясения  $T_{z\,cp} = 10^6$  лет, то время появления землетряснения следует рассматривать как случайную величину  $\chi_z$ , распределенную по экспоненциальному закону. Тогда вероятность землетрясения в течение срока службы  $\tau$ :

$$P_z = P\{\chi_z < \tau\} = e^{-\lambda_z \cdot \tau} \approx \frac{\tau}{T_{z \, cp}} \qquad \text{при} \qquad T_{z \, cp} \gg \tau.$$
(26)

Соответственно вероятный прогнозируемый ущерб от *z*-воздействия

$$C_{2z} = P_z C_{2\max z}.$$
(27)

Зная максимально допустимое значение риска виртуальной аварии  $R_{\rm д6}$  (16) и прогнозируемый максимальный ущерб  $C_{2\,\rm max}$ , можно найти вероятный прогнозируемый ущерб (без учета внешнего воздействия):

$$C_{2y} = R_{\rm g} _{\rm 6} C_{2\,\rm max}.$$
(28)

Общий прогнозируемый ущерб

192

$$C_{2x} = C_{2y} + C_{2z}. (29)$$

Учитывая соотношение между затратами на безопасность хранилища  $C_{1x}$  и общим прогнозируемым ущербом от аварии  $C_{2z}$ , следует принять решение о типе хранилища и управлении его безопасностью.

Рассмотренная система конструктивных показателей оценки влияния ЭОО на окружающую среду может служить основой для разработки нормативно-технической документации по управлению безопасностью.

1. *Хенли Э. Д., Кумато Х.* Надежность технических систем и оценка риска. – Москва: Машиностроение, 1979. – 528 с.

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

- Уивер Л. Риск от аварии на АЭС с легководными реакторами // Безопасность ядерной энергетики. Москва: Атомиздат, 1980. – С. 114–133.
- Бегун В. В., Горбунов О. В., Каденко И. Н. Вероятностный анализ безопасности атомных станций. Киев: Фирма "Випол", 2000. – 568 с.
- 4. *Рябинин И.А.* Надежность и безопасность сложных систем. Санкт-Петербург: Политехника, 2000. 248 с.
- 5. Острейковский В. А., Швыряев Ю. В. Безопасность атомных станций. Вероятностный анализ. Москва: Наука, 2008. 352 с.
- Лисиченко Г. В., Пампуро В. И., Войчек В. Возможен ли второй Чернобыль? // Проблеми і шляхи вирішення: Тр. VII Міжнар. наук.-практ. конф. "Екологічна безпека", верес. 7–17, 2011, Алушта. – Зб. наук. праць. – Харків: УкрНДІЕП, 2011.– С. 109–119.
- 7. Пампуро В. И. Оптимальное управление безопасностью экологически опасных объектов. Киев: Наук. думка, 2012. – 599 с.
- 8. Пампуро В. И. Управление безопасностью объектов атомной энергетики согласно концепции виртуальной аварии // Доп. НАН України. – 2007. – № 11. – С. 198–204.
- 9. *Пампуро В. И.* Структурная информационная теория надежности систем. Киев: Наук. думка, 1992. 324 с.
- 10. Пампуро В. И. Максимальная безопасность при минимуме возможных затрат // Доп. НАН України. 2006. № 5. С. 185–190.
- 11. Шестопалов В. М., Пампуро В. И., Шибецкий Ю. А. Проблемы оптимального управления безопасностью геологического захоронения радиоактивных отходов. Киев: Б. и., 2008. 171 с.
- Борисенко В. И, Ключников А.А., Пампуро В.И. Обоснование показателей безопасности АЭС // Пробл. безпеки атом. електростанцій і Чорнобиля. – 2011. – Вып. 15. – С. 6–12.
- 13. Основные принципы безопасности атомных станций: Отчет Междунар. консульт. группы по ядер. безопасности. Сер. Безопасности 75. INSAG-3, Rev. 1, INSAG-12. Вена: МАГАТЭ, 1989.
- 14. *Лисиченко Г. В., Забулонов Ю. Л., Хміль Г. А.* Природний, техногенний та екологічний ризики: аналіз, оцінка, управління. Київ: Наук. думка, 2008. 542 с.

ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины", Киев Поступило в редакцию 16.03.2012

### В. І. Пампуро

### Система показників екологічної безпеки об'єктів

Розглядаються узагальнені конструктивні показники безпеки об'єктів. Обгрунтована система конструктивних показників небезпеки об'єктів постійної екологічної загрози та потенційно небезпечних внаслідок обмежсеного ресурсу.

### V.I. Pampuro

### A system of indicators of environmental safety of objects

The generalized design parameters of environmental safety of objects are considered. A system of design safety parameters for objects, which are sources of a constant ecological hazard and are potentially dangerous due to the exhaustion of a resource, is substantiated.

## 1−12 • 2012



## Систематичний покажчик

#### Математика

Жучок А. В. Группа автоморфизмов полугруппы	1	7
Качурівська Г. М., Сторож О. Г. Умови додатної визначеності збурення абстрактного аналога оператора третьої крайової задачі та відповідні варіаційні задачі	1	11
Солодкий С. Г., Семенова Є. В. Про апостеріорний вибір параметра дискретизації при розв'язуванні рівняння Сімма повністю дискретним методом колокації	1	18
Шевченко А.И., Миненко А.С. Задача Стефана при наличии конвекции	1	25
Чайковський А.В. Задача Коші для лінійного диференціального рівняння з узагальненим G-секторіальним операторним коефіцієнтом	1	30
Афанасьева Е. С., Салимов Р. Р. О классах Орлича–Соболева на римановых многообразиях	2	7
<i>Бахтин А.К.</i> Аналитические функции векторного аргумента и частично конформные отображения в многомерных комплексных пространствах	2	13
Мартинюк О.В., Городецький В.В. Задача Коші для сингулярних еволюційних рівнянь з необмеженими за часом коефіцієнтами	2	19
<i>Могилевский В. И.</i> О характеристических матрицах дифференциальных операторов в пространстве вектор-функций	2	25
Пипка О. О., Семко М. М. (мол.) Про нескінченні групи, які мають тільки два типи пронормальних підгруп	2	32
Самойленко А. М., Хома Н. Г., Хома-Могильська С. Г. Окремий випадок існування $2\pi$ -періодичних розв'язків крайових задач для гіперболічного рівняння другого	0	05
порядку	2	35
Юрачківський А. П. Узагальнення і спрощення схеми Даніеля	2	42
Гап'як I. В., Герасименко В. І. Узагальнене кінетичне рівняння Енскога	3	7
Гончар М. С., Каплуненко Д. О. Ймовірність банкрутства банку за необмежених виплат	3	14
<i>Дашкова О. Ю.</i> Об одном классе модулей над целочисленными групповыми кольцами разрешимых групп	3	19
<i>Курдаченко Л. А., Пипка О. О., Субботін І.Я.</i> Про деякі зв'язки та узагальнення пронормальних підгруп	3	24
Шкіль М. І., Самусенко П. Ф. Про періодичні розв'язки системи сингулярно збурених диференціальних рівнянь з періодичними коефіцієнтами	3	28

194

ISSN 1025-6415 Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012, № 12

	Бойко В. М., Попович Р. О. Потенціальні закони збереження лінійних еволюційних рівнянь з одним потенціалом	4	7
	Денега И.В. Квадратичные дифференциалы и разделяющее преобразование в экстремальных задачах о неналегающих областях	4	15
	Лавренюк Я.В. Про групи зберігаючих міру гомеоморфізмів просторів Кантора	4	20
	Лиманський Д. В. Умови підпорядкованості для тензорного добутку двох звичайних диференціальних операторів	4	25
	Листопадова В.В. Про одну багатоточкову задачу для диференціальних рівнянь з відхиленням аргументу і параметрами	4	30
	Ронто Н.И., Маринец Е.В. Применение параметризации при численно-аналитическом исследовании решений нелинейных краевых задач	4	34
	Вірченко Н. О. Узагальнення конфлюентних гіпергеометричних функцій	5	7
	<i>Грушка Я. І.</i> Мінливі множини та їх властивості	5	12
	Денега И.В. Некоторые неравенства для внутренних радиусов частично неналегающих областей	5	19
	Курдаченко Л. А., Єрмолкевич Т. В., Субботін І. Я. Про будову періодичних груп, скінченно породжені підгрупи яких або переставні, або пронормальні	5	23
	Листопадова В.В. Застосування проекційно-ітеративного методу до багатоточкових задач для диференціальних рівнянь з параметрами та запізненням	5	26
	Банах Т. О., Маслюченко О. В. Фрактальна розмірність і лінійно неперервні функції	6	7
	Дашкова О. Ю. Модули над групповыми кольцами локально конечных групп	6	13
	Довгошей А.А., Петров Е.А. Ультраметризация взвешенных графов	6	17
	Зельдіч М. В. Надкритичні графічні квадратичні форми та слабонадкритичні турніри	6	24
	Ковтонюк Д. А., Петков И. В., Рязанов В. И. К задаче Дирихле для уравнений Бельтрами	6	30
	Берштейн О.А., Колесник Е.К. Гармонический анализ на квантовых комплексных гиперболических пространствах	7	7
	Городецький В. В., Широковських А. О. Нелокальна багатоточкова за часом задача для одного класу еволюційних псевдодиференціальних рівнянь	7	14
	Ендовицкий П.А. Решение обобщенной обратной задачи о днях рождения	7	20
	Клевчук І. І., Пернай С. А., Черевко І. М. Побудова областей стійкості лінійних		
	диференціально-різницевих рівнянь	7	28
	Лавренюк Я. В. Про мінімальну систему твірних у групі автоморфізмів бінарного кореневого дерева	7	35
	Золотарев В. А. Обратная задача для оператора Штурма–Лиувилля с нелокальным потенциалом	8	7
	<i>Кінаш О. М., Пароля М. І., Шеремета М. М.</i> Зростання характеристичних функцій ймовірнісних законів	8	13
	<i>Курдаченко Л. А., Муньоз-Есколано Х. М., Турбай Н. А.</i> Спряжено-переставні підгрупи деяких нескінченних груп	8	18
	Подлевський Б. М., Хлобистов В. В. Градієнтний метод розв'язування нелінійних багатопараметричних спектральних задач	8	22
ISS	N 1025-6415 — Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12		195

	Гефтер С. Л., Стулова Т. Е. О корректности некоторого нерезонансного операторно-дифференциального уравнения в пространстве целых функций экспоненциального типа	7
	Ковалев А. М., Неспирный В. Н., Суйков А. С. Существование функции со знакопостоянной производной для автономных систем дифференциальных уравнений 9	13
	Лавренюк Я.В. Про незвідні системи твірних у групах автоморфізмів кореневих дерев 9	19
	Акбергенов А.А., Пелюх Г.П. Побудова неперервних розв'язків одного класу систем нелінійних різницевих рівнянь	7
	<i>Kurta V. V.</i> A Liouville comparison principle for solutions of quasilinear singular parabolic second-order partial differential inequalities	13
	Олійник Б. В. Самоподібність і вінцеві добутки метричних просторів 10	18
	<i>Халіна К. С.</i> Про керованість крайовими умовами Діріхле для неоднорідної струни на півосі	24
	Борисенко А. А., Мирошниченко С. В. О флаговой кривизне двумерных поверхностей трехмерных пространств Рандерса	7
	Кодлюк Т.И., Михайлец В.А. Многоточечные краевые задачи с параметром в пространствах Соболева	15
	<i>Музичук Ю. А., Хапко Р. С.</i> Про метод граничних інтегральних рівнянь розв'язування крайових задач для систем еліптичних рівнянь спеціального виду у частково необмежених областях	20
	<i>Тушев А.В.</i> О примитивных представлениях конечно порожденных линейных групп конечного ранга	28
	Болотов Д.В. Топология слоений неотрицательной кривизны на пятимерных многообразиях	7
	Войтович В. А., Сердюк А. С. Наближення класів аналітичних функцій інтерполяційними аналогами сум Валле Пуссена12	13
	<i>Малютин К.Г., Боженко О.А.</i> Свободная интерполяция целыми функциями конечного порядка	19
	Почекета О.А., Попович Р.О. Оператори редукції рівняння Бюргерса 12	24
Ін	форматика та кібернетика	
	Литвин О. М., Першина Ю. І. Наближення розривних функцій кусково-лінійними	
	інтерполяційними розривними сплайнами на трикутній сітці вузлів 1	38
	Михалевич В. М. К проблеме неопределенности при многократном выборе решений 1	44
	Власенко Л. А., Ляшко С. И., Руткас А. Г. Об одной стохастической системе с импульсными воздействиями	50
	Войтова Т.А., Денисов С.В., Семенов В. В. Альтернуючий проксимальний алгоритм для задачі дворівневої опуклої мінімізації	56
	Провотар А.А., Провотар О.А., Мушак А.Я. Нечеткие спецификации логического вывода в системе Гомеопат	63
	Дышлюк О. Н. О системе обслуживания множественных заявок с учетом времени подготовки обслуживающего канала	34
	Кочубинский А.И., Молдовян Н.А., Фаль А.М. Слепые мультиподписи на основе стандартов ДСТУ 4145-2002 и ГОСТ Р 34.10-2001 3	38

 $ISSN \ 1025-6415 \qquad Reports \ of \ the \ National \ Academy \ of \ Sciences \ of \ Ukraine, \ 2012, \ {\it M}{}^{\bullet} 12$ 

Литвин О. М., Нечуйвітер О. П. Наближене обчислення 3 D коефіцієнтів Фур'є на класі диференційовних функцій за допомогою сплайн-інтерфлетації	3	45
Малик І. В. Експоненціальна поведінка розв'язку диференціально-різницевого рівняння з напівмарковськими збуреннями	3	51
Бондаренко М. Ф., Машталир В. П., Шляхов В. В. Мультигруппы, индуцируемые произвольным отношением	4	39
<i>Гуляницький А.Л., Семенов В.В.</i> Інтегро-диференціальні системи псевдопараболічного типу: апріорні оцінки та імпульсно-точкова керованість	4	43
Азаренков Н.А., Пигнастый О.М., Ходусов В.Д. О законе возрастания энтропии технологического процесса	5	32
Дейнека В. С., Аралова А. А. Оптимальное управление термонапряженным состоянием полого длинного цилиндра	5	38
Шатырко А.В. Качественный анализ систем регулирования нейтрального типа в условиях неопределенности с позиций функций Ляпунова	5	43
Малик І. В. Слабка збіжність сім'ї напівмарковських процесів до дифузійного процесу	6	34
Сергієнко І.В., Михайлюк В.О. Реоптимізація проблем про узагальнену виконуваність з предикатами розмірності 2	6	39
Ляшко С. І., Клюшин Д. А., Стешенко Г. М. Існування і єдиність слабкого розв'язку системи рівнянь параболічного типу з сингулярними правими частинами	7	38
Protasova K. D., Provotar T. M. Rainbow graphs and semigroups	7	43
Дейнека В. С. Оптимальное управление нестационарным тепловым процессом и идентификация параметров среды при известных тепловых потоках	8	28
Литвин О.М., Нечуйвітер О.П. Наближене обчислення коефіцієнтів Фур'є функцій трьох змінних з використанням сплайн-інтерфлетації на класі диференційовних функцій	8	36
Ляшко С. І., Клюшин Д. А., Стешенко Г. М. Якісне та чисельне дослідження сингулярного керування конвективною дифузією суміші радіоізотопів	8	42
Зуб С. С., Ляшко С. И., Ляшко В. С. Об устойчивости орбитального движения двух магнитных тел	9	23
Скобелев В. В. Анализ задачи распознавания автомата над кольцом	9	29
Стоян В. А., Двірничук К. В. До побудови інтегрального еквіваленту лінійних диференціальних моделей	9	36
Шевченко А.И., Миненко А.С., Золотухина О.А. Численный анализ одной нелинейной математической модели	9	44
Богаєнко В. О., Даниленко Ю. Ю., Фінін Г. С. Інтерполяція геоінформаційних даних з використанням методу функцій Гріна	10	30
Марценюк В. П., Андрущак І. Є., Гвоздецька І. С., Климук Н. Я. Математичні моделі в системі підтримки прийняття рішень страхового забезпечення лікування онкологічних захворювань: підхід на основі динаміки Гомперца	10	34
Шевченко А.И., Миненко А.С., Замула А.А. Об одном подходе при моделировании сложных систем	10	40
Бодянський Є. В., Машталір С. В. Виявлення змін у потоці відеоданих на основі аналізу багатовимірних часових рядів	11	30
ISSN 1025-6415 — Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12		197

	Лебедева Т. Т., Семенова Н. В., Сергиенко Т. И. Исследование устойчивости векторных задач дискретной оптимизации с различными принципами оптимальности	11	34
	Чапля Є. Я., Чернуха О. Ю., Давидок А. Є. Математичне моделювання дифузійних потоків у випадково неоднорідній шаруватій смузі	11	40
	Булавацкий В. М. Численное моделирование динамики некоторых аномальных процессов переноса	12	31
	Семкин В. В., Чугай А. М. Нормализованная Ф-функция сферических сегментов	12	41
Me	еханіка		
	Андрейків О. Є., Хиль С. В., Матвіїв Ю. Я. Розрахункова модель для визначення періоду докритичного росту тріщин в пластинах при блочному навантаженні	1	48
	Лила Д. М. Об устойчивости движения математического маятника, взаимодействующего со струной	1	55
	<i>Рущицький Я. Я., Хотенко О. О.</i> Наближені розв'язки нелінійних хвильових рівнянь, що описують пружні поверхневі хвилі Релея	1	64
	Глухов Ю. П. Динамика многослойной предварительно напряженной плиты на жестком основании при воздействии подвижной нагрузки	2	70
	Григоренко А. Я., Яремченко Н. П., Яремченко С. Н. Расчет напряженно-деформированного состояния слоистых прямоугольных в плане пологих ортотропных оболочек в уточненной постановке	2	76
	Довбня К. М., Гур'ева І. В. Дослідження впливу зміцнення матеріалу на напружений стан пружно-пластичної оболонки з наскрізними тріщинами	2	83
	Назаренко Л.В. Эффективные свойства трансверсально-изотропных композитных материалов при физической нелинейности компонентов	2	88
	<i>Григоренко А. Я., Лоза И. А.</i> Осесимметричные колебания полых цилиндров из функционально градиентных материалов	3	57
	Лила Д. М. О потере несущей способности вращающихся упруго-пластических дисков	3	65
	<i>Мазнев А.В.</i> Один случай прецессии общего вида в задаче о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом	3	72
	<i>Мартыненко Г. Ю.</i> Общий подход к моделированию нелинейной динамики жестких роторов в магнитных подшипниках различных типов	3	78
	Андрейків О. Є., Долінська І. Я., Кухар В. З., Матвіїв Ю. Я. Розрахункова модель для визначення періоду докритичного росту тріщин повзучості в елементах конструкцій при довготривалих статично-розривних навантаженнях	4	50
	Борисюк А. О. Функція Гріна хвильового рівняння для нескінченної прямої жорсткостінної труби кругового поперечного перерізу з осередненою течією	4	57
	Поляков В. Л. Теоретический анализ действия зерна адсорбента	4	64
	Гарт Э. Л., Гудрамович В. С. Численный анализ процесса упруго-пластического деформирования структурированных сред	5	49
	<u>Перепелица В. Г.</u> , Коломиец А. Н., Шматовский Л. Д. Особенности напряженного состояния горного массива в процессе проведения выработки	5	57
	Поляков В. Л. Моделирование процесса водоочистки в загрузке адсорбера	5	63
	Чехов В. В. Диференціювання рівнянь методу скінченних елементів для великих деформацій у тензорно-матричній формі	5	72

198

Городецька Н. С., Нікішов В. І., Ткаченко Л. В. Чисельне моделювання розвитку вихорів Тейлора–Гертлера в нестаціонарній течії Куетта	6	47
Камінський А. О., Селіванов М. Ф., Чорноіван Ю. О. Початковий етап руйнування в'язкопружної пластини з двома колінеарними тріщинами однакової довжини	6	54
Шульга М. О., Левченко В. В. До теорії неосесиметричних електропружних коливань п'єзокерамічних пластин	6	61
Каминский А.А., Кипнис Л.А., Хазин Г.А.О страгивании межфазных трещин в угловой точке границы раздела сред при полном гладком контакте берегов	7	48
Котельнікова А. С., Нікішов В. І., Срібнюк С. М. Взаємодія поверхневих поодиноких хвиль з підводними перешкодами	7	54
Мартынюк А.А., Иванов И.Л. О связной устойчивости импульсных крупномасштабных систем с запаздыванием	7	60
Мартынюк А.А., Мартынюк-Черниенко Ю.А.О робастной устойчивости импульсных систем с последействием	8	47
Поляков В. Л. К расчету коэффициента фильтрации суффозионных грунтов	8	54
Шевченко В. П., Алтухов Е. В., Фоменко М. В. Деформация трехслойных пластин со скользящей заделкой торцов и несовершенным контактом слоев	8	61
Жук О. П., Кубенко В. Д., Жук Я. О. Про радіаційну силу плоскої акустичної хвилі, яка діє на тверде сферичне тіло в заповненій рідиною циліндричній порожнині	9	48
Лила Д. М. Эксцентричная форма неустойчивости вращающегося составного плоского кругового диска	9	55
Мартынюк А.А.О стабилизации движения систем с последействием импульсными возмущениями	9	62
Бастун В. Н. К оценке нижней границы интервала рассеяния предельных напряжений в элементах оболочечных конструкций	10	44
Гололобов В. И. Осесимметричные резонансные колебания гибкой шарнирно опертой вязкоупругой пластины с пьезослоями	10	50
Никитина Н.В. О бифуркациях и аналитическом решении в модели Рикитаки	10	56
Александров А. И. Решение задач о контакте упругих тел с использованием нелинейных интегральных уравнений	1	47
Гавриленко Г. Д., Мацнер В. И. Свободные колебания неидеальных ребристых оболочек при комбинированном нагружении	1	53
Кубенко В. Д. Осесимметричная задача нестационарного вдавливания твердого тела в упругое полупространство (постоянная область контакта)	1	59
Пастернак Я. М. Побудова інтегральних рівнянь магнітоелектропружності на основі формалізму Стро	1	66
Борисюк А. О. Функція Гріна рівняння Гельмгольца для нескінченної прямої жорсткостінної труби кругового поперечного перерізу з осередненою течією	12	49
Папков С. О., Чехов В. Н. Исследование регулярности бесконечной системы алгебраических уравнений и определение критических нагрузок в задаче об устойчивости сжатой прямоугольной пластины	12	55
Хорошун Л. П., Левчук О. И. Плоская задача о растяжении тела с трещиной для линейно-упрочняющегося материала 1	12	61
ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, №12		199

## Фізика

Локтев В. М., Турковский В. М. К теории псевдощелевого состояния в низкоразмерных сверхпроводниках с анизотропным параметром порядка	1	70
Михайленко О.В., Іванов С.В., Прилуцький Ю.І. Структура і термічна стабільність інтеркальованих молекулярним азотом вуглецевих нанотрубок	1	76
Рожков Н. В., Карбовский В. Л., Касияненко В. Х., Дубок В. А., Шпак А. П. Синтез и свойства нанопорошков фосфата кадмия	2	95
Тимошевский А. Н., Яблоновский С. О. Первопринципное моделирование ближнего порядка в аустените Fe–N	2	102
Ганапольский Е. М. О природе квантового хаоса в рассеивающей бильярдной К-системе	3	85
Вишневський І. М., Гонтарук О. М., Конорева О. В., Литовченко П. Г., Манжара В. С., Пінковська М. Б., Тартачник В. П. Комп'ютерне моделювання структурних пошкоджень у монокристалах фосфіду галію	3	92
Макара В. А., Стебленко Л. П., Кріт О. М., Калініченко Д. В., Курилюк А. М., Науменко С. М. Обумовлені дією рентгенівського випромінювання та магнітного поля особливості динамічної поведінки дислокацій у кристалах кремнію	4	71
Прохоров Э. Д., Боцула О. В., Клименко О. А. Влияние междолинного переноса электронов на эффективность генерации диодов с туннельными границами на основе GaAs	4	75
Бабич А.В. Критические размерности систем с анизотропной модуляцией параметров порядка	5	78
Линчевский И.В. Влияние магнитомеханического резонанса на амплитудно- и фазочастотные зависимости переменных составляющих эффекта Фарадея	5	84
Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоев В. М., Якунов П. А. Вплив кореляційних ефектів на коефіцієнт заповнення у випадку адсорбції на поверхню, модифіковану спейсорами	6	69
Покутний С. И., Карбовский В. Л., Шпак А. П. Электронные состояния, локализованные над эллипсоидальной поверхностью раздела диэлектрических сред	6	75
Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоев В. М., Черевко К. В. Виробництво ентропії в обмежених системах у процесі полегшеної дифузії. Загальний вираз для потоків	7	67
Лаврентьев А.А., Шкумат П.Н., Копылова Е.И., Габрельян Б.В., Никифоров И.Я., Бондаренко Т.Н., Хижун О.Ю. Рентгеновские спектры и особенности электронно-энергетической структуры оксидов ZrTiO <sub>4</sub> и HfTiO <sub>4</sub>	7	76
Герасимов О. І., Вандевалле Н. Щодо точних розв'язків задачі про перенесення імпульсу у неоднорідному гранульованому ланцюжку	8	67
А верков Ю. О. Влияние дефектного слоя на границе фотонного кристалла и плазмоподобной среды на свойства поверхностных электромагнитных состояний	9	66
Баранський П. І., Гайдар Г. П. Визначення параметра анізотропії термоерс захоплення в багатодолинних напівпровідниках	10	64
Дяченко М. М., Мирошніченко В. І., Холодов Р. І. Електрична сприйнятливість замагніченої електронної плазми з урахуванням анізотропії температури в рамках квантової теорії поля	10	70

 $ISSN \ 1025-6415 \qquad Reports \ of \ the \ National \ Academy \ of \ Sciences \ of \ Ukraine, \ 2012, \ N^{\underline{a}} 12$ 

Черепанов В. В., Сененко А. І., Прилуцький Ю. І., Марченко О. А., Наумовець А. Г. Структура плівок немодифікованих фулеренів С <sub>60</sub> , адсорбованих з фізіологічних розчинів на поверхні слюди і золота	77
Булавін Л. А., Плевачук Ю. О., Склярчук В. М., Штаблавий І. І., Файдюк Н. В., Савчук Р. М. Фізичні властивості розплавів евтектик NaF–LiF–LaF <sub>3</sub> та NaF–LiF–NdF <sub>3</sub>	73
Шовгенюк М.В., Крик М. Р. Аналітичний розв'язок рівнянь автотипного синтезу зображення в колірному просторі ICaS 11	81
Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоев В. М., Черевко К. В. Розрахунок функції виробництва ентропії в процесах дифузії за наявності хімічних реакцій 12	70
<i>Таран Є. Ю., Каліон В. А., Мельник О. О.</i> Ейнштейнівська в'язкість розведеної суспензії мікрочастинок у крові	76

## Теплофізика

Слесаренко А. П., Кобринович Ю. О. Структурно-разностные модели, точно учитывающие осциллирующий во времени нестационарный теплообмен на поверхности конструктивных элементов	1	82
Авраменко А. А., Басок Б. И., Тыринов А. И., Дмитренко Н. П., Коваленко В. М., Кузнецов А. В. Моделирование движения молекул воды через углеродную и силиконовую нанотрубки	4	81
Слесаренко А.П., Сорока О.С. Термостабілізація підлог приміщень з максимальним акумулюванням тепла	8	73
Круковский П. Г., Яцевский В. А. Гидродинамические особенности течения и теплообмена во взаимосвязанных каналах силовых масляных трансформаторов	9	72
Мудрак І. М., Левандовський В. В., Горбик П. П., Янчевський Л. К. Особливості поведінки температурного коефіцієнта лінійного розширення системи пентапласт/AgI 12	2	81

## Енергетика

Пивняк Г.Г., Соболев В.В., Филиппов А.О. Электрохимическая активация		
наноструктурных компонентов каменного угля	1	89
Пивняк Г.Г., Соболев В.В., Баскевич А.С. Устойчивость углеродсодержащих фаз		
в углях при прохождении слабого электрического тока	2	107

### Матеріалознавство

Большаков В. И., Дубров Ю. И. Определение характеристик качества стали на основании анализа информационной энтропии ее структуры	1	95
Косорукова Т. А., Фирстов Г. С., Коваль Ю. Н., Иванченко В. Г., Ван Хумбик Я. Фазовые превращения в интерметаллических соединениях $\operatorname{Zr}_{50}\operatorname{Co}_{50-x}\operatorname{Ni}_x (0 < x < 50)$	2	114
Цивилицин В. Ю., Мильман Ю. В., Гончарук В. А., Бондар И. Б. Оптимизация магнитной пружины конструкции "два постоянных магнита"	2	122
Найдич Ю. В., Адамовский А. А. Конструкционный сверхтвердый материал на основе кубического нитрида бора в опорах и узлах сухого трения	3	99
Мильман Ю. В., Коржова Н. П., Легкая Т. Н., Порядченко Н. Е., Мордовец Н. М., Крапивка Н. А., Воскобойник И. В. Влияние легирования на жаростойкость сплавов на основе интерметаллида алюминия системы Al-Ti-Cr со структурой типа L1 <sub>2</sub>	4	87

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, №12

## Науки про Землю

Багаев А.В., Демышев С.Г., Черкесов Л.В. Численное построение и анализ климатических полей Черного моря с использованием теории турбулентности Меллора–Ямады	1	102
Лукин А.Е., Мельничук В.Г. О природных сплавах в меденосных нижневендских базальтах Волыни	1	107
<i>Миронцов Н. Л.</i> Аппаратурно-методический комплекс для исследования коллекторов аномально низкого сопротивления	1	117
Полонский А.Б., Князьков А.С. Пространственно-временная структура регионального поля температуры для региона Украины и Черного моря в глобальных климатических моделях	1	123
Якимчук В. Г., Левчик Е. И., Суханов К. Ю., Порушкевич А. Ю., Федоровский А. Д. Определение информативных признаков в спектрах отражения и индуцированной лазером флуоресценции растительного покрова для аэрокосмического зондирования земной поверхности	1	132
Ковальчук Л. А., Скриник О. Я. Риски потепления и вероятности аномалий среднемесячной температуры воздуха в Киеве по одноградусным диапазонам за вековой период	2	129
Кохан С. С. Застосування вегетаційних індексів нормалізованої різниці та зваженої різниці при визначенні стану сільськогосподарських культур	2	135
Матлай Л. М. Вапняковий нанопланктон з нижньоюрських відкладів Петропавлівського кар'єру (Південно-Західний Крим)	2	141

202

	Полонский А.Б. Изменчивость pH в водах Черного моря в XX столетии: увеличивается ли кислотность морской воды?	2	146
	Гордиенко В. В., Гордиенко Л. Я. О скорости распространения продольных сейсмических волн в подкоровой мантии Карпатского региона	3	104
	Возняк Д. К., Соболев В. Б., Кульчицька Г. О., Бельський В. М., Галабурда Ю. А. Вміст цирконію і рідкісних земель у природно й експериментально загартованих стеклах первинних магматичних включень у цирконі рудної зони Азовського Zr-REE родовища (Приазовський мегаблок Українського щита)	3	110
	<i>Кетов А. Ю., Іващенко С. О., Звольський С. Т.</i> Поправка на щільність грунту при визначенні його вологості нейтронними вологомірами	3	118
	Полонский А.Б., Воскресенская Е.Н., Маслова В.Н. Изменчивость циклонической активности в Черноморско-Средиземноморском регионе в связи с процессами в Тихом океане и Атлантике	3	123
	Иванов В. А., Багаев А. В., Демышев С. Г., Любарцева С. П. Трехмерная модель переноса полихлоробифенилов на северо-западном шельфе Черного моря	4	94
	<i>Миронцов Н. Л.</i> Метод распознавания "ошибочных" коллекторов и коллекторов остаточного нефтенасыщения при геофизическом исследовании скважин	4	100
	Слепышев А. А., Носова А. В. Волновые потоки на северо-западном шельфе Черного моря	4	107
	Шульга Т. Я. Влияние неоднородного начального распределения концентрации примеси на ее трансформацию в Азовском море при прохождении циклона	4	114
	Арясова О.В., Хазан Я.М. Взаимосвязь между траппами, карбонатитами и кимберлитами и ее возможные причины	5	97
	Гордиенко В. В., Гордиенко Л. Я. Сейсмологические данные о глобальной астеносфере	5	105
	<i>Ємельянов В. О., Прохорова Л. А.</i> Інженерно-геологічні аспекти вивчення морських геолого-екологічних систем	5	111
	<i>Миронцов Н. Л.</i> Эффективный метод исследования сложнопостроенных анизотропных пластов-коллекторов в терригенных разрезах	5	119
	Ковальчук Л. А. Оценка экстремальных расходов воды, согласно законам их статистических распределений на примере р. Десна в районе Чернигова	6	89
	Корчагин И. Н., Левашов С. П., Якимчук Н. А., Соловьев В. Д., Божежа Д. Н. Результаты экспериментальных геоэлектрических и дистанционных исследований при поисках скоплений углеводородов в структурах континентальной окраины Западной Антаритики	6	05
	Попов М. А., Станкевич С. А., Козлова А. А. Дистанционная оценка риска деградации земель с использованием космических снимков и геопространственного молелирования	6	100
	<u>Шпак А. П.</u> , Алексеев А. Д., Ульянова Е. В., Трачевский В. В., Чистоклетов В.Н. Природа метаногенерации в угольных пластах	6	105
	Климчук А. Б., Тимохина Е. И., Амеличев Г. Н., Дублянский Ю. В., Штаубвассер М. Возраст рельефа Внутренней гряды Горного Крыма по U/Th датировкам кальцитовых отложений карстовых полостей	7	88
	Лукин А. Е., Довжсок Е. М., Книшман А. Ш., Гончаренко В. И., Дзюбенко А. И. Гелиевая аномалия в нефтегазоносных визейских карбонатных коллекторах Лнепровско-Лонецкой впалины	7	97
			2.
IS	SN 1025-6415 – Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12		203

Усенко О. В. Условия формирования Корсунь-Новомиргородского плутона и массивов щелочных пород Восточного Приазовья	7	105
Шульга Т. Я. Динамические процессы, возникающие в Азовском море под действием прогностического ветра при наличии стационарных течений	7	110
<i>Шумлянський Л. В.</i> U-Pb ізотопний вік та ізотопний склад гафнію цирконів горбашівської світи волинської серії венду Волині	7	115
Иванов В. А., Овчаренко И. А., Прусов А. В., Шокуров М. В. Моделирование катастрофических паводков в регионе Южного берега Крыма	8	79
Семененко В. П., Гіріч А. Л., Кичань Н. В. Тонкозернистий ксеноліт AL1 у хондриті Allende (CV3): мінералогія та походження	8	85
Усенко О. В. Умови метаморфізму та гранітизації порід Українського щита	8	93
Гулін С. Б., Артемов Ю. Г., Єгоров В. М., <u>Полікарпов Г. Г.</u> , Євтушенко Д. Б. Еколого-географічний феномен: підводний канал на континентальному схилі в північно-західній частині Чорного моря	9	89
Еремеев В. Н., Жуков А. Н., Крашенинникова М. А., Сизов А. А., Чехлан А. Е. Климатическая изменчивость индекса САК и связанные с ней процессы в верхнем слое Северной Атлантики	9	94
Левашов С. П., Якимчук Н. А., Корчагин И. Н., Самсонов А. И., Божежа Д. Н. Новые данные о перспективах нефтегазоносности шельфа Черного моря в районе расположения структур Субботина и Палласа	9	100
Мостовой В. С. О корректности задачи нелинейной регрессии и сходимости алгоритма поиска глобального минимума в моделях мониторинга	9	107
Алексеев Д. В. Численное моделирование влияния гидротехнических сооружений на характеристики ветрового волнения в Севастопольской бухте 1	.0	89
Даниленко В. А., Скуратівський С. І. Солітоноподібні хвилі в нерівноважних середовищах	.0	96
Жолобак Г. М., Шпортюк З. М., Сибірцева О. М., Дугін С. С. Дослідження спектрів відбиття посівів озимої пшениці молочно-воскової стиглості в зоні червоного краю як потенційних індикаторів дистанційної диференціації гетерогенності рослинного покриву	10	103
Костюченко Ю. В., Соловйов Д. М., Ющенко М. В., Дугін С. С., Копачевський І. М., Артеменко І. Г. Використання наземних гіперспектрометричних вимірювань	0	100
Тарасов В. Н., Логвинов И. М., Гордиенко И. В. Результаты магнитотеллурических исследований юга Воронежской антеклизы 1	10	115
Гордиенко В. В., Гордиенко И. В., Завгородняя О. В. Новые определения теплового потока на склоне Воронежского кристаллического массива 1	1	102
Коваленко В. А. Миоценовые остракоды Восточного Приазовья 1	.1	111
Ковальчук Л. А. Оценивание состояния местного климата двумерным законом статистических распределений аномалий температуры воздуха и атмосферных осадков на примере Киева	1	120
Скрипалева Е. А. Региональные особенности межгодовой изменчивости структуры поля температуры поверхности океана в районе Антарктического полуострова по данным ре-анализа NCEP	.1	126

 $ISSN \ 1025-6415 \qquad Reports \ of \ the \ National \ Academy \ of \ Sciences \ of \ Ukraine, \ 2012, \ {\it M}{}^{\bullet} 12$ 

Даниленко В. А., Микуляк С. В. Особливості поширення нелінійних хвиль у сипкому середовищі	12	95
Полонский А.Б., Башарин Д.В. Скорость роста глобальной приземной температуры воздуха, рассчитанная по данным ре-анализа за 1871–2008 гг	12	99
Шульга В. Ф. Выделение дельтового типа торфонакопления во Львовско-Волынском бассейне	12	105
Хімія		
<i>Гичан О. И.</i> Влияние толщины диффузионного слоя на возникновение динамических неустойчивостей в модельном электрокаталитическом процессе	1	137
Їжак Р.В., Знов'як К.О., Овчинніков В.А., Слива Т.Ю., Амірханов В.М. Дослідження екстракції нітрату уранілу з нейтральних та азотнокислих розчинів карбациламідофосфатами	1	144
Тітов Ю. О., Білявина Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В., Рожков М. В. Синтез і кристалічна структура La <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub> ScO <sub>15</sub>	1	151
Шевченко В. В., Близнюк В. Н., Стрюцкий А. В., Шевчук А. В., Клименко Н. С. Синтез полифункциональных сульфопроизводных полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов — протонодонорных допантов для полимерных электролитов	1	158
Курдюкова И.В., Ищенко А.А. Дианионные скварилиевый и крокониевый красители на основе тетранитрофлуорена	2	151
Тітов Ю. О., Білявина Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Синтез та кристалічна структура скандатоіндатів BaLn <sub>2</sub> ScInO <sub>7</sub> (Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu)	2	158
Щербина М. Г., Легенчук А. В., Куличенко С. А. Рентгенофлуоресцентное определение молибдена в мицеллярных экстрактах на основе катионного ПАВ	2	164
Гузикевич К. Є., Коновалова В. В., Бурбан А. Ф., Полтавцев І. І. Гідроліз олії у двофазному ферментативному мембранному реакторі	3	132
Картель Н. Т., Иванов Л. В., Нардид О. А., Черкашина Я. О., Козлов А. В., Репина С. В. Оценка действия углеродных нанотрубок на митохондриальную активность клеток тканей различных органов методом спиновых зондов	3	138
<i>Труш В. В., Танчук В. Ю., Кононець Л. А., Драпайло А. Б., Кальченко В. І., Вовк А. І., Кухар В. П.</i> Інгібування протеїнтирозинфосфатаз фосфоновими кислотами на платформі калікс[4]арену й тіакалікс[4]арену	3	145
Варламова Е. В., Муратов Е. Н., Полищук П. Г., Артеменко А. Г., Кузъмин В. Е. QSPR-анализ температур кипения и конденсации двухкомпонентных смесей	4	120
Віленський В. О., Керча Ю. Ю., Гончаренко Л. А., Демченко В. Л. Про "релаксаційну структуру" наповнених епоксиполімерів	4	128
Мельник А.К., Самусь Н.В., Хільчевський О.М., Бабій Л.В., Трачевський В.В., Вовк А.І., Кухар В.П. Нітроксильні бірадикали на платформі адамантану	4	138
Яцкін М. М., Струтинська Н. Ю., Затовський І. В., Слободяник М. С. Фазоутворення в розчинах-розплавах систем Na <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Me <sup>II</sup> O (Me <sup>II</sup> - Mn, Co, Cu, Zn)	4	145
Галаган Н. П., Гунько В. М., Порхун Н. Г., Новикова Е. А., Туров В. В. Влияние дисперсности нанокремнеземов на их биоактивность по отношению к гаметам быка	5	126
Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Шмаров Е. В., Стадник О. А., Климчук Д. А., Щербатюк Н. Н. Наноструктурный композит на основе оксидных соединений хрома и кобальта: синтез и свойства	5	134
	-	
ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, № 12		205

Иванов Л. В., Картель Н. Т. Оценка микровязкости клеточных мембран различной природы методом спиновых зондов	5	139
Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Бондаренко П.О., Демченко І.Б., Кісельова Т.О. Синтез та дослідження нових фумаратвмісних поліуретанів	5	146
Попадюк А. І., Соломко Н. Ю., Воронов А. С., Будішевська О. Г., Варваренко С. М., Самарик В. Я., Воронов С. А. Пероксидовані Піккерінг-емульсії та колоїдосоми на їх основі	6	111
Хоменко Д. М., Дорощук Р. О., Лампека Р. Д. Синтез та дослідження біядерного комплексу міді з етиловим ефіром 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти	6	118
Шумский В. Ф., Косянчук Л. Ф., Бабич О. В., Грищенко В. К., Бусько Н. А., Гетманчук И. П., Антоненко О. И., Тодосийчук Т. Т. Влияние олигомерного азоинициатора на формирование in situ смеси полиметилметакрилат — полиуретан. Реокинетика и морфология	6	122
Головатюк В. М., Безуглий Ю. В., Кашковський В. І. Синтез нових похідних 1-(1,1-діоксидотетрагідро-3-тієніл)-3,5-диметилпіразолу шляхом реакцій крос-метатезису	7	121
Калиниченко К.В., Никовская Г.Н., Ульберг З.Р. Состояние тяжелых металлов в иловых коллоидных системах	7	128
Лагута И.В., Ставинская О.Н., Фесенко Т.В., Пивоваренко В.Г. Антирадикальные и комплексообразующие свойства синтетических производных флавонола	7	132
Хоменко Д. М., Дорощук Р. О., Распертова І. В., Лампека Р. Д. Синтез та дослідження нових координаційних сполук ураніл-іона на основі 3-(2'-гідроксифеніл)-5-(2''-піридил)-1,2,4-триазолу	7	139
Никовская Г. Н., Годинчук Н. В., Керносенко Л. А., Самченко Ю. М., Ульберг З. Р. Искусственные почвы на основе акриловых гидрогелей	8	97
Тітов Ю. О., Білявина Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Кристалічна структура Sr <sub>3</sub> LaNb <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	8	102
Щербина М. Г., Костюк О. В., Іщенко М. В., Куліченко С. А. Комплексне використання катіонної поверхнево-активної речовини для визначення залишкових кількостей міді на поверхнях	8	109
Бондарь Ю. В., Хан Д. Х. Оптимизация условий радиационно-химического синтеза полипропиленовых волокон с карбоксильными группами	9	111
Манило М. В., Арьев И. А., Литвинов Г. С. Адсорбция глицина углеродными нанотрубками	9	118
Савельев Ю. В., Янович И. В., Ахранович Е. Р., Марковская Л. А., Будаш Ю. А., Савельева О. А. Пенополиуретаны на основе природных полисахаридов	9	124
Братичак М. М., Яцишин О. І. Пероксидна похідна монометакрилату епоксидної смоли ЕД-24	.0	119
Давідовіч І. С., Калітовська Г. В., Антонюк Н. Г., Бурбан А. Ф. Отримання альгінатних мікрокапсул мікроемульсійним методом: вплив параметрів процесу на характеристики мікрокапсул	.0	125
Курочкін В. Д. Частотний коефіцієнт в теорії абсолютних швидкостей реакцій 1	0	130
Руденко Л. И., Хан В. ЕИ., Джужа О. В., Кашковский В. И., Аксеновская О. А., Пархоменко В. И. Комплексный способ очистки жидких радиоактивных отходов		
от органических соединений и радионуклидов 1	0	136

 $ISSN \ 1025-6415 \qquad Reports \ of \ the \ National \ Academy \ of \ Sciences \ of \ Ukraine, \ 2012, \ N^{\underline{a}} 12$ 

Співак В. В., Астрелін І. М., Толстопалова Н. М., Атаманюк І. В. Регулювання фізико-хімічних та адсорбційних властивостей українських сапонітів	10	142
Бережницкая А.С., Савченко И.А., Трунова Е.К., Роговцов А.А., Иваха Н.Б. Но прекурсоры для получения наноматериалов на основе комплекса неодима	вые 11	132
Братичак М. М., Башта Б. Б., Астахова О. Т., Дончак В. А. Хімічна модифікація карбоксилвмісного олігомеру з перефірними групами дигліциділовим ефіром дифенілолпропану	11	139
Москвіна В. С., Шабликіна О. В., Туров О. В., Іщенко В. В., Хиля В. П. Дослідженн продуктів взаємодії 2'-карбоксидезоксибензоїнів та їх амідів з диметилацеталем диметилформаміду	ня 11	144
Корсканов В. В., Мамуня Е. П., Бардаш Л. В., Файнлейб А.М. Электропроводность нанокомпозитов на основе сетчатых полимеров и карбонанотрубок	12	112
Лагута И.В. Антиоксидантные свойства синтетических гидроксифлавонов и их комплексов с цинком	12	119
Савельев Ю. В., Травинская Т. В., Брыкова А. Н., Штомпель В. И. Анионактивные полиуретановые иономеры: влияние строения фрагментов макроцепи на структуру и свойства	12	124
Ставинская О. Н. Кремнезем-желатиновые композиты для пролонгированного высвобождения биологически активных веществ	12	131
Біологія		
Патика М. В., Патика Т. І., Григорюк І. П., Круглов Ю. В. Молекулярно-генетични аналіз поліморфізму метагеномних нуклеотидних послідовностей ентомопатогенних бактерій Bacillus thuringiensis і прокаріотного комплексу грунтів	ий с	164
Солоненко А. М. Фізико-хімічні особливості пелоїдів амфібіальних ділянок Арабатс стрілки та Бердянської коси	ької 1	171
Сорокіна Л. В., Бойчук І. В., Мельников О. Р., Соляник Г. І. Особливості антиоксидантної системи плазми крові мишей з високоангіогенним варіантом карциноми легені Льюїс	1	174
Войтенко Л. В., Щербатюк М. М., Стахів М. П., Мусатенко Л. І. Ультраструктур особливості клітин міжвузля хвоща польового (Equisetum arvense L.)	ні 2	170
Кузнецова Г. М., Воловненко Т. А., Островська Г. В., Воловенко Ю. М., Рибальченко В. К. Вплив цитостатика похідного дигідропіролу на слизову оболонку кишечника щурів на тлі оксидативного стресу	2	174
Кондратюк Ю. Ю., Бобик В. І., Рябенко Д. В., Сидорик Л. Л., Корнелюк О. І. Анал змін рівня аутоантитіл проти тирозил-тРНК синтетази в динаміці розвитку серцево недостатності у модельних тварин з індукованими дилатаційною кардіоміопатією та міокарлитом	ia Di 3	152
Кравец Е. А., Бережная В. В., Сакада В. И., Рашидов Н. М., Гродзинский Д. М. Нелинейность дозовых зависимостей частоты хромосомных аберраций при	o	152
Шевцова Н. Л., Явнюк А. А., Гудков Д. І. Вплив хронічної дії іонізуючої радіації на насіннєве потомство очерету звичайного у водоймах Чорнобильської зони відууження	ა ა	169
Билуження Кравец Е. А., Бережная В. В., Сакада В. И., Рашидов Н. М., Гродзинский Д. М. Изменения архитектоники апикальной меристемы корня при радиационном мутаген	иезе 4	149

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2012, №12

207

<i>Таширев А.Б., Таширева А.А., Березкина А.Е.</i> Роль криоценозов в формировании почв на ледниках Западной Антарктики	4	155
Кравец Е. А., Бережная В. В., Сакада В. И., Рашидов Н. М., Гродзинский Д. М. Восстановление структурной архитектоники меристемы корня после радиационного воздействия	5	152
Микуляк В. В., Корнелюк О. І. Динамічне формування β-тяжової структури в активному центрі тирозил-тРНК синтетази еубактерії Mycobacterium tuberculosis за даними молекулярної динаміки	5	158
<i>Ершова Н. А., Шпакова Н. М., Орлова Н. В.</i> Влияние фенилгидразина и алкилсульфатов на осмотическую чувствительность эритроцитов млекопитающих	6	129
Косаківська І. В., Бабенко Л. М., Устінова А. Ю., Скатерна Т. Д., Деміревська К. Вплив температурного режиму на активність ліпоксигенази проростків ріпаку Brassica napus var. Oleifera	6	134
Холодкевич С. В., Иванов А. В., Трусевич В. В., Кузнецова Т. В. Экотоксикологический биомаркер для биоиндикации состояния водных экосистем на основе оценки адаптационной способности обитающих в них двустворчатых моллюсков	6	138
Демчук Т. Л., Григорюк І. П., Ліханов А. Ф., Мельничук М. Д., Клюваденко А. А. Система конституціональної стійкості рослин роду Aesculus L. до каштанової мінуючої молі (Cameraria ohridella Deschka et Dimić)	7	144
Кулеш Д. В., Зленко А. Б., Демченко І. Б., Галатенко Н. А. Аналіз кваліфікаційних випробувань гідрофільного гелю Aquafilling	7	153
Максименко Л. А., Товкач Ф. И. Серологическое родство белков бактериоцинов Erwinia carotovora, выделенных из различных экологических ниш, со структурными белками бактериофага ZF-40	7	158
Сківка Л. М., Позур В. В., Рудик М. П., Федорчук О. Г., Гром М. Ю. Модуляторний і комодуляторний вплив препарату NSC-631570 на функціональну активність перитонеальних макрофагів мишей <i>in vitro</i>	7	164
Гольцев А. М., Сафранчук О. В., Бондарович М. О., Останков М. В., Бабенко Н. М., Гаевська Ю. О., Челомбітько О. В. Методичні підходи до стабілізації структурного і функціонального станів кріоконсервованих клітин аденокарциноми Ерліха	8	115
Гришко В. М., Піскова О. М. Процеси пероксидного окиснення ліпідів та зміни кількісного і якісного складу поверхневих ліпідів у <i>Populus italica</i> (Du Roi) Moench, <i>Populus deltoides</i> Marsh. та <i>Aesculus hippocastanum</i> L. за різного рівня забруднення		
важкими металами	8	123
кажанів (Chiroptera; Vespertilionidae, Rhinolophidae)	8	131
<i>Харчук Г.Б., Столяр О.А., Островська Г.Б., Габальченко Б.К.</i> порівняння стану міокарда під впливом нової цитостатичної сполуки похідного дигідропіролу і 5-фторурацилу	8	136
Межжерин С. В., Костюк В. С., Жалай Е. И. Аллозимные и морфологические доказательства реальности двух симпатрических видов пресноводных раков в пределах <i>Pontastacus leptodactylus</i> (Eschscholtz, 1823) (Decapoda: Astacidae)	9	131
Карпец Ю. В., Колупаев Ю. Е., Ястреб Т. О., Дмитриев А. П. Возможное взаимодействие сигнальных систем при индуцировании устойчивости растительных клеток к тепловому стрессу	9	136

 $ISSN \ 1025-6415 \qquad Reports \ of \ the \ National \ Academy \ of \ Sciences \ of \ Ukraine, \ 2012, \ N^{\underline{a}} 12$ 

Клименко О. М., Сиваш О. О., Кордюм Є. Л. Пластичність фотосинтетичного апарату листків гетерофільної рослини Nuphar lutea (L.) Smith	142
Кочевенко А. С., Ферні А. Р. Клонування та картування гена, що кодує нову позамітохондріальну ізоформу амінотрансферази культурного томата, задіяну в деградації амінокислот з розгалуженим ланцюгом	148
Андреева А. Ю., Солдатов А. А. Изменения объема ядерных эритроцитов скорпены в условиях внешней гипоксии (эксперименты in vitro) 10	149
Анистратенко В. В., Рябцева Ю. С., Цегельник З. В. Репродуктивные характеристики моллюсков рода Viviparus (Gastropoda: Viviparidae) в зимний период на примере украинских популяций	154
Федоренко О. А., Марченко С. М. Потенціалзалежність активності внутрішньоклітинних іонних каналів нейронів — новий механізм регуляції кальцієвого сигналу	160
Харчук І. В., Рибальченко В. К., Андрухов О. Вплив АТФ-конкурентних інгібіторів тирозинкіназ похідних малеіміду і дигідропіролу на життєздатність та апоптоз клітин ротової порожнини	165
Бубряк О. А., Акімкіна Т. В., Дмитрієв О. П., Гродзинський Д. М., Бубряк І. І. Вміст ДНК в ядрах корінців зародків насіння — як молекулярний маркер праймування насіння цукрового буряку	150
Колупаев Ю. Є., Обозний О. І., Мусатенко Л. І. Участь супероксиддисмутази у клітинному сигналінгу при тепловому загартуванні проростків пшениці 11	157
Патика М. В., Танчик С. П., Колодяжний О. Ю., Іванюк М. Ф., Круглов Ю. В., Мельничук М. Д., Патика Т. І. Формування біорізноманіття та філотипової структури еубактеріального комплексу чорнозему типового при вирощуванні пшениці озимої 11	163
<i>Царенко П. М., Борисова О. В., Блюм Я. Б.</i> Мікроводорості колекції IBASU-А — ресурс біомаси для отримання біопалива 11	172
Берестяная А. Н., Гродзинский Д. М. Динамика концентрации хлорофилла в онтогенезе семядольных листьев Linum usitatissimum, подвергшихся УФ-В облучению 12	137
Патика В. П., Копилов Є. П., Спиридонов В. Г., Копилова О. Б. Характеристика мікоценозу кореневої зони пшениці ярої за функціональною дією на рослини	142
Харчук І.В., Андрухов О., Островська Г.В., Рибальченко В.К. Похідні малеіміду і дигідропіролу як потенційні антипроліферативні та апоптозіндукуючі сполуки 12	149
Шевченко Г. В., Талалаев А. С., Дунан Дж. Стойкость проростков Arabidopsis thaliana из зоны Чернобыльской АЭС к действию ДНК-повреждающих факторов 12	157

### Біохімія

Бурлака А. П., Кучменко	О.Б., Ганусевич І.І., Лукін С.М., Сидорик Є.П.,		
Петухов Д. М., Делеменч	ук Н. В., Донченко Г. В. Протекторний вплив активації		
біосинтезу убіхінону на фу клітин органів щурів при	ункціонування ланцюга транспорту електронів мітохондрій введенні доксорубіцину	1	180
Покотило І.В., Кравець В культури клітин тютюну н	В.С., Мартінец Я. Реакція фосфоліпази D суспензійної на дію осмотичного й сольового стресів	2	180
Марченко М. М., Копильч S-трансферазна активніст	ук Г. П., Шмараков І. О., Бучковська І. М. Глутатіон ь клітин печінки мишей за умов відсутності запасів		
ретиноїдів		3	168
ISSN 1025-6415 Доповіді На	ціональної академії наук України, 2012, №12		209

Степанов С. С., Білявська Н. О., Золотарьова О. К. Вплив метанолу на структуру клітин і активність каталази у Chlamydomonas reinhardtii 4	162
Позняк Т. А., Колеснікова І. М., Макогоненко Є. М., Литвинова Л. М., Костюченко О. П., Гоголінська Г. К., Пидюра М. О., Андріанов С. І., Луговськой Е. В., Комісаренко С. В. Зміни просторової орієнтації аС-регіонів фібриногену в процесі його трансформації в полімерний фібрин	163
<i>Божков А.И., Мензянова Н.Г., Ковалева М.К.</i> Влияние электромагнитного излучения солнца на формирование ритмичности биосинтетических процессов в культуре <i>Dunaliella viridis</i> Teodor	143
Литвин Д. И., Портниченко Г. В., Емец А. И., Бергуню К., Блюм Я. Б. Участие метаболизма инозитолов в NO-зависимом опосредовании оксидативного стресса, индуцированного ультрафиолетом В	150
Яковенко І.Н., Жирнов В.В., Шабликін О.В., Броварець В.С. Участь протеїнкінази СК2 у модуляції трансмембранного транспорту електронів еритроцитів людини 6	157
Урвант Л. П., Макогоненко Є. М., Березницький Г. К., Луговська Н. Е., Луговськой Е. В., Колеснікова І. М., Пидюра М. О., Позняк Т. А., Сторожилова Н. С., Комісаренко С. В. Відщеплення фібринопептиду А викликає структурні перебудови в 118-134 ділянці Вβ-ланцюга молекули фібрин(оген)у	170
Пушкарьов В. В., Ковзун О. І., Пушкарьов В. М., Стаценко О. А., Тронько М. Д. Дія паклітакселу на стійку до препарату лінію клітин анапластичного раку щитоподібної залози КТС-3	176
Гурмач В. В., Балинський О. М., Бориско П. О., Платонов М. О., Баенг Г. Х., Ковальський Д. Б., Прилуцький Ю. І. Пошук низькомолекулярних лігандів для SH2-доменів методом докінгу міжмолекулярних взаємодій	141
Чернишенко В. О., Макогоненко Є. М., Луговськой Е. В., Чернишенко Т. М., Платонова Т. М., Михаловська Л. І., Комісаренко С. В. Кінетика гідролізу Вβ-ланцюга молекули фібриногену, мономерного та полімерного фібрину desA фібриногеназою з отрути Echis multisquamatis	147
Андронати С. А., Шестеренко Е. А., Артеменко А. Г., Полищук П. Г., Муратов Е. Н., Севастьянов О. В., Романовская И. И., Кузьмин В. Е. Исследование влияния ионов металлов на активность карбоксилэстеразы печени свиньи методом QSAR	154
Семенюта И.В., Ковалишин В.В., Прокопенко В.В. Создание QSAR моделей для поиска ингибиторов трипсина	159
Спивак Н. Я., Кочетов А. В., Лозова О. Й., Юзвенко Л. В., Сабирова Т. Ю., Демченко А. А., Диденко Л. Ф. Восприимчивость трансгенных растений картофеля к вирусу ожога гречихи	165
Весельська Н. С., Янчук П. І., Барановський В. А., Макарчук М. Ю. Особливості жовчоутворення при зміні функціонального стану ендотелінових рецепторів 10	171
Сабирова Т. Ю., Лозовая О. Й., Юзвенко Л. В., Жидкевич Н. В., Диденко Л. Ф., Спивак Н. Я. Фиторабдовирусы как регрессирующий фактор растительной опухоли 10	177
Степанова Л. І., Грубська Л. В., Хижсняк С. В., Войціцький В. М. Цитохроми дихального ланцюга мітохондрій ентероцитів тонкої кишки щурів при дії іонізуючої радіації	179
<i>Циганкова В. А.</i> Генетичні механізми успадкування стійкості пшениці та нуту до патогенних мікроміцетів роду <i>Fusarium</i> L	185

210

Бабенко Л.	М.,	Войтенко	Л. В.,	Скатерна	Т.Д.,	Мусатенко	<i>Л. І.</i> Ідентифікація		
ліпоксигена	зної	активност	і в сп	ороносних і	пагона	x Equisetum	arvense L.	12	163

## Біофізика

Кириленко А. В., Чехун В. Ф., Подольцев А. Д., Кондратенко И. П., Кучерявая И. Н., Бондар В. В. Движение магнитных наночастиц в потоке жидкости при наложении постоянного магнитного поля	2	186
Ляхов А. М., Ковалишин В. В., Прокопенко В. В. Изменения физико-химических параметров фосфолипидных монослоев под действием физиологически активных веществ как подход к прогнозированию проницаемости биологических мембран 4	4	168
<i>Жураківський Р. О.</i> Конформаційна ємність 2'-дезоксиксантозину та 2'-дезоксиінозину за даними методу теорії функціонала густини	5	170
Богуцька К. І., Прилуцький Ю. І., Скляров Ю. П. АТФазна активність міозину як характеристика функціонального стану серцевого м'яза в умовах норми та патології 7	7	180
<i>Жураківський Р. О.</i> Система внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, що стабілізують конформери 2'-дезоксиксантозину 8	3	154
<i>Чалый А.В.</i> Синергетическое подобие процессов нуклеации и канцерогенеза: следствия и перспективы	9	170
<i>Гребнева Е.А.</i> Природа и механизмы образования горячих и холодных пятен ультрафиолетового мутагенеза	C	181
Федоренко О. А., Лунько О. В., Марченко С. М. Вплив міжмолекулярної взаємодії на функціональні властивості інозитолтрифосфатних рецепторів ядерних мембран	n	160
неиронив	2	100

### Медицина

	Колесник Ю. М., Чекман И. С., Беленичев И. Ф., Горчакова Н. А., Павлов С. В., Бухтиярова Н. В., Яковлева И. Ю. Молекулярно-биохимические механизмы активации энергетического и пластического обмена в митохондриях и цитозоле при острой церебральной ишемии в эксперименте	3	174
	Ефимов Д. А., Жолобак Н. М., Спивак Н. Я., Ефимов А. С. Изменения уровня интерферона у больных сахарным диабетом с различной степенью осложнений	4	175
	<i>Чайковский И.А.</i> Миниатюрные электрокардиографические программно-аппаратные комплексы: сфера применения, ограничения, перспективы развития	5	180
	Колесник Ю. М., Чекман И. С., Мазур И. А., Беленичев И. Ф., Горчакова Н. А., Кучеренко Л. И., Бухтиярова Н. В., Абрамов А. В. Влияние тиотриазолина на интегративную функцию центральной нервной системы крыс при хронической алкогольной интоксикации	6	163
	Діденко Г. В., Кузьменко О. П., Шпак Є. Г., Тавровська І. А., Надірашвілі М. А., Блюм І. О., Потебня Г. П. Оптимізація методів виділення, електрофоретична характеристика та протипухлинна ефективність цитотоксичних метаболітів із фільтрату культуральної рідини Bacillus subtilis B-7025	7	185
	Любарець Т. Ф., Пілінська М. А., Мінченко Ж. М., Мішаріна Ж. А. Особливості цитогенетичного ефекту у пацієнтів з мієлодиспластичним синдромом, які постраждали внаслідок аварії на Чорнобильській АЕС	7	191
	Колесник Ю. М., Чекман І.С., Яковлева І. Ю., Беленічев І. Ф., Абрамов А. В., Горчакова Н. О. Порівняльний аналіз впливу таурину і пірацетаму на морфологічні зміни головного мозку щурів при циркуляторній гіпоксії	8	160
ISS	'N 1025-6415 – Доповіді Національної академії наук України, 2012, №12		211

Пілінська М. А., Дибський С. С., Дибська О. Б., Швайко Л. І., Сушко В. О. Реалізація прихованої хромосомної нестабільності в лімфоцитах периферичної крові учасників ліквідації аварії на Чорнобильській АЕС, хворих на рак легенів	166
Калініченко О.В., Мишуніна Т.М., Тронько М.Д., Зурнаджи Л.Ю. Активність цистеїнових катепсинів у тканині щитоподібної залози хворих з еутиреоїдним вузловим зобом	191
Григоренко Я. М., Григоренко А. Я., Неспрядько В. П., Тихонов Д. А., Тормахов Н. Н. Методика определения опорных реакций при частичном съемном протезировании в стоматологии	173
Лановенко И.И., Гащук А.П. Взаимодействие глутатиона эритроцитов и кислородтранспортной функции крови при гемической гипоксии железодефицитного генеза	178
Екологія	
Балакіна М. М. Знезалізнення стічних вод на керамічних мембранах 1	187
Олейник А. Я., Кравчук А. Н., Колпакова О. А. Теоретическое обоснование очистки сточных вод на капельных биофильтрах	179
Олійник О. Я., Кравчук А. М., Келарева Д. А. Моделювання сумісного вилучення органічних забруднень і азоту при очистці стічних вод біофільтрацією	180
Гончарук В. В., Савлук О. С., Саприкіна М. М., Руденко А. В. Технологія очистки води від мікроміцетів	172
<i>Поликарпов Г.Г.</i> Концептуальная модель экстремального биогеоценоза восстановительной зоны Черного моря	197

Пампуро В. И. Система показателей экологически опасных объектов ...... 12 186