



ОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

10 • 2013

Науково-теоретичний журнал Президії Національної академії наук України



Заснований у 1939 р.

Виходить щомісяця

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ ЖУРНАЛУ

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

Зміст

Математика

<i>Бахтін О. К., Заболотний Я. В.</i> Оцінки добутку внутрішніх радіусів трьох неперетинних областей	7
<i>Боровченкова М. С., Герасименко В. І.</i> Границя Больцмана–Греда рівняння Енскога одновимірних гранульованих газів	11
<i>Дашкова О. Ю.</i> Обобщенно разрешимые АФФ-группы	18
<i>Маринець В. В., Маринець К. В.</i> Крайова задача Гурса–Дарбу для нелінійного рівняння гіперболічного типу	23
<i>Перестюк М. О., Мішура Ю. С., Шевченко Г. М.</i> Про розподіл локального часу однорідного дифузійного процесу	29

Інформатика та кібернетика

<i>Єлейко Я. І., Косаревич К. В.</i> Одна некласична модель кількісної конкуренції на ринку в умовах двосторонньої невизначеності	36
<i>Малик І. В.</i> Збіжність у схемі дифузійної апроксимації розв'язків диференціально-функціональних рівнянь нейтрального типу	41
<i>Семенов В. В.</i> Моделювання впливу міжбюджетних трансфертів України на фінансування соціальної інфраструктури	47

Механіка

<i>Бастун В. Н.</i> Прогнозирование эффекта Баушингера в ортотропных материалах с трансляционным упрочнением при знакопеременном одноосном нагружении	54
<i>Галазюк В. А., Сулим Г. Т.</i> Напружено-деформований стан необмеженого середовища із “залікованою” дисковою тріщиною	65
<i>Григоренко А. Я., Соколова Л. В., Романишин М. В.</i> Решение задач о свободных колебаниях конических оболочек переменной толщины на основе уточненной модели ...	70
<i>Ободан Н. И., Громов В. А.</i> Закрытая деформация и критические нагрузки для цилиндрической оболочки с расслоением по толщине	77

Фізика

<i>Гаврюшенко Д. А.</i> Вплив радіаційного опромінення на структуру конденсованих систем	82
<i>Гомонай Е. В.</i> Особенности формирования равновесной доменной структуры в многослойных системах	89
<i>Черногор Л. Ф.</i> Физические эффекты пролета Челябинского метеорита	97

Матеріалознавство

<i>Головчан В. Т.</i> Об уравнениях состояния порошковой системы на заключительной стадии жидкофазного спекания	105
---	-----

Науки про Землю

Даниленко В. А., Микуляк С. В., Поляковський В. О. Експериментальне дослідження динамічного деформування структурованого геофізичного середовища 109

Наушко І. М., Федоришин Ю. І., Нестерович Н. В., Теленко Л. Ф., Сахно Б. Е.
Умови формування прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах лучичівської товщі трапової формації зони зчленування Волинського палеозойського підняття та Волино-Подільської монокліналі Західної Волині 116

Осадчий В. И., Ковальчук Л. А. Стохастическое оценивание местного климата на основе вековых наблюдений за температурой воздуха и атмосферными осадками 124

Хімія

Калачова Т. А., Яковенко О. М., Бондаренко О. М., Кравець В. С. Регуляція рівня фенольних антиоксидантів у тканинах сої при дії саліцилової кислоти 130

Мартынюк И. С., Алексеева Т. Т. Особенности кинетики образования последовательных взаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана и органо-неорганического сополимера 135

Слободяник М. С., Нагорний П. Г., Бойко Р. С., Заславський О. М. Синтез та структура фосфатів лужних металів і галію 141

Хоменко Д. М., Дорощук Р. О., Лампека Р. Д. ЯМР спектроскопічне та рентгено-структурне дослідження координаційних сполук аргентуму (I) з похідними 3-(2-піридил)-1,2,4-тріазолу 147

Біологія

Водка М. В., Поліщук О. В., Білявська Н. О., Золотарьова О. К. Реакція фотосинтетичного апарату шпинату на дію важких металів, інгібіторів карбоангідрази 152

Колупаев Ю. Е., Луговая А. А., Обозный А. И., Ястреб Т. О., Карпец Ю. В., Мусатенко Л. И. Сигнальные посредники при индуцировании антиоксидантных ферментов растительных клеток жасмоновой кислотой 159

Біохімія

Мельничук Д. О., Грищенко В. А. Комплексний підхід у визначенні ефективності застосування ліпосом при дії іонізуючої радіації 165

Урвант Л. П., Макогоненко Є. М., Пидора М. О., Колеснікова І. М., Луговська Н. Е., Луговської Е. В., Комісаренко С. В. Локалізація епітопу фібринспецифічного моноклонального антитіла I-3с у В β 118–134 фрагменті фібрину людини 170

Медицина

Орел В. Е., Шевченко А. Д., Рихальський О. Ю., Бурлака А. П., Лукін С. М., Щепотін І. Б. Нелінійні магнітні властивості магнетомеханохімічно синтезованого нанокмплесу з магнетиту та протипухлинного антибіотика доксорубіцину 176

Екологія

- Гулин С. Б., Мирзоева Н. Ю., Егоров В. Н., Сидоров И. Г., Проскурнин В. Ю.,
Гулина Л. В.* Вторичное загрязнение Черного моря техногенными радионуклидами
после аварии на Чернобыльской АЭС 184

Contents

Mathematics

- Bakhtin O. K., Zabolotnij Ja. V.* Estimates of the product of the inner radii of three
nonoverlapping domains 7
- Borovchenkova M. S., Gerasimenko V. I.* The Boltzmann–Grad limit of the Enskog equation
for one-dimensional granular gases 11
- Dashkova O. Yu.* AFF-groups soluble in the extended sense 18
- Marynets V. V., Marynets K. V.* The Goursat–Darboux boundary-value problem for
a non-linear equation of the hyperbolic type 23
- Perestyuk M. O., Mishura Yu. S., Shevchenko G. M.* On the distribution of a local time of
a homogeneous diffusion process 29

Information Science and Cybernetics

- Yeleyko Ya. I., Kosarevych K. V.* One nonclassical model of quantitative competition on
a market under two-sided uncertainty 36
- Malyk I. V.* Convergence in the diffusion approximation scheme for solutions of differential-
functional equations of the neutral type 41
- Semenov V. V.* Modeling the impact of Ukraine’s interbudget transfers on financing the
social infrastructure 47

Mechanics

- Bastun V. N.* Prediction of the Bauschinger effect in orthotropic materials with translational
hardening under alternating uniaxial loading 54
- Halazyuk V. A., Sulym G. T.* Stress-strain state of the unlimited medium with a “healed” disc
crack 65
- Grigorenko A. Ya., Sokolova L. V., Romanishyn M. V.* Solving the problems of free vibrations
of conical shells with variable thickness on the basis of a refined model 70
- Obodan N. I., Gromov V. A.* Postcritical deformation and critical loads for a cylindrical shell
with delamination over the thickness 77

Physics

- Gavryushenko D. A.* Influence of irradiation on condensed matter structures 82

<i>Gomonay O. V.</i> Peculiarities of equilibrium domain structure formation in multilayered systems	89
<i>Chernogor L. F.</i> Physical effects of the Chelyabinsk meteorite passage	97
Materials science	
<i>Golovchan V. T.</i> On the constitutive equations of a free-pore powder compact during the final stage of liquid phase sintering	105
Geosciences	
<i>Danylenko V. A., Mykulyak S. V., Polyakovskiy V. O.</i> Experimental study of dynamic deformations of a structured geophysical medium	109
<i>Naumko I. M., Fedoryshyn Yu. I., Nesterovych N. V., Telepko L. F., Sakhno B. E.</i> Formation conditions of veinlet-impregnated mineralization in deposits of the Luchychi stratum of a trap rock association in the junction zone of the Volyn Paleozoic uplift and the Volyn-Podillya monocline of the West Volyn area	116
<i>Osadchii V. I., Kovalchuk L. A.</i> Stochastic evaluation of a local climate on the basis of the secular watching of air temperature and rainfalls	124
Chemistry	
<i>Kalachova T. A., Iakovenko O. M., Bondarenko O. M., Kravets V. S.</i> Regulation of phenolic antioxidant level in soybean tissues under salicylic acid treatment	130
<i>Martynyuk I. S., Alekseeva T. T.</i> Kinetic peculiarities of the formation of sequential interpenetrating polymer networks based on crosslinked polyurethane and organic-inorganic copolymer	135
<i>Slobodyanyk M. S., Nagornyi P. G., Boiko R. S., Zaslavskiy O. M.</i> Synthesis and structure of alkali metals and gallium phosphates	141
<i>Khomenko D. M., Doroschuk R. O., Lampeka R. D.</i> NMR-spectroscopic and X-ray studies of Ag(I) complexes with 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole derivatives	147
Biology	
<i>Vodka M. V., Polishchuk O. V., Bilyavs'ka N. O., Zolotareva E. K.</i> Response of spinach photosynthetic apparatus to the action of heavy metals, carbonic anhydrase inhibitors	152
<i>Kolupaev Yu. E., Lugova G. A., Oboznyi A. I., Yastreb T. O., Karpets Yu. V., Musatenko L. I.</i> Signal intermediates at the induction of antioxidant enzymes of plant cells by jasmonic acid	159
Biochemistry	
<i>Melnychuk D. O., Grishchenko V. A.</i> Complex approach to determining the efficiency of liposomes application at the ionizing radiation effect	165
<i>Urvant L. P., Makogonenko E. M., Pydura N. A., Kolesnikova I. N., Lugovskaya N. E., Lugovskoi E. V., Komisarenko S. V.</i> Localization of epitope of fibrin specific monoclonal antibody I-3c within B β 118–134 fragment of human fibrin	170

Medicine

Orel V. E., Shevchenko A. D., Ryhalskyi A. Yu., Burlaka A. P., Lukin S. N., Schepotin I. B.
Nonlinear magnetic properties of a magneto-mechano-chemically synthesized nanocomplex
including magnetite and antitumor antibiotic doxorubicin 176

Ecology

Gulin S. B., Mirzoeva N. Yu., Egorov V. N., Sidorov I. G., Proskurnin V. Yu., Gulina L. V.
Secondary pollution of the Black Sea with man-made radionuclides after the Chernobyl
accident 184

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 10.10.2013. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 20,16. Обл.-вид. арк. 16.

Тираж 245 прим. Зам. 3712. Ціна 28 грн.

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



УДК 517.5

О. К. Бахтін, Я. В. Заболотний

Оцінки добутку внутрішніх радіусів трьох неперетинних областей

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Трохимчуком)

Розглянуто відому проблему про добуток внутрішніх радіусів неперетинних областей на комплексній площині. Для деяких часткових випадків дана проблема була розв'язана.

Серед напрямків розвитку геометричної теорії функцій комплексної змінної важливе місце займає розв'язування екстремальних задач на класах областей, що не перетинаються. Першим важливим результатом даної тематики була теорема Лаврентьєва [1]. Значний внесок у розвиток цього напрямку зроблено багатьма дослідниками (див., наприклад, [1–9]). Зокрема, в роботі [5] було сформульовано таку екстремальну задачу:

Задача 1. Довести, що максимум функціонала

$$I_n(\gamma) = r^\gamma(B_0, a_0) \prod_{k=1}^n r(B_k, a_k), \quad (1)$$

де $B_0, B_1, B_2, \dots, B_n$ ($n \geq 2$) — попарно неперетинні області в $\overline{\mathbb{C}}$, $a_0 = 0$, $|a_k| = 1$, $k = \overline{1, n}$, $r(B_j, a_j)$ — внутрішній радіус області B_j в точці a_j ($a_j \in B_j$), $j = \overline{0, n}$ і $0 < \gamma \leq n$ (див., наприклад, [5, 6]), досягається для деякої конфігурації областей, які мають n -кратну симетрію.

Ми розв'язуватимемо дану задачу при $n = 2$ і $\gamma \in (0; 1,4]$.

Варто зауважити, що випадок $n = 2$ є одним з найскладніших у даній проблемі. Так, у роботі [6] знайдено розв'язок задачі 1 при $\gamma = 1$ і довільному n . У роботі [7], отримано розв'язок проблеми для $n \geq 5$ і $\alpha_0 < 2/\sqrt{\gamma}$ (чому дорівнює α_0 , буде вказано пізніше). Г. В. Кузьміною [8] розв'язано задачу Дубініна для $\forall n$ і $0 < \gamma < 1$. В роботі [10] доведено правильність твердження задачі 1 для $n = 2$ і $\gamma \in (0; 1,1]$ при додатковій умові, що $r(B_0, a_0) \leq 1$. В [11] цю умову було знято.

У даній роботі встановлено такий результат:

Теорема 1. Для $n = 2$ і $\gamma \in (0; 1,4]$ виконується нерівність

$$r^\gamma(B_0, a_0) \prod_{k=1}^2 r(B_k, a_k) \leq r^\gamma(D_0, a_0^0) \prod_{k=1}^2 r(D_k, a_k^0),$$

де B_0, B_1, B_2 — попарно неперетинні області в $\overline{\mathbb{C}}$, $a_0 = 0$, $|a_1| = |a_2| = 1$, причому знак рівності досягається, зокрема, за умов $a_k = a_k^0$, $B_k = D_k$, $k = \overline{0, 2}$, де a_k^0, D_k — відповідно полюси і кругові області квадратичного диференціала

$$Q(w)dw^2 = -\frac{(4-\gamma)w^2 + \gamma}{w^2(w^2-1)^2} dw^2. \quad (2)$$

Доведення. Оскільки в роботі [11] було доведено дану теорему для $\gamma \in (0; 1,1]$, то нам залишається розглянути випадок $\gamma \in (1,1; 1,4]$.

Встановимо спочатку, що твердження теореми правильне для $\gamma = 1,4$. Метод доведення спирається на застосування, аналогічне теоремі 5.2.3 роботи [9], методу розділяючого перетворення областей, який детально розроблений в роботах [5, 6]. Опис розділяючого перетворення областей для даного випадку проведений в [11], тут лише запишемо потрібні нам висновки.

Отже, нехай $a_0 = 0$, $|a_k| = 1$, $k = \overline{1, 2}$, та $0 = \arg a_1 < \arg a_2 < 2\pi$.

Означимо числа α_k таким чином:

$$\alpha_1 := \frac{1}{\pi}(\arg a_2 - \arg a_1), \quad \alpha_2 := \frac{1}{\pi}(2\pi - \arg a_2).$$

Як і в теоремі 5.2.3 [9], за допомогою розділяючого перетворення отримаємо нерівність

$$I_2(\gamma) \leq \left[\prod_{k=1}^2 \alpha_k r^{\gamma \alpha_k^2}(D_0, 0) r(D_1, i) r(D_2, -i) \right]^{1/2}, \quad (3)$$

де $D_k, k = \overline{0, 2}$, — згадані вище кругові області квадратичного диференціала (2). Дана нерівність правильна для $0 < \gamma \leq 1$ на основі результатів роботи [6]. При $\gamma > 1$ її застосування, взагалі кажучи, некоректне. Встановимо умови її правильності для $\gamma = 1,4$.

Для доведення цього твердження припустимо, що $\alpha_0 \geq 2/\sqrt{\gamma}$, де $\alpha_0 := \max\{\alpha_1, \alpha_2\}$.

Згідно з теоремою 5.2.3 роботи [9]

$$I_2^0(\gamma) = r^\gamma(D_0, a_0) \prod_{k=1}^2 r(D_k, a_k) = \frac{4\gamma^{\gamma/2}}{\left(1 - \frac{\gamma}{4}\right)^{2+\gamma/2}} \left(\frac{1 - \frac{\sqrt{\gamma}}{2}}{1 + \frac{\sqrt{\gamma}}{2}} \right)^{2\sqrt{\gamma}}.$$

Легко побачити, що $I_2^0(1,4) \approx 0,647887$.

Позначимо $r(B_0, 0) = p$ і $I_2^0(\gamma) = q$. Тоді, згідно з лемою 1 роботи [12], отримаємо нерівність

$$r^\gamma(B_0, 0) \prod_{k=1}^2 r(B_k, a_k) \leq I_2^0(\gamma)$$

при умові

$$r(B_0, 0) \geq q^{1/(\gamma-n)} \approx 2,061464.$$

Залишилося розглянути випадок $p < 2,061464 =: p_0$.

Виконаємо такі перетворення:

$$I_2(\gamma) = p^{\gamma-1} \prod_{k=0}^2 r(B_k, a_k) \leq p_0^{\gamma-1} \prod_{k=0}^2 r(B_k, a_k). \quad (4)$$

Із співвідношення (4) за допомогою нерівності Голузіна [2, с. 162] отримуємо, що

$$I_2(\gamma) \leq \frac{128}{81\sqrt{3}} p_0^{\gamma-1} \sin \pi \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \right). \quad (5)$$

Враховавши в (5), що $p_0 = 2,061464$ і $\gamma = 1,4$, отримуємо $I_2(\gamma) \leq 0,569698 < I_2^0(\gamma)$. Таким чином, встановлено, що для $\alpha_0 \geq 2/\sqrt{\gamma}$ виконується нерівність $I_2(\gamma) < I_2^0(\gamma)$.

Залишається розглянути випадок $\alpha_0 < 2/\sqrt{\gamma}$, для якого нерівність (3) виконується.

Використовуючи метод роботи [11], встановлюємо, що екстремальною буде конфігурація областей D_0, D_1, D_2 і точок a_0^0, a_1^0, a_2^0 .

Для $\gamma = 1,4$ теорему доведено. Функціонал $I_2^0(\gamma)$ як функція від γ монотонно спадає на проміжку $[1,1; 1,4]$. Водночас функція $\frac{128}{81\sqrt{3}} p_0^{\gamma-1} \sin \pi \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \right)$ є монотонно зростаючою на цьому ж проміжку. А отже, для $\gamma \in [1,1; 1,4]$ і $\alpha_0 \geq 2/\sqrt{\gamma}$

$$\frac{I_2(\gamma)}{I_2^0(\gamma)} \leq \frac{I_2(1,4)}{I_2^0(1,4)} < 1.$$

Для $\gamma \in (1,1; 1,4]$ і $\alpha_0 < 2/\sqrt{\gamma}$ міркування аналогічні наведеним в роботі [11] для випадку $\gamma = 1,1$. Звідси для $\gamma \in [1,1; 1,4]$ $I_2(\gamma) \leq I_2^0(\gamma)$, а тому $I_2^0(\gamma)$ — екстремальне значення функції $I_2(\gamma)$.

Теорему доведено.

1. *Лаврентьев М. А.* К теории конформных отображений // Тр. Физ.-мат. ин-та АН СССР. – 1934. – **5**. – С. 159–245.
2. *Голузин Г. М.* Геометрическая теория функций комплексного переменного. – Москва: Наука, 1966. – 628 с.
3. *Дженкинс Дж. А.* Однолистные функции и конформные отображения. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. – 256 с.
4. *Бахтина Г. П.* Вариационные методы и квадратичные дифференциалы в задачах о неналегающих областях: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Киев, 1975. – 11 с.
5. *Дубинин В. Н.* Метод симметризации в геометрической теории функций комплексного переменного // Успехи мат. наук. – 1994. – **49**, № 1(295). – С. 3–76.
6. *Дубинин В. Н.* Разделяющее преобразование областей и задачи об экстремальном разбиении // Зап. науч. семинаров. Ленингр. отд. Мат. ин-та АН СССР. – 1988. – **168**. – С. 48–66.
7. *Ковалев Л. В.* К задаче об экстремальном разбиении со свободными полюсами на окружности // Дальневост. мат. сб. – 1996. – **2**. – С. 96–98.
8. *Кузьмина Г. В.* Метод экстремальной метрики в задачах о максимуме произведения степеней конформных радиусов неналегающих областей при наличии свободных параметров // Зап. науч. семинаров Ст.-Петербург. отд. Мат. ин-та АН. – 2003. – **302**. – С. 52–67.

9. Бахтин А. К., Бахтина Г. П., Зелинский Ю. Б. Тополого-алгебраические структуры и геометрические методы в комплексном анализе // *Праці Ін-ту математики НАН України*. – Київ, 2008. – Т. 73. – 308 с.
10. Бахтин О. К., Заболотний Я. В. Застосування розділяючого перетворення в задачах про неперетинні області // *Зб. праць Ін-ту математики НАН України*. – 2010. – 7, № 2. – С. 327–331.
11. Заболотний Я. В. Застосування розділяючого перетворення в задачах про неперетинні області // *Доп. НАН України*. – 2011. – № 4. – С. 20–24.
12. Заболотний Я. В. Про одну екстремальну задачу В. М. Дубініна // *Укр. мат. журн.* – 2012. – 64, № 1. – С. 24–31.

Інститут математики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 05.04.2013

О. К. Бахтин, Я. В. Заболотный

Оценки произведения внутренних радиусов трех неналегающих областей

Рассмотрена известная проблема о произведении внутренних радиусов неналегающих областей на комплексной плоскости. Для некоторых частных случаев данная проблема была решена.

O. K. Bakhtin, Ya. V. Zabolotnij

Estimates of the product of the inner radii of three nonoverlapping domains

The well-known problem of a product of the inner radii of nonoverlapping domains on the complex plane is considered and solved in some partial cases.

М. С. Боровченкова, В. І. Герасименко

Границя Больцмана–Греда рівняння Енскога одновимірних гранульованих газів

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

Побудовано скейлінгову границю Больцмана–Греда розв'язку задачі Коші для немарковського кінетичного рівняння Енскога системи твердих куль з дисипативною взаємодією. Обґрунтовано кінетичне рівняння Больцмана та встановлено властивість поширення хаосу для гранульованих газів у одновимірному просторі.

Однією з актуальних проблем сучасної математичної фізики є математичне обґрунтування нелінійних кінетичних рівнянь для м'якої конденсованої речовини, зокрема гранульованих газів і сипучих (гранульованих) середовищ [1, 2].

Оскільки колективна поведінка гранульованих газів відрізняється від статистичної поведінки звичайних газів, то типові властивості таких систем моделюються за допомогою системи твердих куль із непружним розсіянням (дисипативною взаємодією) [3]. У сучасних працях з теорії гранульованих газів [2, 4, 5] в основу опису еволюції станів твердих куль з дисипативною взаємодією покладено апріорі сформульовані кінетичні рівняння типу Больцмана та Енскога.

Строгий метод обґрунтування таких кінетичних рівнянь полягає в побудові скейлінгової границі розв'язку задачі Коші для ієрархії рівнянь ББГКІ [6, 7]. Відомо, що динаміка одновимірної системи пружно взаємодіючих твердих куль у скейлінговій границі Больцмана–Греда є тривіальною (потік Кнудсена) [6]. Але, як було встановлено в статті [8], кінетична еволюція одновимірної системи твердих куль, які непружно розсіюються, є нетривіальною і описується рівнянням Больцмана для гранульованих газів.

Зауважимо, що системі твердих куль в одновимірному просторі властива типова колективна поведінка гранульованих газів. Строгий підхід до опису одновимірних гранульованих газів за допомогою рівняння Больцмана розвинуто в роботі [9].

В статті [10] було обґрунтовано немарковське кінетичне рівняння Енскога, яким еволюція станів одновимірних гранульованих газів описується в еквівалентний спосіб до ієрархії рівнянь ББГКІ для маргінальних функцій розподілу. Мета даної роботи полягає в побудові скейлінгової границі Больцмана–Греда розв'язку задачі Коші для немарковського кінетичного рівняння Енскога і обґрунтуванні рівняння Больцмана для систем частинок з дисипативною взаємодією в одновимірному просторі.

Розглянемо одновимірну систему ідентичних твердих куль (твердих стрижнів) однієї маси з діаметром (довжиною) $\sigma > 0$. Кожна тверда куля характеризується фазовими координатами $(q_i, v_i) \equiv x_i \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}$, $i \geq 1$. У результаті непружного зіткнення в одновимірному просторі значення швидкостей твердих куль змінюються в такий спосіб:

$$v_i^* = v_j + \varepsilon(v_i - v_j),$$

$$v_j^* = v_i - \varepsilon(v_i - v_j),$$

де коефіцієнт ε характеризує величину непружності розсіяння ($\varepsilon = (1 - e)/2 \in [0, 1/2)$, e — коефіцієнт відновлення [3]). Відповідно, значення швидкостей твердих куль до зіткнення визначаються такими виразами:

$$v_i^\diamond = v_j + \frac{\varepsilon}{2\varepsilon - 1}(v_i - v_j), \quad v_j^\diamond = v_i - \frac{\varepsilon}{2\varepsilon - 1}(v_i - v_j). \quad (1)$$

Динаміка скінченної кількості твердих куль, які непружно розсіюються, побудована в роботах [7, 9] і описується за допомогою напівгрупи операторів $S_n(t, 1, \dots, n)$, яка визначена майже скрізь на фазовому просторі, як оператор зсуву вздовж фазових траєкторій системи. Спряжена напівгрупа операторів $S_n^*(t, 1, \dots, n)$ визначається в сенсі функціонала середніх значень спостережуваних системи [6]. Властивості таких напівгруп операторів у відповідних функціональних просторах описано в [10].

Якщо початковий стан гранульованого газу в одновимірному просторі описується в термінах одночастинкової маргінальної функції розподілу, то при $t \geq 0$ еволюція всіх можливих станів може бути описана за допомогою задачі Коші для немарковського кінетичного рівняння Енскога [10]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F_1(t, x_1) = & -v_1 \frac{\partial}{\partial q_1} F_1(t, x_1) + \\ & + \int_0^\infty dV V \left(\frac{1}{(1 - 2\varepsilon)^2} F_2(t, q_1, v_1^\diamond(v_1, V), q_1 - \varepsilon, v_2^\diamond(v_1, V) \mid F_1(t)) - \right. \\ & \left. - F_2(t, q_1, v_1, q_1 - \varepsilon, v_1 + V \mid F_1(t)) \right) + \\ & + \int_0^\infty dV V \left(\frac{1}{(1 - 2\varepsilon)^2} F_2(t, q_1, \tilde{v}_1^\diamond(v_1, V), q_1 + \varepsilon, \tilde{v}_2^\diamond(v_1, V) \mid F_1(t)) - \right. \\ & \left. - F_2(t, q_1, v_1, q_1 + \varepsilon, v_1 - V \mid F_1(t)) \right), \end{aligned} \quad (2)$$

$$F_1(t, x_1)|_{t=0} = F_1^{\varepsilon, 0}(x_1), \quad (3)$$

де $\varepsilon > 0$ — скейлінговий параметр (відношення діаметра $\sigma > 0$ до середньої довжини вільного пробігу твердої кулі) і для значень перетворених швидкостей твердих куль до зіткнення використано такі позначення:

$$v_1^\diamond(v_1, V) = v_1 - V + \frac{\varepsilon}{2\varepsilon - 1}V, \quad v_2^\diamond(v_1, V) = v_1 - \frac{\varepsilon}{2\varepsilon - 1}V,$$

та

$$\tilde{v}_1^\diamond(v_1, V) = v_1 + V - \frac{\varepsilon}{2\varepsilon - 1}V, \quad \tilde{v}_2^\diamond(v_1, V) = v_1 + \frac{\varepsilon}{2\varepsilon - 1}V.$$

Структура інтеграла зіткнень кінетичного рівняння (2) визначається у випадку $s = 2$ маргінальними функціоналами стану $F_s(t, x_1, \dots, x_s \mid F_1(t))$, $s \geq 2$, які зображуються такими рядами за добутками одночастинкової функції розподілу $F_1(t)$ [10]:

$$F_s(t, x_1, \dots, x_s \mid F_1(t)) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int_{(\mathbb{R} \times \mathbb{R})^n} dx_{s+1} \dots dx_{s+n} \mathfrak{W}_{1+n}(t, \{Y\}, X \setminus Y) \prod_{i=1}^{s+n} F_1(t, x_i), \quad (4)$$

де $\{Y\}$ – множина, яка складається з одного елемента $Y \equiv (1, \dots, s)$, тобто $|\{Y\}| = 1$, $(\{Y\}, X \setminus Y) \equiv (\{Y\}, s + 1, \dots, s + n)$ та твірний еволюційний оператор $(n + 1)$ -го порядку $\mathfrak{A}_{1+n}(t)$, $n \geq 0$, визначається таким розкладом:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}_{1+n}(t, \{Y\}, X \setminus Y) &= n! \sum_{k=0}^n (-1)^k \sum_{m_1=1}^n \cdots \sum_{m_k=1}^{n-m_1-\dots-m_{k-1}} \frac{1}{(n-m_1-\dots-m_k)!} \times \\ &\times \widehat{\mathfrak{A}}_{1+n-m_1-\dots-m_k}(t, \{Y\}, s+1, \dots, s+n-m_1-\dots-m_k) \times \\ &\times \prod_{j=1}^k \sum_{k_2^j=0}^{m_j} \cdots \sum_{k_{n-m_1-\dots-m_j+s}^j=0}^{k_{n-m_1-\dots-m_j+s-1}^j} \frac{1}{(k_{n-m_1-\dots-m_j+s}^j - k_{n-m_1-\dots-m_j+s+1}^j)!} \cdots \\ &\cdots \frac{1}{(k_1^j - k_2^j)!} \widehat{\mathfrak{A}}_{1+k_{n-m_1-\dots-m_j+s+1-i_j}^j - k_{n-m_1-\dots-m_j+s+2-i_j}^j} (t, i_j, s+n-m_1-\dots- \\ &\quad - \dots - m_j + 1 + k_{s+n-m_1-\dots-m_j+2-i_j}^j, \dots, s+n-m_1-\dots- \\ &\quad - \dots - m_j + k_{s+n-m_1-\dots-m_j+1-i_j}^j), \quad s \geq 2, \quad n \geq 0. \end{aligned} \quad (5)$$

У виразі (5) оператор $\widehat{\mathfrak{A}}_{1+n}(t)$ – кумулянт розсіяння:

$$\widehat{\mathfrak{A}}_{1+n}(t, \{Y\}, X \setminus Y) \doteq \mathfrak{A}_{1+n}(t, \{Y\}, X \setminus Y) \mathcal{X}_{\mathbb{R}^{(s+n)} \setminus \mathbb{W}_{s+n}} \prod_{i=1}^{s+n} \mathfrak{A}_1^{-1}(t, i), \quad (6)$$

який визначається кумулянтном $(n + 1)$ -го порядку напівгруп операторів системи скінченної кількості твердих куль $S_n^*(t)$:

$$\mathfrak{A}_{1+n}(t, \{Y\}, X \setminus Y) = \sum_{P: (\{Y\}, X \setminus Y) = \cup_i X_i} (-1)^{|P|-1} (|P| - 1)! \prod_{X_i \in P} S_{|\theta(X_i)|}^*(t, \theta(X_i)), \quad (7)$$

де \sum_P – сума за усіма можливими розбиттями P множини $(\{Y\}, X \setminus Y) \equiv (\{Y\}, s + 1, \dots, s + n)$ на $|P|$ непорожніх підмножин $X_i \in (\{Y\}, X \setminus Y)$, які взаємно не перетинаються, та відображення декластеризації θ визначається згідно з формулою $\theta(\{Y\}, X \setminus Y) \doteq X$. В означенні (6) також використано обернену напівгрупу операторів вільного руху:

$$\mathfrak{A}_1^{-1}(t, i) f_{s+n} = S_1(t, i) f_{s+n} \doteq f_{s+n}(x_1, \dots, x_{i-1}, q_i + v_i t, v_i, x_{i+1}, \dots, x_{s+n}),$$

та функцію Хевісайда $\mathcal{X}_{\mathbb{R}^{s+n} \setminus \mathbb{W}_{s+n}}$ дозволених конфігурацій системи $s + n$ твердих куль.

Якщо $\|F_1(t)\|_{L^1(\mathbb{R} \times \mathbb{R})} < e^{-(3s+2)}$, ряд (4) збігається за нормою простору $L^1(\mathbb{R}^s \times (\mathbb{R}^s \setminus \mathbb{W}_s))$ для довільного $t \in \mathbb{R}$ [10].

Типові властивості розв'язку немарковського рівняння Енскога (2) визначаються властивостями твірних еволюційних операторів (5) інтеграла зіткнень кінетичного рівняння.

Розв'язок задачі Коші для немарковського кінетичного рівняння Енскога (2), (3) у просторі інтегрованих функцій існує для довільного $t \in \mathbb{R}^1$ за умови $\|F_1^0\|_{L^1(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)} < e^{-1}$ та зображується таким рядом [10]:

$$F_1^\epsilon(t, x_1) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int_{(\mathbb{R} \times \mathbb{R})^n} dx_2 \cdots dx_{n+1} \mathfrak{A}_{1+n}(t, 1, \dots, n+1) \prod_{i=1}^{n+1} F_1^{\epsilon,0}(x_i) \mathcal{X}_{\mathbb{R}^{(1+n)} \setminus \mathbb{W}_{1+n}}, \quad (8)$$

де кумулянти напівгруп операторів $\mathfrak{A}_{1+n}(t)$, $n \geq 0$, визначаються формулою (7).

Нехай початкові одночастинкові маргінальні функції розподілу задовольняють умову

$$|F_1^{\epsilon,0}(x_1)| \leq C e^{-\frac{\beta}{2} v_1^2}, \quad (9)$$

де $\beta > 0$ — параметр, $C < \infty$ — деяка константа. Тоді кожен член ряду (8) існує, для скінченного інтервалу часу $t \in (0, +t_0)$ ряд (8) є рівномірно збіжним за x_1 з довільного компакта, а функцією (8) визначається слабкий розв'язок немарковського кінетичного рівняння Енскога (2). Доведення цього твердження ґрунтується на аналогах рівнянь Дюамеля для кумулянтів напівгруп операторів (7) та оцінках, встановлених для ряду ітерацій ієрархії рівнянь ББГКІ для твердих куль [6].

Встановимо асимптотичну поведінку Больцмана–Греда розв'язку (8) немарковського рівняння Енскога для одновимірного гранульованого газу (2). На скінченому інтервалі часу $t \geq 0$ справедлива така гранична теорема Больцмана–Греда.

Теорема 1. *Якщо початкова одночастинкова маргінальна функція розподілу $F_1^{\epsilon,0}$ задовольняє умову (9) та в сенсі слабкої збіжності існує границя*

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (F_1^{\epsilon,0}(x_1) - f_1^0(x_1)) = 0,$$

то для скінченного інтервалу часу існує границя Больцмана–Греда розв'язку (8) у сенсі слабкої збіжності

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (F_1^\epsilon(t, x_1) - f_1(t, x_1)) = 0,$$

де гранична одночастинкова маргінальна функція розподілу визначається рівномірно збіжним на довільному компактні рядом

$$f_1(t, x_1) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int_{(\mathbb{R} \times \mathbb{R})^n} dx_2 \cdots dx_{n+1} \mathfrak{A}_{1+n}^0(t, 1, \dots, n+1) \prod_{i=1}^{n+1} f_1^0(x_i), \quad (10)$$

де твірний оператор $\mathfrak{A}_{1+n}^0(t)$ визначається як кумулянт $(n+1)$ -го порядку спряжених напівгруп операторів $S_n^{*,0}(t)$, $n \geq 1$, системи точкових частинок з непружним розсіянням.

Зауважимо, що генератор напівгрупи операторів $S_n^{*,0}(t)$ визначається таким оператором

$$\begin{aligned} (\mathcal{L}_n^{*,0} f_n)(x_1, \dots, x_n) = & - \sum_{j=1}^n v_j \frac{\partial}{\partial q_j} f_n(x_1, \dots, x_n) + \sum_{j_1 < j_2 = 1}^n |v_{j_2} - v_{j_1}| \times \\ & \times \left(\frac{1}{(1 - 2\epsilon)^2} f_n(x_1, \dots, q_{j_1}, v_{j_1}^\diamond, \dots, q_{j_2}, v_{j_2}^\diamond, \dots, x_n) - f_n(x_1, \dots, x_n) \right) \delta(q_{j_1} - q_{j_2}), \end{aligned}$$

де значення швидкостей до зіткнення v^\diamond , v_1^\diamond визначаються виразами (1).

Якщо f_1^0 задовольняє умову (9), то для $t \geq 0$ гранична одночастинкова функція розподілу, яка зображується рядом (10), є слабким розв'язком задачі Коші для кінетичного рівняння Больцмана одновимірного гранульованого газу:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f_1(t, q, v) &= -v \frac{\partial}{\partial q} f_1(t, q, v) + \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} dv_1 |v - v_1| \left(\frac{1}{(1-2\varepsilon)^2} f_1(t, q, v^\diamond) f_1(t, q, v_1^\diamond) - f_1(t, q, v) f_1(t, q, v_1) \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{I}_0^{(n)}, \quad (11) \\ f_1(t)|_{t=0} &= f_1^0, \end{aligned}$$

де значення швидкостей до зіткнення v^\diamond, v_1^\diamond визначаються виразами (1) і залишок інтеграла зіткнень $\sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{I}_0^{(n)}$ кінетичного рівняння (11) визначається такими виразами:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_0^{(n)} &\equiv \frac{1}{n!} \int_0^\infty dV V \int_{(\mathbb{R} \times \mathbb{R})^n} dx_3 \cdots dx_{n+2} \mathfrak{B}_{1+n}(t) \left(\frac{1}{(1-2\varepsilon)^2} F_1(t, q_1, v_1^\diamond(v_1, V)) \times \right. \\ &\times F_1(t, q_1, v_2^\diamond(v_1, V)) - F_1(t, q_1, v_1) F_1(t, q_1, v_1 + V) \left. \right) \prod_{i=3}^{n+2} F_1(t, x_i) + \\ &+ \int_0^\infty dV V \int_{(\mathbb{R} \times \mathbb{R})^n} dx_3 \cdots dx_{n+2} \mathfrak{B}_{1+n}(t) \left(\frac{1}{(1-2\varepsilon)^2} F_1(t, q_1, \tilde{v}_1^\diamond(v_1, V)) \times \right. \\ &\times F_1(t, q_1, \tilde{v}_2^\diamond(v_1, V)) - F_1(t, q_1, v_1) F_1(t, q_1, v_1 - V) \left. \right) \prod_{i=3}^{n+2} F_1(t, x_i), \end{aligned}$$

де твірні оператори $\mathfrak{B}_{1+n}(t) \equiv \mathfrak{B}_{1+n}(t, \{1, 2\}, 3, \dots, n+2)$, $n \geq 0$, зображуються розкладами (5) за кумулянтами напівгруп операторів розсіяння одновимірної системи точкових частинок з непружним розсіянням, а саме

$$\widehat{S}_n^0(t, 1, \dots, n) \doteq S_n^{*,0}(t, 1, \dots, n) \prod_{i=1}^n S_1^{*,0}(t, i)^{-1}, \quad n \geq 2. \quad (12)$$

З фізичної точки зору розклад інтеграла зіткнень та розв'язок (8) немарковського кінетичного рівняння Енскога для гранульованого газу є розкладом за ступенями густини i , отже, вираз $\sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{I}_0^{(n)}$ з інтеграла зіткнень рівняння Больцмана (11) складається з поправок за густиною до інтеграла зіткнень рівняння Больцмана одновимірного гранульованого газу, сформульованого з феноменологічних міркувань в роботі [8]. Відзначимо, що в границі пружних зіткнень, тобто $\varepsilon \rightarrow 0$, інтеграл зіткнень рівняння Больцмана (11) в одновимірному просторі тотожно дорівнює нулю.

Усі можливі кореляції, які виникають в процесі еволюції гранульованих газів, описуються маргінальними функціоналами стану (4), які визначаються явно за допомогою розв'яз-

ку (8) немарковського кінетичного рівняння Енскога (2). Беручи до уваги існування скейлінгової границі (10) розв'язку немарковського кінетичного рівняння Енскога (2), для маргінальних функціоналів стану (4) справедливе таке твердження.

Теорема 2. *За умов попередньої теореми для маргінальних функціоналів стану (4) існує границя Больцмана–Греда в сенсі слабкої збіжності в просторі обмежених функцій:*

$$w\text{-}\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (F_s(t, x_1, \dots, x_s | F_1^\epsilon(t)) - f_s(t, x_1, \dots, x_s | f_1(t))) = 0, \quad s \geq 2,$$

та граничні маргінальні функціонали стану $f_s(t | f_1(t))$, $s \geq 2$, визначаються рядами за добутками одночастинкової функції розподілу (10), подібними до (4), твірні еволюційні оператори яких зображуються розкладами (5) за кумулянтами напівгруп операторів розсіяння (12) одновимірної системи точкових частинок з непружним розсіянням.

Зауважимо, що в границі пружних зіткнень граничні маргінальні функціонали стану є добутками одночастинкової функції розподілу невзаємодіючих частинок, що інтерпретується як властивість поширення початкового хаосу [6].

Таким чином, в границі Больцмана–Греда [6] розв'язок (8) немарковського кінетичного рівняння Енскога (2) задовольняє рівняння Больцмана для гранульованого газу (11) в одновимірному просторі, а маргінальні функціонали стану (4) збігаються до відповідних функціоналів від граничної одночастинкової функції розподілу (10), тобто частинки одновимірного гранульованого газу на відміну від багатовимірного випадку не є статистично незалежними.

Зауважимо також, що в роботі сформульовано новий підхід до обґрунтування кінетичного рівняння Больцмана для твердих куль у скейлінговій границі Больцмана–Греда на відміну від традиційного [6].

1. Villani C. Mathematics of granular materials // J. Stat. Phys. – 2006. – **124**, No 2–4. – P. 781–822.
2. Brey J. J., Dufty J. W., Santos A. Dissipative dynamics for hard spheres // Ibid. – 1997. – **87**. – P. 1051–1068.
3. Brilliantov N. V., Pöschel T. Kinetic theory of granular gases. – New York: Oxford Univ. Press, 2004. – 329 p.
4. Toscani G. The large-time behavior of nonconservative evolution equations // Kinetic Methods for Nonconservative and Reacting Systems. – Napoli: Seconda Università di Napoli, 2005. – Vol. 16. – P. 145–320.
5. Modelling and numerics of kinetic dissipative systems / Eds. L. Pareschi, G. Russo, G. Toscani. – New York: Nova Science, 2006. – 220 p.
6. Cercignani C., Gerasimenko V. I., Petrina D. Ya. Many-particle dynamics and kinetic equations. – Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1997. – 252 p.
7. Petrina D. Ya. Stochastic dynamics and Boltzmann hierarchy / Institute of Mathematics of the NAS of Ukraine. – Kyiv, 2008. – 400 p.
8. Mac Namara S., Young W. R. Kinetics of a one-dimensional granular medium in the quasielastic limit // Phys. Fluids A. – 1993. – **5**, No 1. – P. 34–45.
9. Benedetto D., Caglioti E., Pulvirenti M. Collective behavior of one-dimensional granular media // Modelling in Appl. Sci. – Boston: Birkhäuser, 2000. – P. 81–110.
10. Borovchenkova M. S., Gerasimenko V. I. On the kinetic equations of a one-dimensional granular gas // Proc. Inst. Math. NAS of Ukraine. – 2012. – **9**, No 2. – P. 69–86.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Інститут математики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 19.04.2013

М. С. Боровченкова, В. И. Герасименко

**Предел Больцмана–Греда уравнения Энского одномерных
гранулированных газов**

Построен скейлинговый предел Больцмана–Греда решения задачи Коши для немарковского уравнения Энского системы твердых шаров с диссипативным взаимодействием. Обосновано кинетическое уравнение Больцмана и установлено свойство распространения хаоса для гранулированных газов в одномерном пространстве.

M. S. Borovchenkova, V. I. Gerasimenko

**The Boltzmann–Grad limit of the Enskog equation for one-dimensional
granular gases**

We construct the Boltzmann–Grad scaling limit of a solution of the Cauchy problem of the non-Markovian Enskog equation for a system of hard spheres with the dissipative interaction. The validity of the Boltzmann kinetic equation is proved, and the property of the propagation of a chaos is established for granular gases in a one-dimensional space.

О. Ю. Дашкова

Обобщенно разрешимые AFF-группы

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

Изучен $\mathbf{R}G$ -модуль A такой, что \mathbf{R} — ассоциативное кольцо, $C_G(A) = 1$, и любая собственная подгруппа H группы G , для которой \mathbf{R} -модуль $A/C_A(H)$ бесконечен, конечно порождена. Группа G , удовлетворяющая заданным условиям, называется AFF-группой. Доказано, что локально разрешимая AFF-группа гиперабелева. Описана структура AFF-группы G в случае, когда G — конечно порожденная разрешимая группа и \mathbf{R} -модуль $A/C_A(G)$ бесконечен.

Изучение модулей с различными условиями конечности является важным направлением в современной алгебре. Б. А. Ф. Верфриц ввел в рассмотрение конечно-финитарные группы автоморфизмов модуля M над кольцом \mathbf{R} . Группа автоморфизмов $F \text{Aut}_{\mathfrak{F}} M$ модуля M над кольцом \mathbf{R} называется конечно-финитарной, если $A(g-1)$ является конечным \mathbf{R} -модулем для любого элемента $g \in F \text{Aut}_{\mathfrak{F}} M$ [1]. В настоящей работе рассматривается антипод конечно-финитарной группы автоморфизмов $F \text{Aut}_{\mathfrak{F}} M$.

Определение 1. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль, где \mathbf{R} — кольцо, G — группа. Будем говорить, что группа G является AFF-группой, если любая собственная подгруппа H группы G , для которой \mathbf{R} -модуль $A/C_A(H)$ бесконечен, конечно порождена.

При изучении данного класса групп важную роль играет понятие коцентрализатора подгруппы H в модуле A , введенное в [2].

Определение 2 [2]. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль, где \mathbf{R} — кольцо, G — группа. Если $H \leq G$, то фактормодуль $A/C_A(H)$, рассматриваемый как \mathbf{R} -модуль, называется коцентрализатором подгруппы H в модуле A .

С учетом определения 2 понятие AFF-группы можно переформулировать следующим образом. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль, где \mathbf{R} — кольцо, G — группа. Группа G называется AFF-группой, если любая собственная подгруппа H группы G , коцентрализатор которой в модуле A бесконечен, конечно порождена. Отметим, что автором исследовались локально разрешимые группы с аналогичными ограничениями на подгруппы, в определениях которых условие конечности коцентрализатора заменено условием артиновости, нетеровости или минимаксности. Это AFA-, AFN- и AFM-группы [3–5].

В настоящей работе изучаются обобщенно разрешимые AFF-группы и обобщается ряд результатов, полученных в [6]. Всяду рассматривается $\mathbf{R}G$ -модуль A такой, что \mathbf{R} — произвольное ассоциативное кольцо и $C_G(A) = 1$.

Лемма 1. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль.

1. Если $L \leq H \leq G$ и коцентрализатор подгруппы H в модуле A конечен, то и коцентрализатор подгруппы L в модуле A конечен.

2. Если $L, H \leq G$ и коцентрализаторы подгрупп L и H в модуле A конечны, то коцентрализатор подгруппы $\langle L, H \rangle$ в модуле A также конечен.

Следствие 1. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль. Множество $FFD(G)$ всех элементов $x \in G$ таких, что коцентрализатор группы $\langle x \rangle$ в модуле A конечен, является нормальной подгруппой группы G .

Доказательство. Из леммы 1 вытекает, что $FFD(G)$ является подгруппой группы G . Так как $C_A(x^g) = C_A(x)g$ для всех $x, g \in G$, то подгруппа $FFD(G)$ нормальна в G . Следствие доказано.

Лемма 2. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль, G — разрешимая AFF-группа, не являющаяся квазициклической p -группой для некоторого простого числа p . Тогда $G/FFD(G)$ — полициклическая группа.

Лемма 3. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль, G — локально разрешимая группа. Если коцентралализатор группы G в модуле A конечен, то группа G почти абелева.

Доказательство. Так как коцентралализатор группы G в модуле A конечен, то фактормодуль $A/C_A(G)$ конечен. Пусть $C = C_A(G)$. Модуль A имеет конечный ряд $\mathbf{R}G$ -подмодулей $0 \leq C \leq A$ такой, что фактор A/C конечен. Следовательно, факторгруппа $G/C_G(A/C)$ конечна. Из выбора C вытекает, что факторгруппа $G/C_G(C)$ тривиальна. Пусть $H = C_G(C) \cap C_G(A/C)$. Подгруппа H действует тривиально в каждом факторе ряда $0 \leq C \leq A$. По теореме Калужнина [7, с. 144] подгруппа H абелева. По теореме Ремака $G/H \hookrightarrow G/C_G(C) \times G/C_G(A/C)$. Отсюда вытекает, что факторгруппа G/H конечна, а группа G почти абелева. Лемма доказана.

Лемма 4. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль, G — конечно порожденная разрешимая AFF-группа. Тогда коцентралализатор подгруппы $FFD(G)$ в модуле A конечен.

Доказательство. Пусть $D = FFD(G)$ и пусть $\langle 1 \rangle = D_0 \leq D_1 \leq \dots \leq D_n = D$ — производный ряд подгруппы D . Если каждый фактор D_{j+1}/D_j , $j = 0, 1, \dots, n-1$, конечно порожден, то подгруппа D полициклическая, и поэтому D конечно порождена. По лемме 1 коцентралализатор подгруппы D в модуле A конечен. Пусть теперь для некоторого $j = 0, 1, \dots, n-1$, фактор D_{j+1}/D_j бесконечно порожден и пусть t — такое число, что D_t/D_{t-1} бесконечно порожден, а факторы D_{j+1}/D_j конечно порождены для каждого $j \geq t$. Отсюда вытекает, что факторгруппа D/D_t — полициклическая. Поскольку группа G конечно порождена, бесконечно порожденная подгруппа D_t является собственной подгруппой G , и поэтому коцентралализатор D_t в модуле A конечен. Так как факторгруппа D/D_t полициклическая, то $D = KD_t$ для некоторой конечно порожденной подгруппы K . Из включения $K \leq FFD(G)$ следует, что коцентралализатор подгруппы K в модуле A конечен. По лемме 1 коцентралализатор подгруппы $FFD(G)$ в модуле A конечен. Лемма доказана.

Теорема 1. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль, G — бесконечная разрешимая группа. Если коцентралализатор группы G в модуле A бесконечен, а коцентралализатор каждой собственной подгруппы группы G в модуле A конечен, то G изоморфна квазициклической q -группе для некоторого простого числа q .

Доказательство. Докажем сначала, что G — бесконечно порожденная группа. Предположим противное. Пусть $\{x_1, x_2, \dots, x_m\}$ — минимальная система порождающих группы G . Если $m = 1$, тогда G — бесконечная циклическая группа. Следовательно, G порождается двумя собственными подгруппами. По лемме 1 коцентралализатор группы G в модуле A конечен. Противоречие. Если $k > 1$, то группа G порождается двумя собственными подгруппами $\langle x_1, x_2, \dots, x_{m-1} \rangle$ и $\langle x_m \rangle$. Снова получаем противоречие. Отсюда вытекает, что G — бесконечно порожденная группа.

Покажем, что группа G не имеет собственных подгрупп конечного индекса. Предположим противное. Пусть N — собственная подгруппа группы G и индекс $|G : N|$ конечен. Тогда можно выбрать конечно порожденную подгруппу M так, чтобы выполнялось равенство $G = MN$. Поскольку M и N — собственные подгруппы группы G , их коцентралализаторы в модуле A конечны. Отсюда с учетом леммы 1 получаем, что коцентралализатор группы G

в модуле A конечен. Противоречие. Следовательно, группа G не имеет собственных подгрупп конечного индекса.

Пусть D — коммутант группы G . Поскольку группа G не имеет собственных подгрупп конечного индекса, факторгруппа G/D бесконечна. Из леммы 1 вытекает, что абелева факторгруппа G/D не может порождаться двумя собственными подгруппами. Пусть факторгруппа G/D не является периодической и пусть T/D — периодическая часть G/D . Тогда факторгруппа G/T порождается двумя собственными подгруппами. С учетом леммы 1 получаем противоречие. Следовательно, факторгруппа G/D периодическая, и поэтому G/D является квазициклической q -группой для некоторого простого числа q [7, с. 152]. Пусть H/D — произвольная нетривиальная конечная подгруппа G/D . Так как H — собственная подгруппа группы G , то коцентральный коммутатор подгруппы H в модуле A конечен. Следовательно, \mathbf{R} -модуль $A/C_A(H)$ конечен, и поэтому факторгруппа $G/C_G(A/C_A(H))$ конечна. Так как группа G не имеет собственных подгрупп конечного индекса, то $G = C_G(A/C_A(H))$. Следовательно, $[G, A] \leq C_A(H)$. Из выбора H вытекает, что $[G, A] \leq C_A(G)$, и поэтому G действует тривиально в каждом факторе ряда $0 \leq C_A(G) \leq A$. По теореме Калужнина [8, с. 144] группа G абелева. Поэтому группа G изоморфна квазициклической q -группе для некоторого простого числа q . Теорема доказана.

Теорема 2. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль, G — локально разрешимая AFF-группа. Тогда группа G гиперабелева.

Доказательство. Достаточно рассмотреть случай, когда группа G не является разрешимой. Тогда G не является простой группой (следствие 1 к теореме 5.27 [9]). Следовательно, G содержит собственную нормальную нетривиальную подгруппу H_1 . Если подгруппа H_1 конечно порождена, то она разрешима. Если H_1 бесконечно порождена, то ее коцентральный коммутатор в модуле A конечен и по лемме 3 подгруппа H_1 разрешима. Пусть d_1 — степень разрешимости подгруппы H_1 и пусть W_1 — максимальная нормальная разрешимая подгруппа группы G степени разрешимости d_1 . Так как группа G не является разрешимой, то факторгруппа G/W_1 также не является разрешимой. Как и ранее, G/W_1 содержит собственную нормальную нетривиальную подгруппу H_2/W_1 . Тогда H_2 — разрешимая подгруппа степени разрешимости d_2 , причем $d_2 > d_1$. Пусть W_2 — максимальная нормальная разрешимая подгруппа степени разрешимости d_2 , содержащая подгруппу W_1 . Продолжив рассуждения аналогичным образом, построим возрастающий ряд нормальных подгрупп группы G

$$\langle 1 \rangle = W_0 \leq W_1 \leq \dots \leq W_n \leq W_{n+1} \leq \dots \quad (1)$$

такой, что: 1) для каждого $n \in \mathbb{N}$ подгруппа W_n разрешима и имеет степень разрешимости d_n ; 2) $d_n < d_{n+1}$ для каждого $n \in \mathbb{N}$. Пусть $W = \bigcup_{n \in \mathbb{N}} W_n$. Рассмотрим сначала случай, когда $G = W$. Тогда можно построить ряд $\langle 1 \rangle = L_0 \leq L_1 \leq \dots \leq L_n \leq L_{n+1} \leq \dots$ нормальных подгрупп группы G , являющийся уплотнением ряда (1), такой, что $G = \bigcup_{n \in \mathbb{N}} L_n$, и каждый фактор L_{i+1}/L_i , $i = 0, 1, 2, \dots, n, \dots$, абелев. Следовательно, группа G гиперабелева. Пусть теперь $G \neq W$. По построению подгруппа W не является разрешимой. Следовательно, W бесконечно порождена. Поэтому коцентральный коммутатор подгруппы W в модуле A конечен. По лемме 3 подгруппа W разрешима. Противоречие. Теорема доказана.

Теорема 3. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль, G — конечно порожденная разрешимая AFF-группа. Если коцентральный коммутатор группы G в модуле A бесконечен, справедливы следующие утверждения: 1) коцентральный коммутатор подгруппы $FFD(G)$ в модуле A конечен; 2) группа G содержит нормальную абелеву подгруппу U такую, что $U \leq FFD(G)$ и факторгруппа G/U полициклическая.

Доказательство. Справедливость утверждения (1) следует из леммы 4. Докажем утверждение (2). Пусть $C = C_A(FFD(G))$. Так как фактормодуль A/C конечен, A имеет конечный ряд $\mathbf{R}G$ -подмодулей $0 \leq C \leq A$ такой, что фактор A/C конечен. Следовательно, факторгруппа $G/C_G(A/C)$ конечна. Из выбора C вытекает, что $C_G(C) \geq FFD(G)$. По лемме 2 факторгруппа $G/C_G(C)$ является полициклической.

Пусть $W = C_G(C) \cap C_G(A/C)$. Подгруппа W действует тривиально в каждом факторе ряда $0 \leq C \leq A$. Следовательно, W абелева. По теореме Ремака $G/W \hookrightarrow G/C_G(C) \times G/C_G(A/C)$. Отсюда вытекает, что факторгруппа G/W полициклическая. Пусть $U = W \cap FFD(G)$. По лемме 2 факторгруппа $G/FFD(G)$ является полициклической. Следовательно, факторгруппа G/U полициклическая. Кроме того, из включения $U \leq W$ следует, что подгруппа U абелева. По построению $U \leq FFD(G)$. Теорема доказана.

Рассмотрим теперь гипер(локально разрешимые) AFF-группы. Напомним, что группа G называется гипер(локально разрешимой), если G обладает возрастающим рядом нормальных подгрупп

$$\langle 1 \rangle = G_0 \leq G_1 \leq G_2 \leq \dots \leq G_\gamma \leq \dots \leq G_\delta = G \quad (2)$$

таким, что каждый фактор $G_{\gamma+1}/G_\gamma$, $\gamma < \delta$, локально разрешим [9, гл. 1].

Лемма 4. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль, G — гипер(локально разрешимая) AFF-группа, и центральный идеал группы G в модуле A конечен. Тогда группа G гиперабелева.

Доказательство. Для доказательства леммы достаточно показать, что каждый фактор $G_{\gamma+1}/G_\gamma$, $\gamma < \delta$, ряда (2) разрешим. С учетом леммы 1 получаем, что центральный идеал $G_{\gamma+1}/G_\gamma$ для каждого $\gamma < \delta$ конечен. По лемме 3 каждый фактор $G_{\gamma+1}/G_\gamma$ разрешим. Лемма доказана.

Теорема 4. Пусть A — $\mathbf{R}G$ -модуль, G — гипер(локально разрешимая) AFF-группа. Тогда группа G обладает рядом нормальных подгрупп

$$\langle 1 \rangle = G_0 \leq G_1 \leq G_2 \leq \dots \leq G_\gamma \leq \dots \leq G_\delta = G$$

таким, что каждый фактор $G_{\gamma+1}/G_\gamma$, $\gamma < \delta$, гиперабелев.

Доказательство. Так как группа G гипер(локально разрешима), G обладает рядом (2). Каждый фактор $G_{\gamma+1}/G_\gamma$, $\gamma < \delta$, ряда (2) — локально разрешимая AFF-группа. По теореме 2 каждый фактор $G_{\gamma+1}/G_\gamma$, $\gamma < \delta$, гиперабелев. Отсюда следует, что ряд (2) рассматриваемой группы G удовлетворяет требованиям теоремы. Теорема доказана.

Следует отметить, что все результаты, полученные в работе, не зависят от структуры ассоциативного кольца \mathbf{R} .

1. Wehrfritz B. A. F. Finite-finitary groups of automorphisms // J. Algebra Appl. – 2002. – **1**, No 4. – P. 375–389.
2. Курдаченко Л. А. О группах с минимаксными классами сопряженных элементов // Бесконечные группы и примыкающие алгебраические структуры. – Киев, 1993. – С. 160–177.
3. Дашкова О. Ю. Локально разрешимые AFN-группы // Пробл. физики, математики и техники. – 2012. – № 3(12). – С. 58–64.
4. Dashkova O. Yu. On locally soluble AFN-groups // Algebra Discrete Math. – 2012. – **14**, No 1. – P. 37–48.
5. Дашкова О. Ю. О модульных аналогах антифинитарных линейных групп // Итоги науки. Юг России. Сер. Мат. форум. Т. 6. Группы и графы. – Владикавказ, 2012. – С. 18–24.
6. Kurdachenko L. A., Muñoz-Escolano J. M., Otal J. Antifinitary linear groups // Forum Math. – 2008. – **20**, No 1. – P. 27–44.
7. Каргаполов М. И., Мерзляков Ю. И. Основы теории групп. – Москва: Наука, 1975. – 240 с.

8. Курош А. Г. Теория групп. – Москва: Наука, 1967. – 648 с.
9. Robinson D. J. S. Finiteness conditions and generalized soluble groups. – Berlin: Springer, 1972. – Vol. 1, 2. – 464 p.

Днепропетровский национальный университет
им. Олеся Гончара

Поступило в редакцию 25.02.2013

О. Ю. Дашкова

Узагальнено розв'язні AFF-групи

Досліджено $\mathbf{R}G$ -модуль A такий, що \mathbf{R} – асоціативне кільце, $C_G(A) = 1$, та кожна власна підгрупа H групи G , для якої \mathbf{R} -модуль $A/C_A(H)$ є нескінченним, скінченно породженою. Група G , яка задовольняє ці умови, називається AFF-групою. Доведено, що локально розв'язна AFF-група є гіперабелевою. Описано структуру AFF-групи G у випадку, коли G є скінченно породженою розв'язною групою та \mathbf{R} -модуль $A/C_A(G)$ є нескінченним.

O. Yu. Dashkova

AFF-groups soluble in the extended sense

We study an $\mathbf{R}G$ -module A such that \mathbf{R} is an associative ring, $C_G(A) = 1$, and each proper subgroup H of G with infinite $A/C_A(H)$ is finitely generated. The group G under consideration is called an AFF-group. It is proved that a locally soluble AFF-group is hyper-Abelian. We describe the structure of an AFF-group G such that G is a finitely generated soluble group, and \mathbf{R} -module $A/C_A(G)$ is infinite.

В. В. Маринець, К. В. Маринець

Крайова задача Гурса–Дарбу для нелінійного рівняння гіперболічного типу*(Представлено академіком НАН України М. О. Перестюком)*

Наведено один із підходів дослідження крайових задач для нелінійних диференціальних рівнянь у частинних похідних гіперболічного типу на площині. За допомогою запропонованої модифікації двостороннього методу встановлено достатні умови існування, єдиності та знакосталості регулярного або іррегулярного розв'язку розглядуваної задачі.

У даній роботі узагальнюються одержані в [1, 2] результати і дається один підхід дослідження крайової задачі для нелінійного рівняння другого порядку гіперболічного типу на площині, коли область зміни незалежних змінних обмежена "вільними" кривими та характеристиками заданого диференціального рівняння [3].

Розглянемо в \mathbb{R}^2 область $D = D_1 \cup D_2 \cup D_3$, де

$$\begin{aligned} D_1 &= \{(x, y) \mid x \in (x_0, x_1], y \in (y_0, y_1]\}, \\ D_2 &= \{(x, y) \mid x \in [x_0, x_1], y \in (y_1, g_1(x))\}, \\ D_3 &= \{(x, y) \mid x \in (x_0, x_2], y \in (g_2(x), y_1]\}, \end{aligned}$$

де $x_0 < x_1 < x_2$, $y_0 < y_1 < y_2$, $y = g_i(x)$ ($x = k_i(y)$), $i = 1, 2$, — "вільні" криві, причому $g_1(x_{i-1}) = y_i$, $g_2(x_i) = y_{i-1}$, $g'_i(x) > 0$, $i = 1, 2$.

Дослідимо задачу: в просторі функцій $C^*(\bar{D}) := C^{(1,1)}(D) \cup C(\bar{D})$ знайти розв'язок крайової задачі

$$L_2 U(x, y) = f(x, y, U(x, y)) := f(x, y), \quad (1)$$

де L_2 — диференціальний оператор, породжений диференціальним виразом

$$l_2(U(x, y)) := U_{xy}(x, y) + a_1(x, y)U_x(x, y) + a_2(x, y)U_y(x, y),$$

$a_i(x, y) \in C(D)$, $i = 1, 2$, — задані функції, та крайовими умовами

$$\begin{aligned} U(x_0, y) &= \psi(y), & U(x, y_0) &= \phi(x), \\ (x, y) &\in \bar{D}_1, & \psi(y) &\in C^1[y_0, y_1], & \phi(x) &\in C^1[x_0, x_1], \\ U(x, g_i(x)) &= \omega_i(x), & x &\in [x_{i-1}, x_i], & \omega_i(x) &\in C^1[x_{i-1}, x_i], & i &= 1, 2, \end{aligned} \quad (2)$$

причому виконуються умови узгодженості

$$\psi(y_0) = \phi(x_0), \omega_1(x_0) = \psi(y_1), \omega_2(x_1) = \phi(x_1). \quad (3)$$

Очевидно, розв'язок крайової задачі (1) $U(x, y) = U_s(x, y)$, $(x, y) \in \overline{D_s}$, $s = 1, 2, 3$, де $U_1(x, y)$ — розв'язок рівняння

$$l_2 U(x, y) = f[U(x, y)], \quad (4)$$

при $(x, y) \in \overline{D_1}$, який задовольняє умови (2) і першу з умов (3) (задача Гурса), а $U_s(x, y)$, $(x, y) \in \overline{D_s}$, $s = 2, 3$, — розв'язки рівняння (4), які задовольняють відповідно умови

$$U_2(x, g_1(x)) = \omega_1(x), \quad U_2(x, y_1) = U_1(x, y_1), \quad x \in [x_0, x_1], \quad (5)$$

$$U_3(x, g_2(x)) = \omega_2(x), \quad U_3(x_1, y) = U_1(x_1, y), \quad y \in [y_0, y_1], \quad (6)$$

причому виконуються останні дві з умов узгодженості (3) (задачі Дарбу).

Надалі будемо вважати, що $a_1(x, y) \in C^{(0,1)}(D_1 \cup D_3)$, $a_2(x, y) \in C^{(0,1)}(D_1 \cup D_2)$, $f[U(x, y)] \in C(\overline{B})$, $f: \overline{B} \rightarrow \mathbb{R}$, $\overline{B} \in \mathbb{R}^3$.

Справедливою є така лема.

Лема 1. *Нехай крайова задача (1) при $(x, y) \in \overline{D}$ має розв'язок. Тоді розв'язок задачі (1) належатиме простору $C^*(\overline{D})$ (буде регулярним), якщо*

$$\rho_1 := \psi'(y_1) - k'_1(y_1) \left\{ \omega'_1(x_0) + a_2(x_0, y_1)\omega_1(x_0) - [a_2(x_0, y_0)\phi(x_0) + \phi'(x_0)] \times \right. \\ \left. \times \exp\left(\int_{y_1}^{y_0} a_1(x_0, \eta) d\eta\right) - \int_{y_0}^{y_1} F_1(x_0, \eta, \psi(\eta)) \exp\left(\int_{y_1}^{\eta} a_1(x_0, \tau) d\tau\right) d\eta \right\} = 0,$$

$$\rho_2 := \phi'(x_1) - \omega'_2(x_1) - g'_2(x_1) \left\{ a_1(x_1, y_0)\omega_2(x_1) - [a_1(x_0, y_0)\psi(y_0) + \psi'(y_0)] \times \right. \\ \left. \times \exp\left(\int_x^{x_0} a_2(\xi, y_0) d\xi\right) - \int_{x_0}^{x_1} F_2(\xi, y_0, \phi(\xi)) \exp\left(\int_{x_1}^{\xi} a_2(\tau, y_0) d\tau\right) d\xi \right\} = 0,$$

$$F_1(x, y, U(x, y)) := f[U(x, y)] + [a_{2y}(x, y) + a_1(x, y)a_2(x, y)]U(x, y),$$

$$F_2(x, y, U(x, y)) := f[U(x, y)] + [a_{1x}(x, y) + a_1(x, y)a_2(x, y)]U(x, y).$$

У супротивному випадку мають місце рівності

$$U_{1y}(x, y_1) - U_{2y}(x, y_1) = \rho_1 \exp\left(\int_x^{x_0} a_2(\xi, y_1) d\xi\right), \quad x \in [x_0, x_1],$$

$$U_{1x}(x_1, y) - U_{3x}(x_1, y) = \rho_2 \exp\left(\int_y^{y_0} a_1(x_1, \eta) d\eta\right), \quad y \in [y_0, y_1]$$

і $U(x, y) \in C^{(1,1)}(D) \cap C^{(1,0)}(\overline{D_1} \cup \overline{D_2}) \cap C^{(0,1)}(\overline{D_1} \cup \overline{D_3})$, $I = I_1 \cup I_2$, $I_1 = \{(x, y) \mid y = y_1, x \in [x_0, x_1]\}$, $I_2 = \{(x, y) \mid x = x_1, y \in [y_0, y_1]\}$ (розв'язок буде іррегулярним).

Позначимо

$$f[U(x, y)] := \begin{cases} F_1(x, y, U(x, y)), & (x, y) \in D_1 \cup D_2, \\ F_2(x, y, U(x, y)), & (x, y) \in D_3, \end{cases}$$

і припустимо, що $F[U(x, y)] \in C_1(\overline{B})$, тобто що функція $F[U(x, y)]$ задовольняє такі умови:

- 1) $F[U(x, y)] \in C(\overline{B})$;
- 2) в просторі функцій $C(\overline{B}_1)$, $\overline{B}_1 \subset \mathbb{R}^4$, $\text{Пр}_{x_0y} \overline{B}_1 = \overline{D}$ існує така функція $H(x, y, U(x, y), V(x, y)) := H[U(x, y); V(x, y)]$, що
 - а) $H[U(x, y); U(x, y)] \equiv F[U(x, y)]$,
 - б) для довільної з простору $C(\overline{D})$ пари функцій $U(x, y), V(x, y) \in \overline{B}_1$, які задовольняють умову $U(x, y) \geq V(x, y)$, $(x, y) \in \overline{D}$, в області \overline{B}_1 виконується нерівність

$$H[U(x, y); V(x, y)] - H[V(x, y); U(x, y)] \geq 0, \quad (x, y) \in \overline{D};$$

3) функція $H[U(x, y); V(x, y)]$ в області \overline{B}_1 задовольняє умову Ліпшица, тобто для всяких з простору $C(\overline{D})$ функцій $U_i(x, y), V_i(x, y) \in \overline{B}_1$, $i = 1, 2$, виконується умова

$$|H[U_1(x, y); V_1(x, y)] - H[U_2(x, y); V_2(x, y)]| \leq L(|W_1(x, y)| + |W_2(x, y)|),$$

$(x, y) \in D$, де L — стала Ліпшица, а $W_i(x, y) := U_i(x, y) - V_i(x, y)$, $i = 1, 2$.

Очевидно, якщо функція $f[U(x, y)] \in C(\overline{B})$ і має в області \overline{B} обмежену частинну похідну першого порядку по $U(x, y)$, то $f[U(x, y)] \in C_1(\overline{B})$.

Нехай $Z_{p,s}, V_{p,s} \in C(\overline{D}_s)$ належать області \overline{B}_1 , $s = 1, 2, 3$, $p \in \mathbb{N}$.

Введемо позначення:

$$W_{p,s} := Z_{p,s} - V_{p,s}, \quad (x, y) \in \overline{D}_s, \quad s = 1, 2, 3,$$

$$f_s^p(x, y) := H[Z_{p,s}(x, y); V_{p,s}(x, y)], \quad f_{p,s}(x, y) := H[V_{p,s}(x, y), Z_{p,s}(x, y)],$$

$$\alpha_{p,s}^*(x, y) := Z_{p,s}(x, y) - \Omega_s(x, y) - \delta_s T_{1,s} f_1^p(\xi, \eta) - T_s f_s^p(\xi, \eta),$$

$$\beta_{p,s}^*(x, y) := V_{p,s}(x, y) - \Omega_s(x, y) - \delta_s T_{1,s} f_{p,1}(\xi, \eta) - T_s f_{p,s}(\xi, \eta), \quad s = 1, 2, 3,$$

$$\Omega_1(x, y) := \psi(y) \exp\left(\int_x^{x_0} a_2(\xi, y) d\xi\right) + \int_{x_0}^x K_1(x, y; \xi, y_0)[\phi'(\xi) + a_2(\xi, y_0)\phi(\xi)] d\xi,$$

$$\Omega_2(x, y) := \omega_1(k_1(y)) \exp\left(\int_x^{k_1(y)} a_2(\xi, y) d\xi\right) + \int_{k_1(y)}^x K_1(x, y; \xi, y_0)[\phi'(\xi) + a_2(\xi, y_0)\phi(\xi)] d\xi,$$

$$\Omega_3(x, y) := \omega_2(x) \exp\left(\int_y^{g_2(x)} a_1(x, \eta) d\eta\right) + \int_{g_2(x)}^y K_2(x, y; x_0, \eta)[\psi'(\eta) + a_1(x_0, \eta)\psi(\eta)] d\eta,$$

$$K_1(x, y; \xi, \eta) := \exp\left(\int_x^\xi a_2(\tau, y) d\tau + \int_y^\eta a_1(\xi, \tau) d\tau\right),$$

$$K_2(x, y; \xi, \eta) := \exp\left(\int_x^\xi a_2(\tau, \eta) d\tau + \int_y^\eta a_1(x, \tau) d\tau\right), \quad \delta_s = \begin{cases} 0, & s = 1, \\ 1, & s = 2, 3, \end{cases}$$

$$T_1 F[U_1(\xi, \eta)] := \int_{x_0}^x \int_{y_0}^y K_1(x, y; \xi, \eta) F[U_1(\xi, \eta)] d\eta d\xi, \quad (x, y) \in \overline{D_1},$$

$$T_2 F[U_2(\xi, \eta)] := \int_{k_1(y)}^x \int_{y_1}^y K_1(x, y; \xi, \eta) F[U_2(\xi, \eta)] d\eta d\xi, \quad (x, y) \in \overline{D_2},$$

$$T_3 F[U_3(\xi, \eta)] := \int_{g_2(x)}^y \int_{x_1}^x K_2(x, y; \xi, \eta) F[U_3(\xi, \eta)] d\xi d\eta, \quad (x, y) \in \overline{D_3},$$

$$T_{1,2} F[U_1(\xi, \eta)] := \int_{k_1(y)}^x \int_{y_0}^{y_1} K_1(x, y; \xi, \eta) F[U_1(\xi, \eta)] d\eta d\xi, \quad (x, y) \in \overline{D_2},$$

$$T_{1,3} F[U_1(\xi, \eta)] := \int_{g_2(x)}^y \int_{x_0}^{x_1} K_2(x, y; \xi, \eta) F[U_1(\xi, \eta)] d\xi d\eta, \quad (x, y) \in \overline{D_3},$$

$$\overline{Z_{p,s}}(x, y) := Z_{p,s}(x, y) - d_{p,s} W_{p,s}(x, y),$$

$$\overline{V_{p,s}}(x, y) := V_{p,s}(x, y) + q_{p,s}(x, y) W_{p,s}(x, y), \quad (x, y) \in \overline{D_s},$$

$$F_s^p(x, y) := H[\overline{Z_{p,s}}; \overline{V_{p,s}}], \quad F_{p,s}(x, y) := H[\overline{V_{p,s}}; \overline{Z_{p,s}}],$$

$d_{p,s}(x, y), q_{p,s}(x, y) \in C(\overline{D_s})$ — довільні функції, які задовольняють умови

$$0 \leq d_{p,s} \leq 0,5, \quad 0 \leq q_{p,s}(x, y) \leq 0,5, \quad (x, y) \in \overline{D_s} \quad (7)$$

для всіх $p \in \mathbb{N}$ і $s = 1, 2, 3$.

Побудуємо послідовності функцій $\{Z_{p,s}(x, y)\}$ та $\{V_{p,s}(x, y)\}$ згідно з формулами [4]

$$\begin{aligned} Z_{p+1,s}(x, y) &= \Omega_s(x, y) + \delta_s T_{1,s} F_1^p(\xi, \eta) + T_s F_s^p(\xi, \eta), \\ V_{p+1,s}(x, y) &= \Omega_s(x, y) + \delta_s T_{1,s} F_{p,1}(\xi, \eta) + T_s F_{p,s}(\xi, \eta), \end{aligned} \quad (x, y) \in \overline{D_s}, \quad (8)$$

де за нульове наближення $Z_{0,s}(x, y), V_{0,s} \in \overline{B_0}$ вибираємо довільні з простору $C(\overline{D_s})$ функції, які задовольняють відповідно умови (2), (5), (6), (3) та нерівності

$$W_{0,s}(x, y) \geq 0, \quad \alpha_{0,s}^*(x, y) \geq 0, \quad \beta_{0,s}^*(x, y) \leq 0, \quad (x, y) \in \overline{D_s}, \quad s = 1, 2, 3. \quad (9)$$

Надалі такі функції називатимемо функціями порівняння крайової задачі (1).

Теорема 1. *Нехай $F[U(x, y)] \in C_1(\overline{B})$, а в області $\overline{B_1}$ існують функції порівняння крайової задачі (1) $Z_{0,s}(x, y), V_{0,s}(x, y) \in C(\overline{D_s})$, $s = 1, 2, 3$.*

Тоді для функцій $Z_{p,s}(x, y)$, $V_{p,s}(x, y)$, які побудовані згідно із законом (8), де $d_{p,s}(x, y)$, $q_{p,s}(x, y) \in C(\overline{D_s})$, задовольняють умови (7) та нерівності

$$\begin{aligned} Z_{p,s}(x, y) - Z_{p+1,s}(x, y) &\geq d_{p,s}(x, y)W_{p,s}(x, y), \\ V_{p,s}(x, y) - V_{p+1,s}(x, y) &\leq -q_{p,s}W_{p,s}(x, y), \quad (x, y) \in \overline{D_s}, \quad p \in \mathbb{N}, \end{aligned} \quad (10)$$

в області $\overline{B_1}$ справедливі нерівності

$$V_{p,s}(x, y) \leq V_{p+1,s} \leq Z_{p+1,s}(x, y) \leq Z_{p+1,s}(x, y), \quad (x, y) \in \overline{D_s}, \quad s = 1, 2, 3, \quad p \in \mathbb{N}.$$

Лема 2. Нехай виконуються умови теореми 1.

Тоді множина функцій $d_{p,s}(x, y)$, $q_{p,s}(x, y) \in C(\overline{D_s})$, які задовольняють умови (7), (10), не порожня.

Позначимо:

$$\max_s \left[\sup_{\overline{D_s}} W_{0,s}(x, y) \right] \leq d, \quad \max_{p,s} \sup_{\overline{D_s}} (1 - d_{p,s}(x, y) - q_{p,s}(x, y)) \leq q,$$

$$\max_i \left[\sup_{\overline{D_1 \cup D_s}} K_i(x, y; \xi, \eta) \right] \leq 0,5K, \quad s = 2, 3, \quad i = 1, 2,$$

$$Q = \sup_{\overline{D}} (1, y - y_0 + x - x_0).$$

Теорема 2. Нехай $F[U(x, y)] \in C_1(\overline{B})$ і в області $\overline{B_1}$ існують функції порівняння задачі (1) $Z_{0,s}$, $V_{0,s}(x, y) \in C(\overline{D_s})$, $s = 1, 2, 3$.

Тоді послідовності функцій $\{Z_{p,s}(x, y)\}$, $\{V_{p,s}(x, y)\}$, побудовані згідно із законом (8), (7), (10):

а) збігаються рівномірно до єдиного в області $\overline{D_1}$ розв'язку задачі Гурса (4), (2) $U_1(x, y)$, в $\overline{D_s}$, $s = 2, 3$, — до розв'язку $U_s(x, y)$ відповідно до задач Дарбу (4), (5) та (4), (6);

б) мають місце оцінки

$$\max_s \left[\sup_{\overline{D_s}} W_{p,s}(x, y) \right] \leq (P!)^{-1} [KLQq(y - y_0 + x - x_0)]^p d;$$

в) в області $\overline{B_1}$ виконуються нерівності

$$V_{p,s}(x, y) \leq U_s(x, y) \leq Z_{p,s}(x, y), \quad (x, y) \in \overline{D_s}, \quad s = 1, 2, 3,$$

для всіх $p \in \mathbb{N}$;

г) збіжність ітераційного методу (8), (7), (10) не повільніша за збіжність двостороннього методу Пікара (коли $d_{p,s}(x, y) = q_{p,s}(x, y) \equiv 0$).

Наслідок 1. Нехай виконуються вимоги теореми 2. Тоді розв'язок крайової задачі (1) в області \overline{D} існує і він єдиний, причому, якщо $\rho_1 = \rho_2 = 0$, він буде регулярним, у супротивному випадку — іррегулярним.

Наслідок 2. Нехай $\phi(x) = \psi(y) = 0$, $(x, y \in \overline{D_1})$, $\omega_i(x) = 0$, $x \in [x_{i-1}, x_i]$, $i = 1, 2$, $F[U(x, y)] \in C_1(\overline{B})$, причому $F[U(x, y)] \equiv H[U(x, y); 0]$. Тоді якщо $F[0] \leq (\geq) 0$ в області \overline{B} , то розв'язок крайової задачі (1) задовольняє нерівність

$$U(x, y) \leq (\geq) 0, \quad (x, y) \in \overline{D}.$$

1. Маринець В. В., Питъовка О. Ю. Про одну крайову задачу для диференціально-функціональних рівнянь гіперболічного типу // Наук. вісн. Ужгород. нац. ун-ту. Сер. Математика і інформатика. – 2010. – Вип. 20. – С. 79–89.
2. Маринець В. В., Маринець Т. И., Добридень А. В. Про одну неklasичну задачу теорії рівнянь гіперболічного типу // Праці Міжнар. симп. ПОО-К. Ж ІК ім. В. М. Глушкова НАН України. – 2009. – 2. – С. 79–84.
3. Коллатц Л. Функциональный анализ и вычислительная математика. – Москва: Мир, 1969. – 448 с.
4. Маринець В. В. Деякі підходи до побудови наближеного розв'язку задачі Гурса для систем визначених квазілінійних диференціальних рівнянь з частинними прохідними з аргументом, що відхиляється // Укр. мат. журн. – 1995. – 47, № 3. – С. 348–364.

ДВНЗ “Ужгородський національний університет”

Надійшло до редакції 25.02.2013

В. В. Маринец, К. В. Маринец

Краевая задача Гурса–Дарбу для нелинейного уравнения гиперболического типа

Приведен один из подходов исследования краевых задач для нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных гиперболического типа на плоскости. С помощью предложенной модификации двустороннего метода установлены достаточные условия существования, единственности и знакопостоянства регулярного или иррегулярного решения рассматриваемой задачи.

V. V. Marynets, K. V. Marynets

The Goursat–Darboux boundary-value problem for a non-linear equation of the hyperbolic type

We give a possible approach to the study of the boundary-value problems for non-linear partial differential equations of the hyperbolic type on a plane. We establish the sufficient conditions of existence, uniqueness, and sign-constancy of a regular or irregular solution of the given problem with the help of the proposed modification of the double-sided method.

Про розподіл локального часу однорідного дифузійного процесу

Знайдено ймовірнісний розподіл локального часу однорідного транзйентного дифузійного процесу. Для цього розглянуто диференціальне рівняння другого порядку, породжене генератором процесу, й аналітичними методами встановлено властивості його монотонних розв'язків як функцій параметра. Одночасно використано ймовірнісне зображення монотонних розв'язків цього рівняння. Поєднання методів теорії диференціальних рівнянь і теорії випадкових процесів дозволило знайти параметр експоненційного розподілу локального часу.

Розглянемо сім'ю однорідних одновимірних дифузійних процесів $\{X_t^x, t \geq 0, x \in \mathbb{R}\}$, заданих на стандартному ймовірнісному просторі з фільтрацією $\{\Omega, \mathcal{F}, \{\mathcal{F}_t\}_{t \geq 0}, P\}$ за допомогою стохастичного диференціального рівняння

$$dX_t^x = b(X_t^x)dt + a(X_t^x)dW_t, \quad t \geq 0, \quad (1)$$

$X_0^x = x \in \mathbb{R}$ — початкове значення, $\{W_t, t \geq 0\}$ — стандартний вінерівський процес. Розглядаючи ті об'єкти, для яких початкове значення розв'язку не відіграє ролі, відповідний процес позначатимемо X . Нехай коефіцієнти рівняння (1) задовольняють будь-які умови існування слабкого розв'язку, а також є неперервними за $x \in \mathbb{R}$, і $a(x) \neq 0, x \in \mathbb{R}$. Із сім'єю процесів $\{X_t^x, t \geq 0, x \in \mathbb{R}\}$ пов'яжемо такі об'єкти:

1. Для $f \in C^2(\mathbb{R})$ позначимо генератор дифузійного процесу X через

$$\mathcal{L}f(x) = \frac{a^2(x)}{2}f''(x) + b(x)f'(x).$$

2. Визначимо функції

$$\varphi(x_0, x) = \exp\left\{-2 \int_{x_0}^x \frac{b(u)}{a^2(u)} du\right\}, \quad \Phi(x_0, x) = \int_{x_0}^x \varphi(x_0, z) dz, \quad x_0, x \in \mathbb{R} \cup \{-\infty, +\infty\}.$$

Зауважимо, що при кожному фіксованому $x_0 \in \mathbb{R}$ функція $\Phi(x_0, \cdot)$ є розв'язком однорідного диференціального рівняння другого порядку $\mathcal{L}\Phi(x_0, \cdot) = 0$.

3. Для $x, y \in \mathbb{R}$ нехай $\tau_y^x = \inf\{t \geq 0, X_t^x = y\}$ — момент першого попадання в точку y , а для $x \in (a, b)$ $\tau_{a,b}^x = \inf\{t \geq 0, X_t^x \notin (a, b)\} = \tau_a^x \wedge \tau_b^x$ — момент виходу з інтервалу (a, b) . (Вважатимемо, що $\inf \emptyset = +\infty$.)

4. Визначимо нормований коефіцієнтом дифузії a локальний час перебування процесу X^x в точці $y \in \mathbb{R}$ на відрізку $[0, t]$ (множник $a^2(y)$ включено згідно із загальним визначенням Мейєра–Танаки локальних часів семімартигалів [1]):

$$L_t^x(y) = a^2(y) \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \frac{1}{2\varepsilon} \int_0^t \mathbb{I}\{|X_s^x - y| \leq \varepsilon\} ds,$$

де границя майже напевно існує і визначає неперервний неспадний випадковий процес $\{L_t^x(y), t \geq 0\}$ для всіх $x, y \in \mathbb{R}$. Локальний час перебування на всьому проміжку $[0, +\infty)$ позначимо $L_\infty^x(y)$.

Метою роботи є визначення ймовірнісного розподілу локального часу L_∞^x . Зазначимо, що дане питання розглядалося в роботах [1, 2], проте параметри розподілу в них не було визначено явно, а лише як границю певних функціоналів від розв'язків диференціальних рівнянь, див. формулу (4).

Згідно з [3, 4], у випадку, коли $\Phi(x, +\infty) = -\Phi(x, -\infty) = +\infty$ для деякого $x \in \mathbb{R}$ (а тоді ці рівності мають місце для всіх $x \in \mathbb{R}$), дифузійний процес X є рекурентним, тобто $P\{\overline{\lim}_{t \rightarrow +\infty} X_t^x = +\infty, \underline{\lim}_{t \rightarrow +\infty} X_t^x = -\infty\} = 1$, і локальний час $L_\infty^x(y) = +\infty$ для всіх $x, y \in \mathbb{R}$ м.н. Поведінка процесу, оберненого до процесу локального часу, вивчалася в рекурентному випадку в роботах [1, 5, 6].

Тому розглядаємо лише випадок транзієнтного процесу X , коли хоча б один з інтегралів $\Phi(x_0, +\infty)$, або $\Phi(-\infty, x_0)$ є скінченним (поведінку траєкторій X у цьому випадку описано в [3, теорема 1, с. 119] та [7, теорема 3.1, с. 351]).

Далі, зауважимо, що достатньо розглянути випадок $x = y$. Справді, внаслідок строгої марковської властивості процесу X , для довільного $l \geq 0$

$$P(L_\infty^x(y) > l) = P(L_\infty^y(y) > l)P(\tau_y^x < +\infty).$$

Ймовірність $P(\tau_y^x < +\infty) = 1 - P(\tau_y^x = +\infty)$ можна визначити, користуючись відомою формулою (див. [8, с. 500]): для $x \in (a, b)$

$$P(X_{\tau_{a,b}^x}^x = b) = \frac{\Phi(a, x)}{\Phi(a, b)}.$$

Тоді шукане значення ймовірності залежить від співвідношення між x та y та від значення інтегралів $\Phi(x, +\infty)$ та $\Phi(x, -\infty)$. А саме якщо $x > y$, то

$$P(\tau_y^x = +\infty) = \lim_{a \rightarrow +\infty} P(X_{\tau_{y,a}^x}^x = a) = \lim_{a \rightarrow +\infty} \frac{\Phi(y, x)}{\Phi(y, a)},$$

тому при $x > y$

$$P(\tau_y^x = +\infty) = \begin{cases} \frac{\Phi(y, x)}{\Phi(y, +\infty)}, & \Phi(x, +\infty) < +\infty, \\ 0, & \Phi(x, +\infty) = +\infty. \end{cases} \quad (2)$$

При $x < y$

$$\begin{aligned} P(\tau_y^x = +\infty) &= \lim_{a \rightarrow -\infty} (1 - P(X_{\tau_{a,y}^x}^x = y)) = \lim_{a \rightarrow -\infty} \frac{\Phi(a, y) - \Phi(a, x)}{\Phi(a, y)} = \\ &= \lim_{a \rightarrow -\infty} \frac{\phi(a, x)\Phi(x, y)}{-\phi(a, y)\Phi(y, a)} = \lim_{a \rightarrow -\infty} \frac{-\phi(a, x)\phi(x, y)\Phi(y, x)}{-\phi(a, y)\Phi(y, a)} = \lim_{a \rightarrow -\infty} \frac{\Phi(y, x)}{\Phi(y, a)}, \end{aligned}$$

тому

$$P(\tau_y^x = +\infty) = \begin{cases} \frac{\Phi(y, x)}{\Phi(y, -\infty)}, & -\Phi(x, -\infty) < +\infty, \\ 0, & -\Phi(x, -\infty) = +\infty. \end{cases} \quad (3)$$

Отже, справді достатньо знати розподіли величин $L_\infty^x(x)$. Для визначення останніх використовуємо такі факти.

1. Згідно з [1, теорема 1], $P(L_\infty^x(x) > l) = \exp(-l\psi_x(0))$, де

$$\psi_x(0) = \psi^{x,+}(0) + \psi^{x,-}(0), \quad \psi^{x,\pm}(0) = \pm \frac{1}{2} \lim_{\lambda \downarrow 0} \frac{y'_{\lambda,\pm}(x)}{y_{\lambda,\pm}(x)}, \quad (4)$$

функції $y_{\lambda,+}$ та $y_{\lambda,-}$ є відповідно зростаючим та спадним розв'язком рівняння ($\lambda > 0$, фіксоване)

$$\mathcal{L}y = \lambda y. \quad (5)$$

2. Згідно з [4], функції $y_{\lambda,+}$ та $y_{\lambda,-}$ мають імовірнісні зображення

$$y_{\lambda,+}(x) = \begin{cases} Ee^{-\lambda\tau_0^x}, & x < 0, \\ (Ee^{-\lambda\tau_x^0})^{-1}, & x \geq 0, \end{cases} \quad (6)$$

$$y_{\lambda,-}(x) = \begin{cases} Ee^{-\lambda\tau_0^x}, & x \geq 0, \\ (Ee^{-\lambda\tau_x^0})^{-1}, & x < 0. \end{cases} \quad (7)$$

При цьому ми вважаємо, що $e^{-\lambda t} = 0$ при $t = +\infty$, $\lambda > 0$.

3. Будь-який розв'язок $y_\lambda(x)$ рівняння (5) допускає інтегральне зображення

$$y_\lambda(x) = C_1(\lambda) + C_2(\lambda)\Phi(x_0, x) + 2\lambda \int_{x_0}^x \frac{\Phi(s, x)}{a^2(s)} y_\lambda(s) ds, \quad (8)$$

$$y'_\lambda(x) = C_2(\lambda)\varphi(x_0, x) + 2\lambda \int_{x_0}^x \frac{\varphi(s, x)}{a^2(s)} y_\lambda(s) ds. \quad (9)$$

Теорема 1. *Має місце формула*

$$\psi_x(0) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Phi(x, +\infty)} - \frac{1}{\Phi(x, -\infty)} \right), \quad (10)$$

де $\frac{1}{\infty} := 0$.

Доведення. Нам треба знайти границі в рівностях (4). З цією метою спочатку звернемося до зображення (8), в яке підставимо $y_{\lambda,+}(x)$ і покладемо $x_0 = 0$. Оскільки з (6) випливає, що $y_{\lambda,+}(0) = 1$, то з (8) та (9) —

$$y_{\lambda,+}(x) = 1 + c_2(\lambda)\Phi(0, x) + 2\lambda \int_0^x \frac{\Phi(s, x)}{a^2(s)} y_{\lambda,+}(s) ds \quad (11)$$

та

$$y'_{\lambda,+}(x) = c_2(\lambda)\varphi(0, x) + 2\lambda \int_0^x \frac{\varphi(s, x)}{a^2(s)} y_{\lambda,+}(s) ds. \quad (12)$$

Підставимо в (12) $x = 0$. Оскільки $\phi(0, 0) = 1$, то $y'_{\lambda,+}(0) = c_2(\lambda)$, отже, (11) і (12) перетворюються на

$$y_{\lambda,+}(x) = 1 + y'_{\lambda,+}(0)\Phi(0, x) + 2\lambda \int_0^x \frac{\Phi(s, x)}{a^2(s)} y_{\lambda,+}(s) ds \quad (13)$$

та

$$y'_{\lambda,+}(x) = y'_{\lambda,+}(0)\varphi(0, x) + 2\lambda \int_0^x \frac{\varphi(s, x)}{a^2(s)} y_{\lambda,+}(s) ds. \quad (14)$$

Таким чином, треба перейти до границі при $\lambda \rightarrow 0$ в (13) та (14) при фіксованому $x \in \mathbb{R}$. Спочатку перейдемо до границі в інтегралах. Нехай $x > 0$ фіксоване. Тоді обидві підінтегральні функції додатні, підінтегральні функції $\Phi(s, x)/a^2(s)$ та $\varphi(s, x)/a^2(s)$ обмежені. Оскільки $\lambda \downarrow 0$, то можна вважати, що $\lambda \in (0, 1]$. При $x > 0$ з (6) видно, що $y_{\lambda,+}(x)$ зростає за λ , значить, $0 \leq y_{\lambda,+}(s) \leq (E_0 e^{-\tau_s^0})^{-1}$, і ця функція обмежена при $s \in [0, x]$. Отже,

$$\lim_{\lambda \downarrow 0} \lambda \int_0^x \frac{\Phi(s, x)}{a^2(s)} y_{\lambda,+}(s) ds = \lim_{\lambda \downarrow 0} \lambda \int_0^x \frac{\varphi(s, x)}{a^2(s)} y_{\lambda,+}(s) ds = 0.$$

Той самий висновок можна зробити і при $x < 0$, якщо поміняти знак при $\Phi(s, x)$ і зазначити, що $0 \leq y_{\lambda,+}(s) \leq 1$ при $s < 0$. Аналогічно розглядаються границі відповідних інтегралів для спадного розв'язку $y_{\lambda,-}(x)$, і вони також дорівнюють нулю. Тепер знайдемо $\lim_{\lambda \downarrow 0} y'_{\lambda,+}(0)$.

Для цього спочатку зауважимо, що з вигляду зображень (6), (7) випливає, що при кожному $x \in \mathbb{R}$ $y_{\lambda,+}(x)$ і $y_{\lambda,-}(x)$ є неперервними функціями λ . Тому в (13) ліва частина й інтеграл в правій частині неперервні за λ . Отже, і $y'_{\lambda,+}(0)$, $(y_{\lambda,-})'(0)$ неперервні за λ . Тому границі $\lim_{\lambda \downarrow 0} y'_{\lambda,\pm}(0)$ дорівнюють значенням відповідних похідних у нулі:

$$\lim_{\lambda \downarrow 0} y'_{\lambda,\pm}(0) = \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{y_{\lambda,\pm}(x) - 1}{x} \Big|_{\lambda=0} \right).$$

Тепер, при $\lambda > 0$ мають місце рівності $E(e^{-\lambda\tau_0^x} - 1) = -P\{\tau_0^x = +\infty\} + E(e^{-\lambda\tau_0^x} - 1)\mathbb{I}\{\tau_0^x < +\infty\}$, отже, $E(e^{-\lambda\tau_0^x} - 1)|_{\lambda=0} = -P\{\tau_0^x = +\infty\}$. Значить,

$$\lim_{\lambda \downarrow 0} y'_{\lambda,+}(0) = -\lim_{x \uparrow 0} \frac{P\{\tau_0^x = +\infty\}}{x},$$

$$\lim_{\lambda \downarrow 0} y'_{\lambda,-}(0) = -\lim_{x \downarrow 0} \frac{P\{\tau_0^x = +\infty\}}{x}.$$

Згідно з формулами (2), (3) маємо

$$P(\tau_0^x = +\infty) = \begin{cases} \frac{\Phi(0, x)}{\Phi(0, -\infty)}, & -\Phi(0, -\infty) < +\infty, \\ 0, & -\Phi(0, -\infty) = +\infty \end{cases}$$

при $x < 0$ та

$$P(\tau_0^x = +\infty) = \begin{cases} \frac{\Phi(0, x)}{\Phi(0, +\infty)}, & \Phi(0, +\infty) < +\infty, \\ 0, & \Phi(0, +\infty) = +\infty \end{cases}$$

при $x > 0$. Зауважимо, що

$$\frac{\Phi(0, x)}{x} = \frac{\Phi(0, x) - \Phi(0, 0)}{x - 0} \rightarrow \Phi'_x(0, x)|_{x=0} = \varphi(0, 0) = 1, \quad x \rightarrow 0.$$

Таким чином,

$$\lim_{\lambda \downarrow 0} y'_{\lambda,+}(0) = -\frac{1}{\Phi(0, -\infty)}, \quad \lim_{\lambda \downarrow 0} y'_{\lambda,-}(0) = -\frac{1}{\Phi(0, +\infty)}.$$

Підставимо ці границі в (13) та (14) і знайдемо, використовуючи властивості функцій Φ та φ , що

$$\lim_{\lambda \downarrow 0} y_{\lambda,+}(x) = \begin{cases} \frac{\phi(0, x)\Phi(x, -\infty)}{\Phi(0, -\infty)}, & -\Phi(0, -\infty) < +\infty, \\ 1, & -\Phi(0, -\infty) = +\infty; \end{cases}$$

$$\lim_{\lambda \downarrow 0} y_{\lambda,-}(x) = \begin{cases} \frac{\phi(0, x)\Phi(x, +\infty)}{\Phi(0, +\infty)}, & \Phi(0, +\infty) < +\infty, \\ 1, & \Phi(0, +\infty) = +\infty; \end{cases}$$

$$\lim_{\lambda \downarrow 0} y'_{\lambda,+}(x) = -\frac{\phi(0, x)}{\Phi(0, -\infty)}, \quad \lim_{\lambda \downarrow 0} y'_{\lambda,-}(x) = -\frac{\phi(0, x)}{\Phi(0, +\infty)}.$$

Доведення теореми завершується застосуванням формули (4).

Наслідок 1. 1. Якщо має місце будь-який з випадків: $x = y$; $x < y$ та $-\Phi(0, -\infty) = +\infty$; $x > y$ та $\Phi(0, +\infty) = +\infty$, то локальний час $L_\infty^x(y)$ має експоненційний розподіл з параметром $\psi_y(0)$, що задається формулою (10).

2. Якщо $x < y$ та $-\Phi(0, -\infty) < +\infty$, то локальний час $L_\infty^x(y)$ розподілений як $\kappa\xi$, де ξ має експоненційний розподіл з параметром $\psi_y(0)$, κ – незалежна від ξ бернулійська випадкова величина з

$$P(\kappa = 0) = 1 - P(\kappa = 1) = \frac{\Phi(y, x)}{\Phi(y, -\infty)}.$$

3. Якщо $x > y$ та $\Phi(0, +\infty) < +\infty$, то локальний час $L_\infty^x(y)$ розподілений як $\kappa\xi$, де ξ має експоненційний розподіл з параметром $\psi_y(0)$, κ – незалежна від ξ бернулійська випадкова величина з

$$P(\kappa = 0) = 1 - P(\kappa = 1) = \frac{\Phi(y, x)}{\Phi(y, +\infty)}.$$

Приклад 1. Нехай $a(x) \equiv a \neq 0$ та $b(x) \equiv b \in$ сталими. Тоді $\varphi(x, y) = e^{-2b(y-x)/a^2}$, $\Phi(x, y) = \frac{a^2}{2b}(1 - e^{-2b(y-x)/a^2})$ при $b \neq 0$ та $\Phi(x, y) = y - x$ при $b = 0$. Тоді процес є транзієнтним тоді й тільки

тоді, коли $b \neq 0$, причому при $b > 0$ $-\Phi(0, -\infty) = +\infty$, $\Phi(0, +\infty) < +\infty$; при $b < 0$ $-\Phi(0, -\infty) < +\infty$, $\Phi(0, +\infty) = +\infty$. Ці випадки є симетричними, тому розглянемо лише випадок $b > 0$.

Рівняння (5) є лінійним рівнянням зі сталими коефіцієнтами

$$\frac{a^2}{2}y''(x) + by'(x) = \lambda y(x),$$

загальний розв'язок якого

$$y(x) = C_1 \exp\left\{\frac{-b + \sqrt{b^2 + 2a^2\lambda}}{a^2}x\right\} + C_2 \exp\left\{\frac{-b - \sqrt{b^2 + 2a^2\lambda}}{a^2}x\right\}.$$

Зростаючим та спадним розв'язком є відповідно

$$y_{\lambda,+}(x) = \exp\left\{\frac{-b + \sqrt{b^2 + 2a^2\lambda}}{a^2}x\right\}, \quad y_{\lambda,-}(x) = \exp\left\{\frac{-b - \sqrt{b^2 + 2a^2\lambda}}{a^2}x\right\}.$$

Тоді

$$\frac{y'_{\lambda,+}(x)}{y_{\lambda,+}(x)} = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 2a^2\lambda}}{a^2} \rightarrow 0, \quad \lambda \downarrow 0;$$

$$\frac{y'_{\lambda,-}(x)}{y_{\lambda,-}(x)} = \frac{-b - \sqrt{b^2 + 2a^2\lambda}}{a^2} \rightarrow -\frac{2b}{a^2}, \quad \lambda \downarrow 0.$$

Отже, $\psi_x(0) = b/a^2$, що збігається з результатом теореми 1, оскільки в даному випадку

$$\psi_x(0) = \frac{1}{2\Phi(x, +\infty)} = \frac{1}{2a^2/2b} = \frac{b}{a^2}.$$

Таким чином, при $x \leq y$ локальний час $L_\infty^x(y)$ має експоненційний розподіл з параметром b/a^2 , а при $x > y$ він розподілений як $\kappa\xi$, де ξ має експоненційний розподіл з параметром b/a^2 , κ — незалежна від ξ бернулівська випадкова величина з $P(\kappa = 1) = 1 - P(\kappa = 0) = e^{-2b(x-y)/a^2}$. Використовуючи властивості експоненційного розподілу, ці випадки можна об'єднати: $L_\infty^x(y) \stackrel{d}{=} (\xi - 2(x-y)_+)_+$, де $a_+ = a \vee 0$ — додатна частина a .

Приклад 2. Нехай $a(x) = \sqrt{x^2 + 1}$ та $b(x) = x$. Тоді $\varphi(x, y) = (x^2 + 1)/(y^2 + 1)$, $\Phi(x, y) = (1 + x^2)(\operatorname{arctg} y - \operatorname{arctg} x)$. Бачимо, що процес є транз'єнтним, причому $-\Phi(0, -\infty) = \Phi(0, \infty) = \pi/2 < \infty$.

Ми не будемо розв'язувати рівняння (5) й одразу перейдемо до визначення розподілу локального часу. За наслідком 1, локальний час $L_\infty^x(y)$ розподілений як $\kappa\xi$, де ξ має експоненційний розподіл з параметром

$$\psi_x(0) = \frac{1}{2\Phi(x, +\infty)} - \frac{1}{2\Phi(x, +\infty)} = \frac{1}{(1+x^2)(\pi - 2\operatorname{arctg} x)} - \frac{1}{(1+x^2)(\pi + 2\operatorname{arctg} x)} =$$

$$= \frac{4\operatorname{arctg} x}{(1+x^2)(\pi^2 - 4\operatorname{arctg}^2 x)},$$

κ — незалежна від ξ бернулівська випадкова величина з

$$P(\kappa = 1) = 1 - P(\kappa = 0) = \begin{cases} \frac{\pi - 2\operatorname{arctg} x}{\pi - 2\operatorname{arctg} y}, & x \geq y, \\ \frac{\pi + 2\operatorname{arctg} x}{\pi + 2\operatorname{arctg} y}, & x < y. \end{cases}$$

1. Pitman I., Yor M. Hitting, occupation and inverse local times of one-dimensional diffusions: martingale and excursion approaches // Bernoulli. – 2003. – **9**, No 1. – P. 1–24.
2. Comtet A., Tourigny Y. Excursions of diffusion processes and continued fractions // Ann. Inst. H. Poincaré Probab. Statist. – 2011. – **47**, No 3. – P. 850–874.
3. Гихман И. И., Скороход А. В. Стохастические дифференциальные уравнения. – Киев: Наук. думка, 1968. – 256 с.
4. Ито К., Маккин Г. Диффузионные процессы и их траектории. – Москва: Мир, 1965. – 395 с.
5. Salminen P., Vallois P., Yor M. On the excursion theory for linear diffusions // Jap. J. Math. – 2007. – **2**, No 1. – P. 97–127.
6. Salminen P., Vallois P. On subexponentiality of the Lévy measure of the diffusion inverse local time; with applications to penalizations // Electron. Commun. Probab. – 2009. – **14**. – P. 1963–1991.
7. Ватанабе С., Икэда Н. Стохастические дифференциальные уравнения и диффузионные процессы. – Москва: Мир, 1986. – 448 с.
8. Гихман И. И., Скороход А. В. Введение в теорию случайных процессов. – Москва: Наука, 1977. – 568 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 27.03.2013

Академик НАН України **Н. А. Перестюк, Ю. С. Мишура, Г. М. Шевченко**

О распределении локального времени однородного диффузионного процесса

Найдено вероятностное распределение локального времени однородного транзиентного диффузионного процесса. Для этого рассмотрено дифференциальное уравнение второго порядка, порожденное генератором процесса, и аналитическими методами установлены свойства его монотонных решений как функций параметра. Одновременно использовано вероятностное представление монотонных решений этого уравнения. Сочетание методов теории дифференциальных уравнений и теории случайных процессов позволило найти параметр экспоненциального распределения локального времени.

Academician of the NAS of Ukraine **M. O. Perestyuk, Yu. S. Mishura, G. M. Shevchenko**

On the distribution of a local time of a homogeneous diffusion process

The probabilistic distribution of the local time of a homogeneous transient diffusion process is found. To this end, a second order differential equation corresponding to the process generator is considered, and properties of its monotone solutions as functions of a parameter are established with the help of analytic tools. At the same time, a probabilistic representation of monotone solutions is used. Combining the techniques of differential equations theory and stochastic processes theory allowed us to identify the parameter of an exponential distribution of the local time.



УДК 519.21

Я. І. Єлейко, К. В. Косаревич

Одна неklasична модель кількісної конкуренції на ринку в умовах двосторонньої невизначеності

(Представлено академіком НАН України І. М. Коваленком)

Запропоновано модель конкурентної поведінки виробників з випадковими випусками при умові різномірного характеру впливу невизначеності. Введено поняття двосторонньої невизначеності. Виділено клас розподілів випадкового випуску одного виробника, який гарантує існування та єдиність ситуації рівноваги при двосторонній невизначеності в побудованій моделі.

Прийняття управлінських рішень супроводжується відсутністю точної, достовірної інформації, що створює ситуацію невизначеності [1]. Зокрема, дослідженню конкурентної поведінки виробників на ринку та пошуку ситуацій рівноваги при повній або частковій інформаційній невизначеності присвячено чимало фундаментальних робіт [2, 3]. Проте випадковий характер обставин, які обумовлюють невизначеність ситуації і призводять при кількісній конкуренції до випадкових випусків, необов'язково є однорідним для різних виробників. Саме тому при дослідженні вибору гравцями їх стратегій важливим є врахування власне характеру невизначеності. В зв'язку з цим у даній роботі розглядається неklasична модель конкуренції виробників з призначенням випадкових випусків за умови різномірної природи невизначеності.

Галузь економіки формують n фірм-виробників однорідної продукції з об'ємами випусків q_i , $i = 1, \dots, n$. Галузевий попит на товар задається однозначною функцією попиту $D: \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$. Рішення про обсяг випуску приймається до того, як стане відомою ринкова ціна. Нехай $q = (q_i, i \in I)$ — вектор випуску товару. Ціна на ринку встановлюється таким чином, щоб фактична пропозиція товару $\sum_{i \in I} q_i$ відповідала попиту на нього, тобто $p(q) = D^{-1}\left(\sum_{i \in I} q_i\right)$. Нехай існує обсяг випуску \bar{q} такий, що $p(q) = 0, \forall q \geq \bar{q}$, а функція $p(q)$ спадає, увігнута $\forall q \in (0, \bar{q}), p(q) > 0, p'(q) < 0, p''(q) < 0, \forall q \geq 0$.

“Сильна” невизначеність. Нехай випуск q_1 фірми 1 є випадковою величиною з деяким абсолютно неперервним розподілом на $[\gamma_0, \gamma]$, де $[\gamma_0, \gamma]$ — відрізок з нефіксованою верхньою межею, $\gamma_0 = \text{const}$, γ набуває значень з множини $[\gamma^{(1)}, \gamma^{(2)}]$, $\gamma^{(2)} > \gamma^{(1)} > \gamma_0$. Поведінка фірми 1 орієнтована на пошук стратегії E_{q_1} , яка максимізує сподіване значення

© Я. І. Єлейко, К. В. Косаревич, 2013

прибутку $\Pi_1(q) = q_1 D^{-1}\left(\sum_{i \in I} q_i\right) - cq_1$, де c — витрати на виготовлення одиниці продукції, $c = \text{const}$. При нефіксованому γ $E q_1: [\gamma^{(1)}, \gamma^{(2)}] \rightarrow S_1$, $S_1 \subseteq [\gamma_0, \gamma]$, тобто стратегія $E q_1$ фірми 1 є функцією, що набуває значень з деякої компактної множини, $E(\cdot)$ — оператор математичного сподівання. Таким чином, фірма 1 розв'язує задачу максимізації $E\Pi_1(Eq_1) = E\left(q_1 D^{-1}\left(\sum_{i \in I} q_i\right)\right) - E(cq_1)$ на множині S_1 всеможливих значень функції $E q_1(\gamma)$. Надалі будемо говорити, що фірма 1 приймає рішення в умовах “сильної” невизначеності.

“Слабка” невизначеність. Решта учасників ринку визначаються з цільовим обсягом продукції q_i^0 , $i = 2, \dots, n$, причому $c_i^1 q_i^0$ — витрати на закупівлю матеріалів або засобів для виготовлення запланованого обсягу. Однак протягом виробничого процесу під впливом випадкової природи середовища, в якому фірми приймають рішення, цільовий обсяг випуску q_i^0 кожного i -го учасника ринку корегується деякими випадковими величинами η_i , $i = 2, \dots, n$, зі сталими середнім та дисперсією, $E\eta_i = \mu_i > 0$ та $D\eta_i = \sigma^2$, $i = 2, \dots, n$, відповідно. Таким чином, відбувається відхилення виробників $2, \dots, n$ від запланованого обсягу випуску q_i^0 до фактичного випадкового $q_i = \eta_i q_i^0$ з витратами $c_i^2 q_i$ на виготовлення останнього. Не зменшуючи загальності, вважатимемо, що фірми $2, \dots, n$ мають однакові закупівельні спроможності, тобто $c_i^1 = c_1$, $c_i^2 = c_2$, $i = 2, \dots, n$. Поведінка фірм $2, \dots, n$ визначається призначенням рівня цільового випуску $q_i^0 > 0$ такого, що максимізує сподіване значення прибутку $\Pi_i(q) = q_i D^{-1}\left(\sum_{i \in I} q_i\right) - c_1 q_i^0 - c_2 q_i$ на множині S_i , $i = 2, \dots, n$, можливих стратегій. Отже, метою виробників $2, \dots, n$ є максимізація функції $E\Pi_i(q) = E\left(q_i D^{-1}\left(\sum_{i \in I} q_i\right)\right) - E(c_1 q_i^0 + c_2 q_i)$ за $q_i^0 \in S_i$. Умови, в яких функціонують фірми $2, \dots, n$, називатимемо умовами “слабкої” невизначеності.

У запропонованій моделі випуски всіх виробників є випадковими, проте вплив невизначеності на прийняття рішень фірмами $2, \dots, n$ водночас добре описується випадковою величиною зі сталим середнім, а отже, поведінку фірм $2, \dots, n$ можна вважати менш невизначеною. Надалі досліджуватимемо двосторонню невизначеність, при якій фірма 1 знаходиться в умовах сильної невизначеності, а фірми $2, \dots, n$ — в умовах слабкої невизначеності.

Припущення 1. Фірми $1, \dots, n$ взаємодіють в умовах двосторонньої невизначеності.

Припущення 2. $\exists \tilde{q}_j^0 > 0 \forall q_j^0 > \tilde{q}_j^0 E\left[D^{-1}\left(q_1 + \sum_{j=2}^n \tilde{q}_j^0 \eta_j\right)\right] = 0$, $\forall q_1 \in [\gamma_0, \gamma]$, $\forall j = 2, \dots, n$.

Описану економічну ситуацію, що відображає конкурентну взаємодію виробників при двосторонній невизначеності, розглядатимемо як гру

$$G = (I, \{S_i\}_{i \in I}, \{E\Pi_i(q)\}, i \in I), \quad (1)$$

де $I = \{1, \dots, n\}$ — множина гравців (виробників товару); $S_1 \subseteq [\gamma_0, \gamma]$ — множина допустимих стратегій першого гравця (сподіваних випусків фірми 1); $S_j = [0, \tilde{q}_j^0]$ — множина допустимих стратегій гравця j , $j = 2, \dots, n$ (цільових обсягів випуску); $E\Pi_i(q)$ — значення сподіваного виграшу (сподіваного прибутку) гравця $i \in I$.

Фірма 1 максимізує сподіване значення свого прибутку при фіксованих рівнях випусків решти виробників, тобто розв'язує задачу

$$\max_{Eq_1 \in S_1} E\Pi_1(Eq_1, (q_{-1}^0)^*), \quad (2)$$

де q_{-1}^0 — стратегії фірм $2, \dots, n$.

В той самий час виробник i розв'язує задачу

$$\max_{q_i^0 \in S_i} E\Pi_i((Eq_1)^*, q_i^0, (q_{-i}^0)^*), \quad i = 2, \dots, n, \quad (3)$$

де через q_{-i}^0 позначатимемо рішення решти фірм, відмінних від першої та i -ї. Якщо $(q_i^0)^*$ є розв'язком даної задачі, то сподіваний обсяг випуску фірм $2, \dots, n$ дорівнює $(Eq_i)^* = (q_i^0)^* \mu_i$.

Означення. Рівновагою за Нешом в умовах двосторонньої невизначеності для гри (1) будемо називати набір $((Eq_1)^{NE}, (q_{-1}^0)^{NE})$ сподіваного випуску фірми 1 та цільових випусків фірм $2, \dots, n$ такий, що

$$E\Pi_1((Eq_1)^{NE}, (q_{-1}^0)^{NE}) \geq E\Pi_1(Eq_1, (q_{-1}^0)^{NE}), \quad \forall Eq_1 \in S_1; \quad (4)$$

$$E\Pi_i((Eq_1)^{NE}, (q_i^0)^{NE}, (q_{-i}^0)^{NE}) \geq E\Pi_i((Eq_1)^{NE}, q_i^0, (q_{-i}^0)^{NE}), \quad (5)$$

$$\forall q_i^0 \in S_i, \quad i = 2, \dots, n.$$

Припущення 3. Профіль стратегій $((Eq_1)^{NE}, (q_{-1}^0)^{NE})$ є внутрішньою точкою множини $S = \prod_{i \in I} S_i$.

Методи розв'язування задачі істотно залежать від виду функції оберненого попиту.

Припущення 4. Нехай функція оберненого попиту на продукт задається $p(q) = D^{-1}\left(\sum_{i \in I} q_i\right) = a - b \sum_{i \in I} q_i$, де p — додатна ціна продукту; $\sum_{i \in I} q_i$ — його обсяг, випущений (і проданий фірмами); $a > 0$ — потенціал ринку; $b > 0$ — показник еластичності попиту на ринку.

Таким чином, очікувані прибутки фірми 1 та фірм $2, \dots, n$ відповідно становлять

$$E\Pi_1 = E\left(\left(a - b\left(q_1 + \sum_{s=2}^n \eta_s q_s^0\right)\right)q_1 - cq_1\right),$$

$$E\Pi_i = E\left(\left(a - b\left(q_1 + \sum_{s=2}^n \eta_s q_s^0\right)\right)\eta_i q_i^0 - (c_1 + c_2 \eta_i)q_i^0\right), \quad i = 2, \dots, n.$$

Припущення 5. Випадкові величини q_i , $i = 1, \dots, n$, — попарно незалежні. Згідно з припущенням 5, відповідні сподівані прибутки набудуть вигляду

$$E\Pi_1 = (a - c)Eq_1 - bEq_1^2 - bEq_1 \sum_{s=2}^n q_s^0 E(\eta_s), \quad (6)$$

$$E\Pi_i = (a - c_2)q_i^0 E(\eta_i) - c_1 q_i^0 - bE(\eta_i q_i^0)^2 - bEq_1 E(\eta_i q_i^0) - bE(\eta_i q_i^0) \sum_{\substack{s=2 \\ s \neq i}}^n q_s^0 E(\eta_s), \quad (7)$$

$$i = 2, \dots, n.$$

Теорема. Нехай розподіл випадкового випуску q_1 фірми 1 на відрізку $[\gamma_0, \gamma]$ з нефіксованою верхньою межею такий, що $Eq_1^2: [\gamma^{(1)}, \gamma^{(2)}] \rightarrow S'_1$ належить класу квадратичних, двічі неперервно-диференційовних за змінною Eq_1 функцій. Тоді в межах припущень 1–5 для гри (2) існує єдина рівновага за Нешом в умовах двосторонньої невизначеності.

Дійсно, нехай $Eq_1^2 = k_1(Eq_1)^2 + k_2Eq_1 + k_3$, де $k_1 > 0$, k_2, k_3 — довільні константи. Тоді функція сподіваного прибутку фірми 1, визначена в (6), є увігнутою за всіма значеннями функції $Eq_1(\gamma)$, а отже, умовами оптимальності для задачі (2) є

$$\left. \frac{\partial(E\Pi_1(Eq_1, (q_{-1}^0)^*))}{\partial(Eq_1)} \right|_{Eq_1=(Eq_1)^*} = 0.$$

Водночас фірма i розв'язує задачу максимізації увігнутої функції свого сподіваного прибутку. Умови оптимальності для задачі (3) мають вигляд

$$\left. \frac{\partial(E\Pi_i((Eq_1)^*, q_i^0, (q_{-i}^0)^*))}{\partial(q_i^0)} \right|_{q_i^0=(q_i^0)^*} = 0.$$

Враховуючи (6), (7), отримуємо систему рівнянь

$$\begin{cases} a - c - b \frac{\partial(Eq_1^2)}{\partial(Eq_1)} \Big|_{Eq_1=(Eq_1)^*} - b \sum_{s=2}^n (q_s^0)^* E(\eta_s) = 0; \\ (a - c_2)E\eta_i - c_1 - 2b(q_i^0)^* E\eta_i - bEq_1 E\eta_i - bE\eta_i \sum_{\substack{s=2 \\ s \neq i}}^n (q_s^0)^* E(\eta_s) = 0, \quad i = 2, \dots, n. \end{cases} \quad (8)$$

Внаслідок того, що Eq_1^2 належить класу квадратичних функцій, система (8) матиме вигляд

$$\begin{cases} a - c - 2bk_1(Eq_1)^* + k_2 - b \sum_{s=2}^n (q_s^0)^* \mu_s = 0; \\ (a - c_2)\mu_i - c_1 - 2b\mu_i(q_i^0)^* - b\mu_i(Eq_1)^* - b\mu_i \sum_{\substack{s=2 \\ s \neq i}}^n (q_s^0)^* \mu_s = 0, \quad i = 2, \dots, n. \end{cases} \quad (9)$$

Система лінійних рівнянь (9) має єдиний розв'язок $((Eq_1)^*, (q_{-1}^0)^*)$, що для конкурентної гри (1) є рівновагою за Нешом в умовах двосторонньої невизначеності.

1. Ларичев О. И. Теория и методы принятия решений. — Москва: Логос, 2000. — 296 с.
2. Мулен Э. Теория игр с примерами из математической экономики. — Москва: Мир, 1985. — 200 с.
3. Фон Нейман Дж., Моргенштерн Э. Теория игр и экономическое поведение. — Москва: Наука, 1970. — 708 с.

Львівський національний університет
ім. Івана Франка

Надійшло до редакції 22.01.2013

Я. И. Елейко, Е. В. Косаревич

Одна неклассическая модель количественной конкуренции на рынке в условиях двусторонней неопределенности

Предложена модель конкурентного поведения производителей со случайными выпусками при условии разнородного характера влияния неопределенности. Введено понятие двусторонней неопределенности. Выделен класс распределений случайного выпуска одного производителя, который гарантирует существование и единственность ситуации равновесия при двусторонней неопределенности в построенной модели.

Ya. I. Yelejko, K. V. Kosarevych

One nonclassical model of quantitative competition on a market under two-sided uncertainty

A model of the competitive behavior of producers with random production quantities under conditions of the heterogeneous nature of the effect of uncertainty is proposed. The concept of two-sided uncertainty is introduced. The class of distributions of a random quantity of manufacturer's production, which guarantees the existence and uniqueness of equilibria under the two-sided uncertainty in the model, is separated.

І. В. Малик

Збіжність у схемі дифузійної апроксимації розв'язків диференціально-функціональних рівнянь нейтрального типу

(Представлено академіком НАН України В. С. Королюком)

Розглянуто достатні умови слабкої збіжності у $C([0, T])$ для випадкових процесів, що описуються диференціально-функціональними рівняннями з випадковими операторами. Одержано достатні умови слабкої збіжності для розв'язків даних рівнянь за умов, накладених на коефіцієнти вихідного рівняння.

Дослідженню збіжності випадкових процесів у схемі дифузійної апроксимації у різних просторах присвячено багато робіт, наприклад [1–4]. Це пов'язано з широким використанням дифузійних процесів як математичних моделей реальних явищ: моделювання ціни вартості акцій та облігацій [5], модель розвитку популяції [6] тощо. У роботі [4] розглянуто слабку збіжність випадкових процесів у просторі неперервних функцій $C([0, T])$ та у просторі Скорохода $D([0, T])$. Робота [2] присвячена збіжності напівмарковських випадкових еволюцій у схемі усереднення та дифузійної апроксимації. Дана робота присвячена збіжності у схемі дифузійної апроксимації для розв'язків диференціально-функціональних рівнянь нейтрального типу. Дані рівняння описують реальні явища, які “мають” пам'ять.

Отже, на ймовірнісному базисі $(\Omega, \mathcal{F}, \mathfrak{F}, P)$ [7], де $\mathfrak{F} := \{F_t, t \geq 0\}$ — потік σ -алгебр, задано сім'ю випадкових процесів $x^\varepsilon(t) := x(t, \varepsilon, \omega)$, $t \geq 0$, $\varepsilon \in (0, \varepsilon_0)$, де $x^\varepsilon(t)$ — сильні розв'язки лінійних диференціально-функціональних рівнянь (ДФР) в R^1 з випадковими операторами [8]

$$dD^\varepsilon x_t^\varepsilon = L^\varepsilon x_t^\varepsilon dt, \quad (1)$$

що задовольняють не випадкову початкову умову

$$x_0^\varepsilon = \varphi, \quad (2)$$

де для $\psi \in C([-h, \infty))$ визначено лінійні оператори:

$$D^\varepsilon \psi_t := \psi(t) - \int_{-h}^0 D(t, \varepsilon^{-1}s, \omega) \psi(t-s) ds, \quad L^\varepsilon \psi_t := \int_{-h}^0 L(t, \varepsilon^{-1}s, \omega) \psi(t-s) ds,$$

$\psi_t := \{\psi(t+s), s \in [-h, 0]\}$, $0 < h < \infty$. Тут $D, L: R_+ \times R^1 \times \Omega \rightarrow R^1$ — вимірні відображення за всіма своїми аргументами. Будемо припускати, що оператори D^ε та L^ε задовольняють глобальну умову Ліпшица м. н. з деякою константою $l < \infty$

$$|D^\varepsilon \psi^1 - D^\varepsilon \psi^2| + |L^\varepsilon \psi^1 - L^\varepsilon \psi^2| \leq l \|\psi^1 - \psi^2\|, \quad (3)$$

де $\|\psi\| := \sup_{s \in [-h, 0]} |\psi(s)|$ — рівномірна норма на $[-h, 0]$.

Для відображення D будемо також вимагати таку умову [9]:

$$\sup_{\varepsilon \in (0, \varepsilon_0), t \in R_+, \|\varphi\|=1} \int_{-h}^0 |D(t, \varepsilon^{-1}s, \omega)\varphi(s)| ds < 1, \quad (4)$$

яка є необхідною умовою існування розв'язку задачі (1), (2). При умовах (3) та (4) існує єдиний сильний розв'язок задачі (1), (2) [9].

Припустимо також, що при фіксованому $t \in R_+$ випадкові процеси D, L є стаціонарними за s , тоді

$$\overline{D}(t) := ED(t, s, \omega), \overline{L}(t) := EL(t, s, \omega).$$

Зауважимо, що при виконанні умов (3) та (4) існує єдиний розв'язок рівняння

$$d\overline{D}x_t^0 = \overline{L}x_t^0 dt \quad (5)$$

при початковій умові (2), де

$$\overline{D}\psi_t := \psi(t) - \int_{-h}^0 \overline{D}(t)\psi(t-s) ds, \quad \overline{L}\psi_t := \int_{-h}^0 \overline{L}(t)\psi(t-s) ds.$$

Введемо сім'ю випадкових процесів для $\varepsilon > 0$:

$$\xi^\varepsilon(t) := \varepsilon^{-1/2}(x^\varepsilon(t) - x^0(t)), \quad t \geq 0, \quad (6)$$

де $x^\varepsilon(t), t \geq 0$ — розв'язки задач (1), (2); $x^0(t), t \geq 0$ — розв'язок задачі (5), (2). Згідно з означенням випадкових процесів $x^\varepsilon(t), x^0(t), t \geq 0$, отримаємо

$$\begin{aligned} \xi^\varepsilon(t) &= \varepsilon^{-1/2} \int_{-h}^0 (D(t, \varepsilon^{-1}s, \omega)x^\varepsilon(t-s) - \overline{D}(t)x^0(t-s)) ds + \\ &+ \varepsilon^{-1/2} \int_0^t \int_{-h}^0 (L(s, \varepsilon^{-1}s_1, \omega)x^\varepsilon(s-s_1) - \overline{L}(s)x^0(s-s_1)) ds_1 ds = \\ &= \varepsilon^{-1/2} \int_{-h}^0 (D(t, \varepsilon^{-1}s, \omega)(x^0(t-s) + \varepsilon^{1/2}\xi^\varepsilon(t-s)) - \overline{D}(t)x^0(t-s)) ds + \\ &+ \varepsilon^{-1/2} \int_0^t \int_{-h}^0 (L(s, \varepsilon^{-1}s_1, \omega)(x^0(s-s_1) + \varepsilon^{1/2}\xi^\varepsilon(s-s_1)) - \overline{L}(s)x^0(s-s_1)) ds_1 ds = \\ &= \varepsilon^{-1/2} \int_{-h}^0 (D(t, \varepsilon^{-1}s, \omega) - \overline{D}(t))x^0(t-s) ds + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \varepsilon^{-1/2} \int_0^t \int_{-h}^0 (L(s, \varepsilon^{-1} s_1, \omega) - \bar{L}(s)) x^0(s - s_1) ds_1 ds + \\
& + \int_{-h}^0 D(t, \varepsilon^{-1} s, \omega) \xi^\varepsilon(t - s) ds + \int_0^t \int_{-h}^0 L(s, \varepsilon^{-1} s_1, \omega) \xi^\varepsilon(s + s_1) ds_1 ds. \tag{7}
\end{aligned}$$

Для $\varepsilon > 0$ позначимо сім'ю випадкових процесів $z^\varepsilon(t)$, $t > 0$, що задані співвідношеннями

$$\begin{aligned}
z^\varepsilon(t) := & \varepsilon^{-1/2} \int_{-h}^0 (D(t, \varepsilon^{-1} s, \omega) - \bar{D}(t)) x^0(t - s) ds + \\
& + \varepsilon^{-1/2} \int_0^t \int_{-h}^0 (L(s, \varepsilon^{-1} s_1, \omega) - \bar{L}(s)) x^0(s - s_1) ds_1 ds. \tag{8}
\end{aligned}$$

Згідно з співвідношенням (7) та означенням (8), отримаємо, що сім'я випадкових процесів $\xi^\varepsilon(t)$, $t \geq 0$, $\varepsilon > 0$ задовольняє ДФР

$$dD^\varepsilon \xi_t^\varepsilon = L^\varepsilon \xi_t^\varepsilon dt + dz^\varepsilon(t).$$

Введемо позначення

$$B_D(t_1, t_2, s) := E((D(t_1, v, \omega) - \bar{D}(t_1))(D(t_2, v + s, \omega) - \bar{D}(t_2))),$$

$$B_L(t_1, t_2, s) := E((L(t_1, v, \omega) - \bar{L}(t_1))(L(t_2, v + s, \omega) - \bar{L}(t_2))),$$

де $t_1, t_2 \in R_+$, $s, v \in R^1$.

Сформулюємо достатні умови слабкої збіжності [2–4] сім'ї випадкових процесів $\xi^\varepsilon(t)$ до деякого дифузійного процесу $\xi^0(t)$ при $\varepsilon \rightarrow 0$ в $C([0, T])$, $T < \infty$.

Теорема 1. *Нехай:*

- 1) $\varphi \in C([-h, 0])$ та виконується умова склеювання в точці 0: $\lim_{t \rightarrow 0+} x^\varepsilon(t) = \varphi(0)$;
- 2) $D(t, s, \omega)$, $L(t, s, \omega)$ – вимірні за всіма змінними, ергодичні стаціонарні процеси за s при фіксованих t і виконується умова Ліпшица (3) та умова (4); випадкові процеси $D(t_1, s, \omega)$, $L(t_2, s, \omega)$ – незалежні при фіксованих $t_1, t_2 \in R_+$;
- 3) функції $B_D(t_1, t_2, s)$ та $B_L(t_1, t_2, s)$ задовольняють співвідношення:

$$\sup_{t_1, t_2 \in R_+} \int_{-\infty}^{\infty} |B_D(t_1, t_2, s)| ds + \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |B_L(t_1, t_2, s)| ds dt_1 dt_2 < \infty;$$

4) $|L(t, s, \omega)|$, $E|L(t, s, \omega)|^2$ – рівномірно інтегровні за t ; $|D(t, s, \omega)|$ – рівномірно обмежена за t .

Тоді для $T < \infty$ має місце слабка збіжність сім'ї випадкових процесів ξ^ε до випадкового процесу ξ^0 в $C([0, T])$, де $\xi^0(t)$, $t \in [0, T]$ задовольняє ДФР рівняння

$$d\bar{D}\xi_t^0 = \bar{L}\xi_t^0 dt + dz^0(t), \tag{9}$$

причому $z^0(t)$ — гауссовий процес, для якого

$$Ez^0(t) = 0,$$

$$E(z^0(t_1)z^0(t_2)) = \int_{-h}^0 \int_{-\infty}^{\infty} B_D(t_1, t_2, v)x^0(t_1 + s)x^0(t_2 + s) dv ds + \\ + \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} \int_{-h}^0 \int_{-\infty}^{\infty} B_L(s_1, s_2, v)x^0(s_1 + s)x^0(s_2 + s) dv ds ds_1 ds_2. \quad (10)$$

Доведення теореми розіб'ємо на два етапи:

1) доведемо, що випадковий процес $z^\varepsilon(t)$, $t \in [0, T]$ є асимптотично гауссовим випадковим процесом при $\varepsilon \rightarrow 0$;

2) доведемо, що за ймовірністю $\sup_{t \in [0, T]} |\xi^\varepsilon(t) - \zeta^\varepsilon(t)| \rightarrow 0$, де $\zeta^\varepsilon(t)$ — частково усереднений випадковий процес, який задовольняє ДФР

$$d\bar{D}\zeta_t^\varepsilon = \bar{L}\zeta_t^\varepsilon dt + dz^\varepsilon(t). \quad (11)$$

Найперше зауважимо, що при умові 1 теореми 1 та (3) вірна оцінка

$$\sup_{t \in [-h, T]} |x^0(t)| < \infty.$$

Розглянемо $B_\varepsilon(t_1, t_2) := E(z^\varepsilon(t_1)z^\varepsilon(t_2))$, враховуючи умову 2 теореми:

$$B_\varepsilon(t_1, t_2) = \varepsilon^{-1} \int_{-h}^0 \int_{-h}^0 B_D(t_1, t_2, \varepsilon^{-1}(s_1 - s_2))x^0(t_1 + s_1)x^0(t_2 + s_2) ds_1 ds_2 + \\ + \varepsilon^{-1} \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} \int_{-h}^0 \int_{-h}^0 B_L(z_1, z_2, \varepsilon^{-1}(s_1 - s_2))x^0(z_1 + s_1)x^0(z_2 + s_2) ds_1 ds_2 dz_1 dz_2.$$

Зробивши заміну $u_1 = s_1$, $u_2 = \varepsilon^{-1}(s_1 - s_2)$ у двох інтегралах, отримаємо

$$B_\varepsilon(t_1, t_2) = \int_{-h}^0 \int_{\varepsilon^{-1}u_1}^{\varepsilon^{-1}(h+u_1)} B_D(t_1, t_2, u_2)x^0(t_1 + u_1)x^0(t_2 + u_1 - \varepsilon u_2) du_2 du_1 + \\ + \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} \int_{-h}^0 \int_{\varepsilon^{-1}u_1}^{\varepsilon^{-1}(h+u_1)} B_L(z_1, z_2, u_2)x^0(z_1 + u_1)x^0(z_2 + u_1 - \varepsilon u_2) du_2 du_1 dz_1 dz_2.$$

З умови 3 теореми та обмеженості розв'язку $x^0(t)$, $t \in [0, T]$ випливає, що $\exists B(t_1, t_2)$:

$$B(t_1, t_2) := \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} B_\varepsilon(t_1, t_2) = E(z^0(t_1)z^0(t_2)),$$

де z_0 — гауссовий процес з параметрами, визначеними в (10). Тоді, згідно з теоремою 2.1 [4],

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} z^\varepsilon \rightrightarrows z^0, \quad (12)$$

де через \rightrightarrows позначимо слабку збіжність у просторі неперервних функцій $C([0, T])$ (див. [2, 4]).

У літературі, наприклад [10], випадкові процеси $\zeta^\varepsilon(t)$, $\varepsilon > 0$, іноді називають частково усередненими процесами. З урахуванням умов 2, 4 теореми 1 та умови (3) для різниці $|\xi^\varepsilon(t) - \zeta^\varepsilon(t)|$, $t \in [0, T]$ вірна нерівність

$$|\xi^\varepsilon(t) - \zeta^\varepsilon(t)| \leq K \sup_{s \in [0, T]} |\xi^\varepsilon(s) - \zeta^\varepsilon(s)| + \Psi_\varepsilon(t, \omega),$$

де $K = K(l, T) < \infty$,

$$\Psi_\varepsilon(t, \omega) := \left| \int_{-h}^0 (D(t, \varepsilon^{-1}s, \omega) - \bar{D}(t)) \zeta^\varepsilon(t+s) ds + \int_{0-h}^t \int_{0-h}^0 (L(s, \varepsilon^{-1}s_1, \omega) - \bar{L}(s)) \zeta^\varepsilon(s+s_1) ds_1 ds \right|.$$

Для доведення того, що

$$\sup_{t \in [0, T]} |\xi^\varepsilon(t) - \zeta^\varepsilon(t)| \rightarrow 0 \quad (13)$$

за ймовірністю при $\varepsilon \rightarrow 0$, достатньо показати, що

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \Psi_\varepsilon(T, \omega) = 0.$$

Доведення аналогічного факту можна знайти в [11], де розглянуто збіжність за ймовірністю розв'язків задач (1), (2) у схемі усереднення при $\varepsilon \rightarrow 0$.

Згідно з (13), випадкові процеси ζ^ε та ξ^ε є асимптотично близькі за ймовірністю на $[0, T]$ при $\varepsilon \rightarrow 0$, тобто для $\forall \delta > 0$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} P \left\{ \sup_{s \in [0, T]} |\zeta^\varepsilon(s) - \xi^\varepsilon(s)| > \delta \right\} = 0$$

та має місце слабка збіжність (12) в $C([0, T])$.

Тоді, за теоремою 4.1 [4], отримуємо твердження теореми 1, тобто $\xi^\varepsilon \rightrightarrows \xi^0$ при $\varepsilon \rightarrow 0$ в $C([0, T])$, де граничний процес $\xi^0(t)$, $t \geq 0$, задовольняє граничне ДФР (9).

Теорема 1 доведена.

Автор висловлює щирі вдячності за увагу до даної роботи та цінні поради акад. НАН України В. С. Королюку.

1. Kolmanovskia V., Koroleva N., Maizenberg T. et al. Neutral stochastic differential delay equations with Markovian switching // Stochastic Analysis and Applications. – 2003. – 21, Iss. 4. – P. 819–847.

2. *Koroliuk V. S., Limnios N.* Stochastic systems in merging phase space. – Singapore: World Scientific, 2005. – 331 p.
3. *Pinsky M. A.* Lectures on random evolutions. – Singapore: World Scientific, 1991. – 135 p.
4. *Биллингсли П.* Сходимость вероятностных мер. – Москва: Наука, 1977. – 352 с.
5. *Мишура Ю. С., Шевченко Г. М.* Математика фінансів. – Київ: Вид.-поліграф. центр “Київський університет”, 2009. – 352 с.
6. *Петунин Ю. И.* Приложение теории случайных процессов в биологии и медицине. – Киев: Наук. думка, 1981. – 320 с.
7. *Жакод Ж., Ширяев А. Н.* Предельные теоремы для случайных процессов: В 2-х т. – Москва: Физматлит, 1994. – Т. 2. – 368 с.
8. *Коромок В. С., Царков Є. Ф., Ясинський В. К.* Ймовірність, статистика та випадкові процеси. Теорія та комп'ютерна практика. В 3-х т. – Чернівці: Золоті литаври, 2009. – Т. 3. – 798 с.
9. *Хейл Дж.* Теория функционально-дифференциальных уравнений. – Москва: Мир, 1984. – 421 с.
10. *Maо X.-R., Shaikhel L.* Delay-dependent stability criteria for stochastic differential delay equations with Markovian switching // *Stability and Control. Theory and Application.* – 2000. – **3**, No 2. – P. 88–102.
11. *Малик І. В.* Збіжність у схемі усереднення диференціально-функціональних рівнянь нейтрального типу // *Доп. НАН України.* – 2013. – № 9. – С. 51–56.

Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича

Надійшло до редакції 09.01.2013

И. В. Малик

Сходимость в схеме диффузионной аппроксимации решений дифференциально-функциональных уравнений нейтрального типа

Рассмотрены достаточные условия слабой сходимости в $C([0, T])$ для случайных процессов, описываемых дифференциально-функциональными уравнениями со случайными операторами. Получены достаточные условия слабой сходимости для решений данных уравнений в условиях, наложенных на коэффициенты исходного уравнения.

I. V. Malyk

Convergence in the diffusion approximation scheme for solutions of differential-functional equations of the neutral type

We consider sufficient conditions for the weak convergence in $C([0, T])$ for random processes described by functional differential equations with random operators. Sufficient conditions for the weak convergence of solutions of the equations under conditions imposed on the coefficients of the original equation are obtained.

В. В. Семенов

Моделювання впливу міжбюджетних трансфертів України на фінансування соціальної інфраструктури

(Представлено академіком НАН України І. В. Сергієнком)

Проведено аналіз впливу власних ресурсів регіонів та міжбюджетних трансфертів на обсяг і стабільність фінансування головних соціальних програм лінійної та логарифмічно-лінійної моделей залежності обсягу трансфертів від власних ресурсів регіонів та сформульовано низку гіпотез і пропозицій стосовно оптимізації системи міжбюджетних трансфертів. Досліджено перерозподільні властивості системи міжбюджетних трансфертів України щодо скорочення міжрегіональної нерівності доходів регіональних бюджетів на одну особу за період 1999–2011 років.

В Інституті кібернетики ім. В. М. Глушкова НАН України розвивається напрямок створення методичного та технологічного інструментарію розробки розподілених інформаційних технологій, які забезпечують комплексну автоматизацію діяльності державних територіально-розподілених організаційних структур. Однією із основних проблем на завершальній стадії ринкових перетворень є пошук шляхів фінансової стабілізації та гармонізації відносин між суб'єктами бюджетного процесу всіх рівнів, удосконалення фіскальної політики, забезпечення відповідності між делегованими повноваженнями та видатковими зобов'язаннями, середньо- та довгострокове прогнозування наповнення бюджетів усіх рівнів [1–3]. В умовах фіскального федералізму особливістю цих проблем є необхідність урахування факторів ризику та невизначеності, міжрегіональної податкової і видаткової конкуренції, моделювання наслідків різних схем узгодження центрального, регіональних та місцевих бюджетів, а також велика розмірність задач при проведенні модельних розрахунків.

Традиційна теорія фіскального федералізму заснована на аналізі розподілу функціональних повноважень між рівнями державного управління й фіскальних інструментів, необхідних для виконання делегованих повноважень. Основним висновком досліджень Аронсона, Боудвея, Бредфорда, Оутса [4–7] та ін. є той факт, що на рівні національного уряду повинні бути сконцентровані повноваження в галузі макроекономічного регулювання та перерозподілу доходів на користь малозабезпечених верств населення. Разом з тим, існує низка суспільних благ, щодо яких максимальний рівень суспільного добробуту може бути досягнутий лише при їхньому виробництві та забезпеченні на регіональному рівні (теорема про децентралізацію Оутса [8]).

Основну роль у забезпеченні ефективного функціонування суспільних фінансів відіграють фіскальні інструменти: 1) підтримка певного рівня вертикальної незбалансованості бюджетної системи (вертикального фіскального дисбалансу); 2) вертикальна та горизонтальна координація і гармонізація податкової та бюджетної політики між органами державного управління різних рівнів; 3) система міжбюджетних грантів (трансфертів). Дослідження перерозподільної здатності та прогресивності податково-трансферної системи України наведено в [2]. В даній роботі анонсовано результати дослідження впливу власних ресурсів

регіонів та міжбюджетних трансфертів на обсяги і стабільність фінансування освіти, охорони здоров'я та соціального захисту на основі дослідження лінійної і логарифмічно-лінійної моделей залежності обсягів трансферту від власних ресурсів регіонів, а також сформульовано ряд гіпотез і пропозицій щодо оптимізації системи міжбюджетних трансфертів.

Еластичність трансфертів за власними надходженнями регіонів (ВРП) оцінюється за допомогою рівняння

$$\ln\left(\frac{S_i}{\bar{S}}\right) = \alpha + \beta \ln\left(\frac{Y_i}{\bar{Y}}\right) + \varepsilon_i, \quad (1)$$

де S_i та Y_i — трансферт і власні надходження (ВРП) регіону i відповідно; \bar{S} та \bar{Y} — середні значення; ε_i — стохастична компонента. Тут і нижче всі дані в термінах на особу. Іншу корисну характеристику перерозподільної здатності отримуємо з такого рівняння:

$$\ln\left(\frac{Y_i + S_i}{\bar{Y} + \bar{S}}\right) = \alpha + \beta \ln\left(\frac{Y_i}{\bar{Y}}\right) + \varepsilon_i, \quad (2)$$

де $(1 - \beta)$ — оцінка перерозподільної здатності трансфертів; Y_i — власні надходження регіонів. При $\beta = 1$ відносний дохід регіонального бюджету перед трансфертом точно корелює із відносним регіональним бюджетом після одержання трансферту (міжбюджетний перерозподіл відсутній). Якщо $\beta = 0,8$, це означає, що після розподілу трансфертів 20% початкової нерівності у відносних доходах регіональних бюджетів видалено.

Прогресивність податково-трансфертної системи була перевірена за допомогою лінійної та логарифмічної моделей трансфертів.

Лінійна модель трансфертів має вигляд:

$$S_{ti} = \alpha_t + \beta_t Y_{ti} + \varepsilon_{ti}, \quad (3)$$

де S_{ti} — трансферт регіону i в рік t ; Y_{ti} — ВРП регіону i в рік t (для оцінки вирівнювання сукупних регіональних доходів) або податкові надходження регіонального бюджету регіону i в рік t (при дослідженні перерозподілу регіональних доходів за допомогою трансфертів). У лінійній моделі умова прогресивності трансферту еквівалентна $\alpha_t > 0$, при $\alpha_t = 0$ трансферт пропорційний, при $\alpha_t < 0$ — регресивний.

У логарифмічній моделі припускається нелінійна (з постійною еластичністю) залежність трансфертів від змінної, яка вирівнюється. Дослідження прогресивності в такій моделі полягає в перевірці гіпотези стосовно еластичності обсягу трансферту за податковими надходженнями до регіонального бюджету, ВРП, власними надходженнями до регіонального бюджету у даний рік. Таким чином, перевіряються гіпотези про коефіцієнт β_t у моделі вигляду $S_{ti} = A_t Y_{ti}^{\beta_t}$. Якщо $\beta_t < 1$ ($\beta_t > 1$), система трансфертів прогресивна (регресивна). Відповідне логарифмічно-лінійне рівняння має вигляд

$$\ln(S_{ti}) = \alpha_t + \beta_t \ln(Y_{ti}) + \varepsilon_{ti}, \quad (4)$$

де S_{ti} й Y_{ti} визначені вище. Еластичність трансфертів за власними надходженнями регіонів оцінена за допомогою рівняння (1). У всіх випадках (за винятком 1999 р.) модель адекватна за F -критерієм Фішера. Компонента перетину за 2005 рік статистично не відрізняється від нуля. Таким чином, збільшення власних ресурсів регіонів зменшує обсяг трансферту.

Перерозподільна здатність трансфертів оцінюється за допомогою рівняння (2), де Y_{ti} — власні надходження в бюджет регіону i в рік t . Відповідно до отриманих результатів, за

розглянутий період від 45 до 78% початкових відносних різниць у власних доходах регіонів погашалося в результаті розподілу трансфертів. Таким чином, система міжбюджетних відносин має потужний перерозподільний і вирівнювальний ефекти.

Лінійна модель трансфертів (3) оцінювалася для трьох пояснюючих змінних: ВРП, власних надходжень і податкових надходжень регіонів. У всіх випадках міжбюджетні трансферти є прогресивними (умова прогресивності трансферту еквівалентна $\alpha_t > 0$).

У випадку логарифмічної моделі (4) система міжбюджетних трансфертів України прогресивна (за винятком 1999 і 2001 рр. при ВРП як пояснюючої змінної). Умова прогресивності — $\beta_t < 1$.

При оцінюванні лінійної $T_{ti} = \alpha_t + \beta_t Y_{ti} + \varepsilon_{ti}$ і логарифмічної $\ln(T_{ti}) = \alpha_t + \beta_t \ln(Y_{ti}) + \varepsilon_{ti}$ моделей регіональних податкових надходжень, де T_{ti} — податкові надходження регіону i в рік t , пояснювальною змінною є ВРП. Для лінійної моделі регіональні податки прогресивні при $\alpha_t < 0$, пропорційні при $\alpha_t = 0$ та регресивні при $\alpha_t > 0$. У логарифмічній моделі податкова система прогресивна при $\beta_t > 1$, пропорційна при $\beta_t = 1$ та регресивна при $\beta_t < 1$. Відповідно до лінійної моделі регіональна податкова система була прогресивною лише в 2000–2002 рр. Згідно з логарифмічною моделлю, система регіонального оподаткування була прогресивною в 2000–2002 рр. та пропорційною в 2003 р.

При оцінюванні моделі податкових надходжень $T_i = \alpha_0 + \alpha_1 Y_i + \alpha_2 S_i + \varepsilon_i$, де Y_i — власні ресурси регіону, S_i — об'єм трансферту, визначається тип грантів, який переважно використовується при міжрегіональному перерозподілі ресурсів. Отримані результати свідчать, що в 1999–2005 рр. уряд більшою мірою орієнтувався на виділення загальноцільових безумовних грантів. У період 2006–2011 рр. вплив грантів співфінансування стає домінуючим, утворюючи позитивні стимули до нарощування власних податкових надходжень регіонів.

При оцінюванні впливу власних ресурсів регіонів і міжбюджетних трансфертів на рівень і стабільність фінансування головних соціальних програм (освіта, охорона здоров'я, соціальний захист) застосовано лінійну і логарифмічну моделі з обсягом власних ресурсів і трансфертів як пояснюючих змінних.

Відповідно до отриманих результатів найбільш потужний вплив система міжбюджетних трансфертів має на фінансування освіти.

Лінійна модель видатків місцевих бюджетів на освіту, охорону здоров'я і соціальний захист із власними надходженнями та обсягом трансфертів як пояснюючих змінних використана також для кожного регіону окремо. Це дало можливість оцінити вплив власних ресурсів регіонів і міжбюджетних трансфертів на обсяги й стабільність фінансування соціальних програм за період 1999–2011 рр. у регіональному розрізі. Головний результат полягає в тому, що в Україні утворено дві групи регіонів (по сім регіонів у кожній групі), для яких (перша група) домінуючу роль у фінансуванні трьох галузей соціальної інфраструктури відіграють власні ресурси та (друга група) міжбюджетні трансферти (тут під домінуванням мається на увазі таке: при виділенні додаткової гривні трансферту вона буде використана для фінансування соціальних програм (друга група регіонів) і, навпаки (перша група)). Таким чином, є всі підстави для гіпотези про процес міжрегіональної поляризації (міжрегіональної дивергенції) за даною ознакою.

Дослідження вирівнюючих властивостей міжбюджетних трансфертів України та їх впливу на фінансування основних соціальних програм дозволило виявити деякі “білі плями” і шляхи вдосконалення системи. Наявність впливу регіональних податків на обсяги власних трансфертів і трансфертів іншим регіонам ставить важливі питання щодо практичного застосування та теоретичного обґрунтування моделей міжрегіонального перерозпо-

ділу. По-перше, при використанні деякої заданої моделі процес узгодження між регіонами щодо початкового розподілу ресурсів може бути досить складним. По-друге, якщо регіони повністю усвідомили, що обсяг ресурсів, які вони можуть одержати, залежить від фіскальної поведінки інших регіонів, процес міжрегіонального узгодження може стати політично неможливим. Ця проблема може пом'якшуватись, якщо еластичність податкової бази зменшується (ставка податку прямує до точки максимуму кривої Лафера). Таким чином, якщо уряд зацікавлений у практичній реалізації моделі вирівнювання, при конструюванні системи міжбюджетних трансфертів ці ефекти повинні бути мінімізовані.

З теоретичної точки зору, наявність перехресних ефектів означає, що при аналізі станів рівноваги необхідно враховувати можливу стратегічну поведінку економічних агентів. Використовуючи оцінки перехресних ефектів, можна ідентифікувати моделі, у яких стратегічна поведінка відіграє важливу роль. Проведений аналіз свідчить про те, що будь-який кінцевий стан економічної рівноваги визначається поведінкою регіонів і уряду. Однак для того щоб отримати поведінкову модель економічної рівноваги, необхідно специфікувати функції корисності регіонів і уряду. Крім того, в оптимальній системі міжбюджетних трансфертів необхідно враховувати рівень участі уряду у формуванні сукупного трансферту та можливість поглинання державним бюджетом ефектів регіонального оподаткування.

Оптимальний вибір регіональної влади залежить від правил розподілу трансфертів між регіонами. Розглядаючи вплив на оптимальний вибір регіональної влади змін у принципах розподілу трансфертів, можна сформулювати низку змістовних гіпотез та висновків про вплив способу реалізації міжбюджетних відносин на фіскальну поведінку регіонів, що відображається у виборі рівня податкового навантаження та бюджетних витрат.

1. Оптимальні рівні видатків регіональних бюджетів і податкових надходжень позитивно залежать від доходів економічних агентів. При цьому рівень зростання податкових надходжень залежить від системи переваг (функції корисності) регіональної влади при порівнянні обсягів споживання в регіоні приватних і суспільних благ і не залежить від методики розподілу міжбюджетних трансфертів.

2. При збільшенні регіональних доходів бюджетні видатки зростають тим більше, чим більше значення в точці оптимуму граничної норми заміщення рівня оподаткування обсягом видатків.

3. Чим більший вплив податкового потенціалу порівняно з фактичними доходами регіонального бюджету при визначенні величини трансферту та чим більший вплив фактичних бюджетних видатків при розподілі трансфертів, тим більшим буде зростання пропозиції суспільних благ при зростанні доходів економічних агентів.

4. У періоди економічного зростання для мінімізації переливів трансферту в приватний сектор при оцінюванні фіскального розриву методика розподілу трансфертів повинна бути орієнтована на податковий потенціал і фактичні видатки.

5. У періоди рецесії для мінімізації негативного впливу скорочення доходів економічних агентів на пропозицію суспільних благ при визначенні фіскального розриву необхідно орієнтуватися на фактичні податкові надходження та нормативні видаткові потреби.

6. Для максимального використання трансферту з метою виробництва суспільних благ і послуг, а не скорочення податкового навантаження в регіоні, в методиці визначення величини трансфертів повинні використовуватися параметри, які характеризують рівень компенсації коливань у фактичних доходах регіональних бюджетів.

7. Збільшення рівня співфінансування регіональних видатків приводить до неоднозначного впливу на прийняття регіонами рішень щодо обсягу видатків. Якщо, відповідно до

методики, частка покриття фіскального розриву незначна, а його оцінювання значною мірою ґрунтується на податковому потенціалі, а не на фактичних податкових надходженнях, то видатки будуть збільшуватися при зростанні рівня співфінансування.

8. Якщо при визначенні величини трансферту орієнтуються на фактичні податкові надходження та покривається значна частина фіскального розриву, може виникнути ситуація, при якій зростання рівня співфінансування видатків буде приводити до оптимальності іншої стратегії: скороченню податкових надходжень при відносно меншому (завдяки наявності трансферту) скороченні бюджетних видатків, які необхідні для збалансованості бюджету.

9. Якщо при визначенні величини трансферту має місце орієнтація на оцінку фіскального розриву між доходами та видатками на основі їхніх нормативних оцінок, величина трансферту не залежить від фактичних рішень регіонів щодо власних податкових надходжень і видатків. У такому випадку у регіональній владі відсутні стимули до зменшення податкового навантаження та збільшення видатків за рахунок збільшення трансферту (зрозуміло, що різні за величиною трансферти утворюють різні за величиною ефекти доходу, що призводить до зменшення податкових надходжень та зростання бюджетних видатків).

10. Якщо при визначенні величини трансферту нормативні значення регіональних доходів та видатків враховані симетрично, тобто при однаковому рівні участі регіону в співфінансуванні видатків регіонального бюджету та формуванні доходів, у регіону відсутні стимули до маніпулювання параметрами фіскальної політики з метою збільшення корисності за рахунок збільшення трансферту.

11. Якщо необхідно уникнути утворення стимулів до зміни регіональної фіскальної політики з метою впливу на величину трансферту, при визначенні його величини необхідно застосовувати нормативні значення регіональних доходів і видатків. У цьому випадку видатки регіонального бюджету для надання суспільних благ і послуг збільшуються на величину, меншу, ніж виділений трансферт, а податкове навантаження скорочується, що дозволяє економічним агентам збільшити споживання приватних благ. Такі зміни рівнів податкового навантаження та бюджетних видатків викликаються лише ефектом доходу.

12. Якщо правила розподілу трансфертів несиметричні, ефект заміщення, який при цьому виникає, у різних ситуаціях може приводити до посилення або до ослаблення ефекту доходу.

13. Якщо величина трансферту більшою мірою залежить від фактичних податкових надходжень, ніж фактичних видатків (участь у формуванні доходів бюджету вища, ніж у співфінансуванні), збільшення трансферту призводить до скорочення податкових надходжень та зростання видатків.

14. Якщо при розподілі трансфертів має місце орієнтація на участь у формуванні регіональних доходів, видатки можуть скорочуватись, а виділений трансферт майже повністю буде використовуватися на збільшення споживання приватних благ.

Для перевірки сформульованих припущень необхідні подальші дослідження методів міжрегіонального перерозподілу ресурсів з урахуванням різних специфікацій функцій корисності уряду та регіональної влади: доброзичлива влада, яка прагне максимізувати добробут населення; роулсіанська влада, яка прагне мінімізувати рівень бідності (у своїй теорії ліберальної егалітарної справедливості Дж. Роулз об'єднав принципи соціальної та економічної рівності європейського соціалізму із принципами терпимості, персональних свобод та персональної відповідальності американського лібералізму); влада, яка прагне максимізувати податкові надходження; влада, яка максимізує добробут груп спеціальних інтересів; влада, що переслідує власні цілі (влада бюрократів, модель Нісканена).

Таким чином, аналіз результатів проведених досліджень дозволив оцінити вплив власних ресурсів регіонів та міжбюджетних трансфертів на обсяги і стабільність фінансування освіти, охорони здоров'я і соціального захисту, а також сформулювати низку гіпотез і пропозицій щодо напрямів подальших досліджень. Для використання переваг системи міжбюджетних трансфертів і посилення її впливу на розвиток соціальної інфраструктури доцільно:

1) перейти до середньострокового (3–4 роки) планування регіональних бюджетів з метою стабілізації фінансування інфраструктурних галузей;

2) у системі міжбюджетних відносин створити окремий фонд міжрегіонального вирівнювання та розвитку (аналогі: Фонд регіонального розвитку в Російській Федерації, Фонд спільного добробуту в Австралії — Commonwealth, Структурні фонди Євросоюзу) і незалежну комісію з розподілу трансфертів вирівнювання;

3) розмежувати трансферти регіонам на гранти, призначені для фінансування надання соціальних послуг (освіта, охорона здоров'я, соціальний захист тощо) та фінансування інвестиційних програм. Перші повинні бути безумовними галузевими грантами, інвестиційні проекти повинні реалізовуватися як цільові гранти на умовах співфінансування;

4) удосконалити методіку міжрегіонального перерозподілу ресурсів з урахуванням принципів прозорості, демографічних і соціальних характеристик регіонів з метою забезпечення потреб населення в суспільних послугах.

Реалізація розглянутих підходів до міжрегіонального перерозподілу як окремого блоку економіко-математичних моделей дозволить відійти від помилкової практики розробки відповідних інституціональних інструментів на основі принципів доцільності й оцінювання сценарних варіантів. Їх реалізація дасть можливість: залежно від значень параметрів вирівнювати різні характеристики місцевих бюджетів (податковий потенціал, сукупні видаткові потреби, нормативні податкові надходження та видатки, а також їхні комбінації); врахувати реакцію місцевих органів влади на обсяги трансфертів щодо власної податкової та видаткової політики; поглинати вертикальні та горизонтальні екстерналії, утворені власними рішеннями місцевих органів влади; зменшувати міжрегіональну фіскальну конкуренцію, що буде сприяти оптимальному розміщенню ресурсів. Розроблені методи та моделі можуть використовуватися на різних рівнях державного управління.

1. Михалевич М. В., Сергиєнко І. В. Моделирование переходной экономики: модели, методы, информационные технологии. – Киев: Наук. думка, 2005. – 672 с.
2. Семенов В. В. Вирівнюючі властивості системи міжбюджетних трансфертів України // *Spoleczno-ekonomiczne problemy gospodarowania w warunkach transformacji*. – 2011. – P. 117–131.
3. Сергиєнко І. В. Методи оптимізації та системного аналізу для задач трансобчислювальної складності. – Київ: ВД “Академперіодика”, 2010. – 318 с.
4. Aronsson T., Blomquist S. Redistribution and provision of public goods in an economic federation // *J. of Public Economic Theory*. – 2008. – **10**. – P. 125–143.
5. Boadway R., Tremblay J.-F. A theory of vertical fiscal imbalance // *Finanz Archiv: Public Finance Analysis*. – 2006. – **62**. – P. 1–27.
6. Bradford D. F., Oates W. E. Toward a predictive theory of intergovernmental grants // *The American Economic Review*. – 1971. – **61**. – P. 440–448.
7. Melitz J., Zumer F. Regional redistribution and stabilization by the centres in Canada, France, the UK and the US: A reassessment and new tests // *J. of Public Economics*. – 2002. – **86**. – P. 263–286.
8. Oates W. E. An essay on fiscal federalism // *J. of Economic Literature*. – 1999. – **37**. – P. 1120–1149.

В. В. Семенов

Моделирование влияния межбюджетных трансфертов Украины на финансирование социальной инфраструктуры

Проведен анализ влияния собственных ресурсов регионов и межбюджетных трансфертов на объемы и стабильность финансирования трех основных социальных программ: образования, здравоохранения и социальной защиты на основе исследования линейной и логарифмически-линейной моделей зависимости объемов трансферта от собственных ресурсов регионов, а также сформулирован ряд гипотез и предложений относительно оптимизации системы межбюджетных трансфертов. Исследованы перераспределительные свойства системы межбюджетных трансфертов Украины относительно сокращения межрегионального неравенства доходов региональных бюджетов на душу населения за период 1999–2011 гг.

V. V. Semenov

Modeling the impact of Ukraine's interbudget transfers on financing the social infrastructure

The impact of the own resources of regions and the interbudget transfers on the volumes and the stability of the financing of three main social programs (education, health service, and social protection) is analyzed on the basis of studies of the linear and logarithmic-linear models of the dependence of the transfer volumes on the own resources of regions. A number of hypotheses and proposals as for the optimization of a system of interbudget transfers are presented. The redistributive properties of the system of Ukraine's interbudget transfers concerning a reduction of the interregional inequality of regional incomes per person for the period 1999–2011 are studied.



УДК 620.172.224

В. Н. Бастун

Прогнозирование эффекта Баушингера в ортотропных материалах с трансляционным упрочнением при знакопеременном одноосном нагружении

(Представлено академиком НАН Украины Я. М. Григоренко)

Рассматривается методика прогнозирования меры эффекта Баушингера в ортотропных металлических материалах, упрочнение которых происходит в соответствии с гипотезой трансляционного типа. Исследована зависимость меры эффекта Баушингера при одноосном знакопеременном нагружении в направлении осей симметрии от величины пластической деформации. Приведен числовой пример определения меры эффекта Баушингера в толстой плите, изготовленной из стали мартенситного класса. Показано, что материал проявляет существенную анизотропию эффекта Баушингера в области малых пластических деформаций, которая при их увеличении практически исчезает.

Как установлено рядом исследований [1, 2], эффект Баушингера оказывает определенное влияние на характеристики малоциклового усталости при знакопеременном нагружении, обуславливающим накопление микроповреждений в материале, а также на коэффициенты концентрации и интенсивности напряжений.

Эффект Баушингера достаточно полно исследован в изотропных материалах. На необходимость его изучения в анизотропных материалах обращается внимание в работах [3–5]. Этот эффект ранее [6] был рассмотрен в трансверсально изотропных материалах с кинематическим упрочнением. Здесь его мера оценивалась расчетным путем применительно к одноосному знакопеременному нагружению в направлении двух ортогональных осей, одна из которых совпадает с осью симметрии, а вторая лежит в плоскости изотропии. Базовым экспериментом в этом случае явились опыты на одноосное растяжение образцов в указанных направлениях.

В настоящей работе рассматривается методика определения расчетным путем меры эффекта Баушингера в ортотропных материалах с трансляционным упрочнением при знакопеременном одноосном нагружении в направлении трех осей симметрии, когда первичное

© В. Н. Бастун, 2013

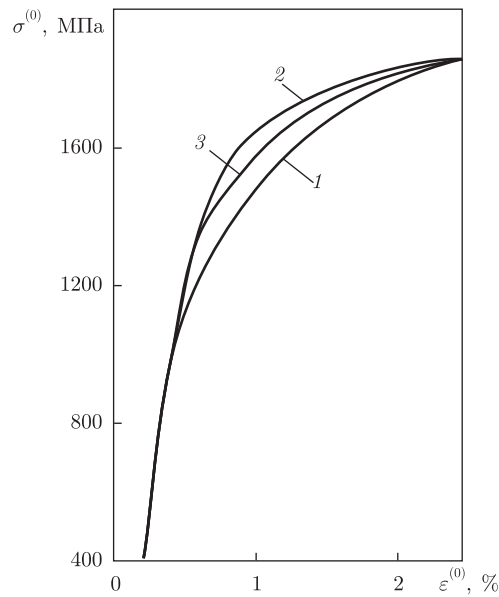


Рис. 1. Диаграммы растяжения стали 28X3CHMBA в состоянии поставки в направлении осей 1, 2, 3

нагружение осуществляется путем одноосного растяжения. Указанный вид анизотропии имеет место в металлических плитах, изготавливаемых путем прессования, в результате образования ориентированной текстуры [7], а также в волокнистых композитах с ортогональной укладкой волокон. Как показывают экспериментальные исследования [8], трансляционное упрочнение характерно для сталей мартенситного класса и титановых сплавов. Предлагаемая методика основана на использовании концепции поверхности нагружения, разделяющей в пространстве напряжений области упругого и неупругого деформирования, и графоаналитического метода [9]. Ранее концепция поверхности нагружения была использована в методике оценки эффекта Баушингера в тонколистовом материале [10].

Постановка задачи. Рассмотрим толстую металлическую плиту, полученную путем прессования, которое обусловило образование ортогонально ориентированной структуры. Введем ортогональную систему координат 1, 2, 3 (рис. 1), оси которой совпадают с осями симметрии материала. Состояние поставки обозначим индексом 0, а состояние после первичного растяжения до величины пластической деформации $\varepsilon^{(p)}$ — индексом k ($k = 1, 2, \dots, n$). При этом мера эффекта Баушингера λ_i ($i = 1, 2, 3$) в направлении осей 1, 2, 3 будет определяться следующими соотношениями:

$$\lambda_1^{(k)} = \frac{\sigma_{1T}^{(-)}(\varepsilon_{(1)}^{p(k)})}{\sigma_{1T}^{(+)}(\varepsilon_{(1)}^p)}, \quad \lambda_2^{(k)} = \frac{\sigma_{2T}^{(-)}(\varepsilon_{(2)}^{p(k)})}{\sigma_{2T}^{(+)}(\varepsilon_{(2)}^p)}, \quad \lambda_3^{(k)} = \frac{\sigma_{3T}^{(-)}(\varepsilon_{(3)}^{p(k)})}{\sigma_{3T}^{(+)}(\varepsilon_{(3)}^p)}, \quad (1)$$

где $\sigma_{1T}^{(+)}, \sigma_{2T}^{(+)}, \sigma_{3T}^{(+)}$ — пределы текучести при повторном растяжении в направлении осей 1, 2, 3 соответственно; $\sigma_{1T}^{(-)}, \sigma_{2T}^{(-)}, \sigma_{3T}^{(-)}$ — пределы текучести при сжатии (после первичного растяжения) в направлении осей 1, 2, 3 соответственно; $\varepsilon_{(1)}^p, \varepsilon_{(2)}^p, \varepsilon_{(3)}^p$ — пластические деформации при первичном растяжении в направлении осей 1, 2, 3 соответственно.

Для определения пределов текучести $\sigma_{iT}^{(+)}$ и $\sigma_{iT}^{(-)}$ входящих в соотношения (1), используем условие пластичности анизотропных тел [11], анизотропия которых вызвана дефор-

мационным упрочнением. Это условие в пространстве нормальных напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} имеет вид

$$\begin{aligned} & \frac{2}{3}(\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2 + \sigma_{33}^2) - \frac{2}{3}(\sigma_{11}\sigma_{22} + \sigma_{22}\sigma_{33} + \sigma_{11}\sigma_{33}) - 2\sqrt{\frac{2}{3}}a_1\sigma_{11} + \\ & + \sqrt{2}\left(\frac{a_1}{\sqrt{3}} - a_2\right)\sigma_{22} + \sqrt{2}\left(\frac{a_1}{\sqrt{3}} + a_2\right)\sigma_{33} + a_1^2 + a_2^2 - R^2 = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где a_1 , a_2 и R — параметры, характеризующие анизотропию материала. Заметим, что уравнение (2) описывает предельную поверхность, получившую название поверхности нагружения. Для удобства анализа процессы нагружения, происходящие в пространстве $\{\sigma_{ii}\}$ ($i = 1, 2, 3$), будем рассматривать в пятимерном векторном пространстве $\{S_m\}$ ($m = 1, 2, 3, 4, 5$) [12]. В этом случае процессы нагружения будут представлены в плоскости $S_1 - S_2$ пространства $\{S_m\}$, где поверхность (2) изобразится окружностью

$$(S_1 - a_1)^2 + (S_2 - a_2)^2 = R^2 \quad (3)$$

с координатами центра a_1 , a_2 и радиусом R . Компоненты S_1 и S_2 связаны с компонентами девиатора напряжений S_{ii} соотношениями [12]

$$S_1 = \sqrt{\frac{3}{2}}S_{11}, \quad S_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(S_{22} - S_{33}), \quad (4)$$

где $S_{ii} = \sigma_{ii} - \sigma$; $\sigma = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$ — среднее напряжение. Тогда получим:

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\sigma_{11} - \sigma_{22} - \sigma_{33}); \quad S_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(\sigma_{22} - \sigma_{33}). \quad (5)$$

Заметим, что в случае трансляционного упрочнения $R = R^{(0)} = \text{const}$, а центр окружности (3) материала в состоянии поставки будет находиться в точке с координатами $a_1^{(0)}$, $a_2^{(0)}$. Параметры $a_1^{(0)}$, $a_2^{(0)}$ и $R^{(0)}$ являются функциями пределов текучести $\sigma_{1T}^{(0)}$, $\sigma_{2T}^{(0)}$, $\sigma_{3T}^{(0)}$ и определяются следующим образом. Подставим последовательно в условие пластичности (2) граничные условия $\sigma_{11} = \sigma_{1T}$ при $\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0$, $\sigma_{22} = \sigma_{2T}$ при $\sigma_{11} = \sigma_{33} = 0$, $\sigma_{33} = \sigma_{3T}$ при $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 0$. При этом получим систему из трех уравнений, решая которую относительно искомым неизвестных, находим:

$$\begin{aligned} a_1^{(0)} &= \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\sigma_{2T}^{(0)}[(\sigma_{1T}^{(0)})^2 - (\sigma_{3T}^{(0)})^2] + \sqrt{2}\sigma_{3T}^{(0)}[(\sigma_{1T}^{(0)})^2 - (\sigma_{2T}^{(0)})^2]}{\sigma_{2T}^{(0)}(2\sigma_{1T}^{(0)} + \sigma_{3T}^{(0)}) + \sigma_{3T}^{(0)}(2\sigma_{1T}^{(0)} + \sigma_{2T}^{(0)})}, \\ a_2^{(0)} &= \frac{\sqrt{\frac{2}{3}}[(\sigma_{1T}^{(0)})^2 - (\sigma_{3T}^{(0)})^2] - (2\sigma_{1T}^{(0)} + \sigma_{3T}^{(0)})a_1^{(0)}}{\sigma_{2T}^{(0)}}, \\ R^{(0)} &= \left[\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\sigma_{1T}^{(0)} - a_1^{(0)} \right)^2 + (a_2^{(0)})^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Как видно, в случае изотропного материала, когда $\sigma_{1T}^{(0)} = \sigma_{2T}^{(0)} = \sigma_{3T}^{(0)}$, $a_1^{(0)} = a_2^{(0)} = 0$, $R^{(0)} = \sqrt{2/3}\sigma_T^{(0)}$ и условие (2) переходит в известное условие Генки–Мизеса.

Ниже изложена методика определения значений входящих в соотношения (1) пределов текучести $\sigma_{iT}^{(\pm)}$, которые являются функциями пластической деформации $\varepsilon_{(i)}^p$.

Мера эффекта Баушингера в направлении оси 1. В этом случае, согласно (5), траектория первичного растяжения изобразится в плоскости $S_1 - S_2$ прямой

$$S_2 = 0. \quad (7)$$

Полагая $\sigma_{11} = \sigma_{1T}$ и $\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0$, из условия пластичности (2) получим

$$\frac{2}{3}\sigma_{1T}^2 - 2\sqrt{\frac{2}{3}}a_1\sigma_{1T} + a_1^2 + a_2^2 - R^2 = 0, \quad (8)$$

откуда находим

$$\sigma_{1T}^{(\pm)} = \sqrt{\frac{3}{2}}[a_1 \pm (R^2 - a_2^2)^{1/2}]. \quad (9)$$

Для определения входящих в уравнение (8) значений $a_1(\varepsilon_{11}^{p(k)})$; и $a_2^{(k)}(\varepsilon_{11}^{p(k)})$ воспользуемся графоаналитическим методом [9], основанном на гипотезе Циглера [13]. В соответствии с этой гипотезой центр окружности (3) при растяжении в направлении прямой $S_2 = 0$ будет смещаться в сторону оси 1. Зададимся на прямой (7) рядом точек $N_1^{(k)}(S_{1(1)}^{(k)}, S_{2(1)}^{(k)})$, которым соответствуют пластические деформации $\varepsilon_i^{p(k)}$. При этом на каждом из этапов нагружения центр окружности (3) будет смещаться в направлении вектора, соединяющего ее центр с изображающей точкой на траектории нагружения (7). На первом этапе при растяжении до точки $N_1^{(1)}$ с координатами $S_{1(1)}^{(1)}, S_{2(1)}^{(1)}$ (в данном случае $S_{2(1)}^{(1)} = 0$) этот вектор ориентирован в направлении прямой

$$\frac{S_1 - a_1^{(0)}}{S_{1(1)}^{(1)} - a_1^{(0)}} = \frac{S_2 - a_2^{(0)}}{S_{2(1)}^{(1)} - a_2^{(0)}}, \quad (10)$$

которая проходит через точки с координатами $(a_1^{(0)}, a_2^{(0)})$ и $(S_{1(1)}^{(1)}, S_{2(1)}^{(1)})$. Решая совместно уравнения прямой (10) и окружности

$$(S_1 - S_{1(1)}^{(1)})^2 + (S_2 - S_{2(1)}^{(1)})^2 = (R^{(0)})^2 \quad (11)$$

с центром в точке $(S_{1(1)}^{(1)}, S_{2(1)}^{(1)})$, определим координаты $a_1^{(1)}$ и $a_2^{(1)}$ нового центра окружности (3), соответствующие точке $N^{(1)}$:

$$a_{1(1)}^{(1)} = x_2 - (x_2^2 - 4x_1x_3)^{1/2}, \quad a_{2(1)}^{(1)} = (S_{2(1)}^{(1)} - a_2^{(0)}) \frac{a_{1(1)}^{(1)} - a_1^{(0)}}{S_{1(1)}^{(1)} - a_1^{(0)}} + a_2^{(0)}, \quad (12)$$

где

$$x_1 = 1 + \left(\frac{S_{2(1)}^{(1)} - a_2^{(0)}}{S_{1(1)}^{(1)} - a_1^{(0)}} \right)^2;$$

$$\begin{aligned}
x_2 &= 2 \left[S_{1(1)}^{(1)} + \left(\frac{S_{2(1)}^{(1)} - a_2^{(0)}}{S_{1(1)}^{(1)} - a_1^{(0)}} \right)^2 a_1^{(0)} - \frac{S_{2(1)}^{(1)} - a_2^{(0)}}{S_{1(1)}^{(1)} - a_1^{(0)}} a_2^{(0)} + S_{2(1)}^{(1)} \frac{S_{2(1)}^{(1)} - a_2^{(0)}}{S_{1(1)}^{(1)} - a_1^{(0)}} \right]; \\
x_3 &= (S_{1(1)}^{(1)})^2 + \left(\frac{S_{2(1)}^{(1)} - a_2^{(0)}}{S_{1(1)}^{(1)} - a_1^{(0)}} \right)^2 (a_1^{(0)})^2 + (a_2^{(0)})^2 + (S_{2(1)}^{(1)})^2 - 2a_2^{(0)} \frac{S_{2(1)}^{(1)} - a_1^{(0)}}{S_{1(1)}^{(1)} - a_1^{(0)}} a_1^{(0)} + \\
&+ 2S_{2(1)}^{(1)} \frac{S_{2(1)}^{(1)} - a_2^{(0)}}{S_{1(1)}^{(1)} - a_1^{(0)}} a_1^{(0)} - 2a_2^{(0)} S_{2(1)}^{(1)} - (R^{(0)})^2.
\end{aligned}$$

Далее, проводя через точки $a(a_1^{(1)}, a_2^{(1)})$ и $N_{(1)}^{(2)}(S_{1(1)}^{(2)}, S_{2(1)}^{(2)})$ прямую

$$\frac{S_1 - a_1^{(1)}}{S_{1(1)}^{(1)} - a_1^{(1)}} = \frac{S_2 - a_1^{(1)}}{S_{2(1)}^{(2)} - a_2^{(1)}} \quad (13)$$

и решая это уравнение совместно с уравнением окружности

$$(S_1 - a_1^{(1)})^2 + (S_2 - a_2^{(1)})^2 = (R^{(0)})^2, \quad (14)$$

находим новое положение центра окружности (3) с координатами $a_1^{(2)}, a_2^{(2)}$, соответствующее точке $N^{(2)}$. Поступая и далее аналогичным образом, получаем ряд точек, которые определяют траекторию центра поверхности нагружения. Значения пластической деформации $\varepsilon_{(1)}^p$, соответствующие точкам k , находятся из кривой деформирования $\sigma_{(1)}^{(0)}(\varepsilon_{(1)}^{(0)})$, которая определяется экспериментально. Подставляя найденные значения $a_1^{(k)}$ и $a_2^{(k)}$ в (9), определяем величины пределов текучести $\sigma_{1T}^{(\pm)}(\varepsilon_{(1)}^p)$ и по первой из формул (1) находим меру эффекта Баушингера как функцию пластической деформации $\varepsilon_{(1)}^p$ при растяжении в направлении прямой (7).

Мера эффекта Баушингера в направлении оси 2. В этом случае $\sigma_{11} = \sigma_{33} = 0$. Поскольку, согласно (5), $S_1 = -\sigma_{22}/\sqrt{6}$, $S_2 = \sigma_{22}/\sqrt{2}$, траектория нагружения в плоскости $S_1 - S_2$ изобразится прямой

$$S_1 = -\frac{S_2}{\sqrt{3}}. \quad (15)$$

Полагая $\sigma_{22} = \sigma_{2T}$, из условия пластичности (2) находим

$$\frac{2}{3}\sigma_{2T}^2 + \sqrt{2}\left(\frac{a_1}{\sqrt{3}} - a_2\right)\sigma_{2T} + a_1^2 + a_2^2 - R^2 = 0, \quad (16)$$

откуда получаем

$$\sigma_{2T}^{(\pm)} = \frac{3}{2\sqrt{2}} \left\{ -\left(\frac{a_1}{\sqrt{3}} - a_2\right) \pm \left[\left(\frac{a_1}{\sqrt{3}} - a_2\right)^2 - \frac{4}{3}(a_1^2 + a_2^2 - R^2) \right]^{1/2} \right\}. \quad (17)$$

Для определения входящих в (17) значений $a_1(\varepsilon_{(2)}^{p(k)})$ и $a_2(\varepsilon_{(2)}^{p(k)})$ воспользуемся, как и выше, методом [9]. При этом, согласно [13], центр окружности (3) будет смещаться в сторону прямой (15). Зададимся на этой прямой рядом точек $N_2^{(k)}(S_{1(2)}^{(k)}, S_{2(2)}^{(k)})$, которым соответствуют пластические деформации $\varepsilon_{(k)}^{p(k)}$.

На первом этапе при нагружении до точки $N_2^{(1)}(S_{1(2)}^{(1)}, S_{2(2)}^{(1)})$ этот вектор будет ориентирован в направлении прямой

$$\frac{S_1 - a_1^{(0)}}{S_{1(2)}^{(1)} - a_1^{(0)}} = \frac{S_2 - a_2^{(0)}}{S_{2(2)}^{(1)} - a_2^{(0)}}, \quad (18)$$

которая проходит через точки с координатами $(a_1^{(0)}, a_2^{(0)})$ и $(S_{1(2)}^{(1)}, S_{2(2)}^{(1)})$. Решая совместно уравнения прямой (18) и окружности

$$(S_1 - S_{1(2)}^{(1)})^2 + (S_2 - S_{2(2)}^{(1)})^2 = (R^{(0)})^2 \quad (19)$$

с центром в точке $N_{(2)}^{(1)}$, определяем новое положение центра окружности (3):

$$\begin{aligned} a_{1(2)}^{(1)} &= x_2 - (x_2^2 - 4x_1x_3)^{1/2}, \\ a_{2(2)}^{(1)} &= (S_{2(2)}^{(1)} - a_2^{(0)}) \frac{a_{1(2)}^{(1)} - a_1^{(0)}}{S_{1(2)}^{(1)} - a_1^{(0)}} + a_2^{(0)}. \end{aligned} \quad (20)$$

При определении входящих в (20) значений x_1, x_2, x_3 воспользуемся формулами (12), куда будем подставлять вместо величин $S_{1(1)}^{(1)}$ и $S_{2(1)}^{(1)}$ значения соответственно $S_{1(2)}^{(1)}$ и $S_{2(2)}^{(1)}$.

Далее, проводя через точки $a^{(1)}, (a_{1(2)}^{(1)}, a_{2(2)}^{(1)})$ и $N^{(2)}(S_{1(2)}^{(2)}, S_{2(2)}^{(2)})$ прямую

$$\frac{S_1 - a_{1(2)}^{(1)}}{S_{1(2)}^{(2)} - a_{1(2)}^{(1)}} = \frac{S_2 - a_{2(2)}^{(1)}}{S_{2(2)}^{(2)} - a_{2(2)}^{(1)}} \quad (21)$$

и решая уравнение (21) совместно с уравнением окружности

$$(S_1 - S_{1(2)}^{(2)})^2 + (S_2 - S_{2(2)}^{(2)})^2 = (R^{(0)})^2, \quad (22)$$

находим новое положение центра окружности (3) $a^{(2)}(a_{1(2)}^{(2)}, a_{2(2)}^{(2)})$, а по формулам (17) и (1) — значения пределов текучести $\sigma_{2T}^{(\pm)}$ и меру эффекта Баушингера λ_2 . Поступая дальше аналогичным образом, определяем значения $\sigma_{2T}^{(\pm)}(\varepsilon_{(2)}^p)$ и $\lambda_2(\varepsilon_{(2)}^p)$, соответствующие пластическим деформациям $\varepsilon_{(2)}^{p(1)}, \varepsilon_{(2)}^{p(2)}, \dots, \varepsilon_{(2)}^{p(n)}$.

Мера эффекта Баушингера в направлении оси 3. В этом случае $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 0$ и, согласно (5), имеем: $S_1 = -\sigma_{33}/\sqrt{6}$ и $S_2 = -\sigma_{33}/\sqrt{3}$. Тогда траектория нагружения в плоскости $S_1 - S_2$ изобразится прямой

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} S_2. \quad (23)$$

Полагая в условии пластичности (2) $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 0$ и $\sigma_{33} = \sigma_{3T}$, находим

$$\frac{2}{3} \sigma_{33}^2 + \sqrt{2} \left(\frac{a_1}{\sqrt{3}} + a_2 \right) \sigma_{33} + a_1^2 + a_2^2 - R^2 = 0, \quad (24)$$

откуда следует

$$\sigma_{3T}^{(\pm)} = \frac{3}{2\sqrt{2}} \left\{ - \left(\frac{a_1}{\sqrt{3}} + a_2 \right) \pm \left[\left(\frac{a_1}{\sqrt{3}} + a_2 \right)^2 - \frac{4}{3}(a_1^2 + a_2^2 - R^2) \right]^{1/2} \right\}. \quad (25)$$

При одноосном растяжении в направлении оси \mathcal{Z} центр окружности (3), согласно [13], будет смещаться в сторону прямой (23). Зададимся на этой прямой рядом точек $N_{(3)}^{(k)}(S_{1(3)}^{(k)}, S_{2(3)}^{(k)})$, которым соответствуют пластические деформации $\varepsilon_{(3)}^{p(k)}$. При этом центр окружности (3) на каждом из этапов нагружения будет смещаться в направлении вектора, соединяющего ее центр с изображающей точкой на траектории нагружения (23). На первом этапе нагружения до точки $N_{(3)}^{(1)}$ с координатами $(S_{1(3)}^{(1)}, S_{2(3)}^{(1)})$ вектор будет ориентирован в направлении прямой

$$\frac{S_1 - a_1^{(0)}}{S_{1(3)}^{(1)} - a_1^{(0)}} = \frac{S_2 - a_2^{(0)}}{S_{2(3)}^{(1)} - a_2^{(0)}}, \quad (26)$$

которая проходит через точки $a^{(0)}$ и $N_{(3)}^{(1)}$. Решая совместно уравнения прямой (26) и окружности

$$(S_1 - S_{1(3)}^{(1)})^2 + (S_2 - S_{2(3)}^{(1)})^2 = (R^{(0)})^2 \quad (27)$$

с центром в точке $N_{(3)}^{(1)}$, определим новое положение центра окружности (3):

$$\begin{aligned} a_{1(3)}^{(1)} &= x_2 - (x^2 - 4x_1x_3)^{1/2}, \\ a_{2(3)}^{(1)} &= (S_{2(3)}^{(1)} - a_2^{(0)}) \frac{a_{1(3)}^{(1)} - a_1^{(0)}}{S_{1(3)}^{(1)} - a_1^{(0)}} + a_2^{(0)}. \end{aligned} \quad (28)$$

Для нахождения значений x_1, x_2, x_3 , входящих в (28), по формулам (12) будем подставлять вместо величин $S_{1(1)}^{(1)}$ и $S_{2(1)}^{(1)}$ значения соответственно $S_{1(3)}^{(1)}$ и $S_{2(3)}^{(1)}$. Проводя затем через точки $a^{(1)}(a_{1(3)}^{(1)}, a_{2(3)}^{(1)})$ и $N_{(3)}^{(2)}(S_{1(3)}^{(2)}, S_{2(3)}^{(2)})$ прямую

$$\frac{S_1 - a_{1(3)}^{(1)}}{S_{1(3)}^{(2)} - a_{1(3)}^{(1)}} = \frac{S_2 - a_{2(3)}^{(1)}}{S_{2(3)}^{(2)} - a_{2(3)}^{(1)}} \quad (29)$$

и решая это уравнение совместно с уравнением окружности

$$(S_1 - S_{1(3)}^{(2)})^2 + (S_2 - S_{2(3)}^{(2)})^2 = (R^{(0)})^2, \quad (30)$$

находим новое положение центра окружности (3) с координатами $(a_{1(3)}^{(2)}, a_{2(3)}^{(2)})$. Поступая дальше аналогичным образом, определим траекторию центра окружности (3), значения пределов текучести $\sigma_{3T}^{(\pm)}(\varepsilon_{(3)}^p)$ и меру эффекта Баушингера $\lambda_3(\varepsilon_{(3)}^p)$, соответствующие разным величинам пластической деформации $\varepsilon_{(3)}^p$. Эти значения найдем из кривой деформирования $\sigma_{(3)}^{(0)}(\varepsilon_{(3)}^{(0)})$.

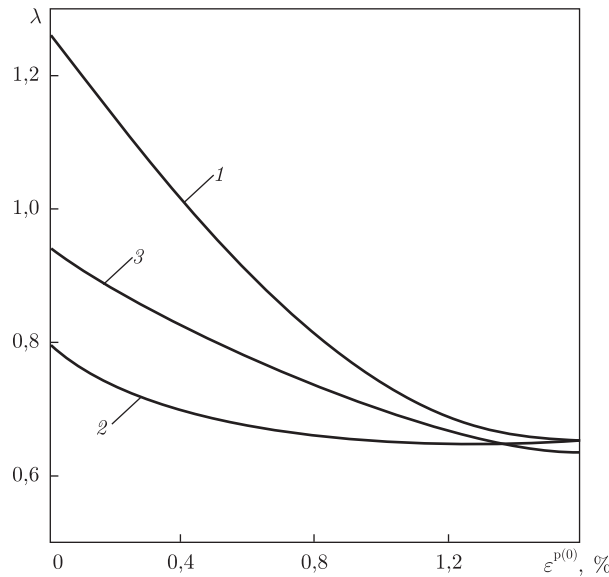


Рис. 2. Зависимости меры эффекта Баушингера в направлении осей 1, 2, 3

Числовой пример. В качестве примера определим меру эффекта Баушингера в толстой плите из ортотропного материала (сталь 28ХЗСНМВФА мартенситного класса), полученной путем прессования, в трех ортогональных направлениях, совпадающих с осями симметрии материала. Кривые одноосного растяжения $\sigma_{(1)}^0(\varepsilon_{(1)})$, $\sigma_{(2)}^0(\varepsilon_{(2)})$, $\sigma_{(3)}^0(\varepsilon_{(3)})$ материала в состоянии поставки в направлении осей 1, 2, 3 приведены на рис. 1. Пределы текучести $\sigma_{1T}^{(0)}$, $\sigma_{2T}^{(0)}$, $\sigma_{3T}^{(0)}$ равны соответственно 1350, 1610 и 1560 МПа. Значения пределов прочности σ_b и модуля упругости E в направлении осей симметрии практически одинаковы и равны соответственно 1860 и $2 \cdot 10^5$ МПа. Указанным значениям пределов текучести $\sigma_{(i)T}$, согласно формулам (6), соответствует окружность с координатами центра $a_1^{(0)} = -161$, $a_2^{(0)} = 115$ и радиусом $R^{(0)} = 1273$ МПа. При этом условие пластичности (2) примет вид

$$\begin{aligned} & \frac{2}{3}(\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2 + \sigma_{33}^2) - \frac{2}{3}(\sigma_{11}\sigma_{22} + \sigma_{22}\sigma_{33} + \sigma_{11}\sigma_{33}) + 264\sigma_{11} - 293\sigma_{22} + \\ & + 31\sigma_{33} - 168 \cdot 10^4 = 0, \end{aligned} \quad (31)$$

где значения напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} входят в МПа, а степень анизотропии материала оценивается коэффициентом анизотропии [14] $\alpha = a/R = 0,16$, где $a = (a_1^2 + a_2^2)^{1/2}$.

Задаваясь на диаграмме $\sigma_{(1)}^0(\varepsilon_{(1)}^{(0)})$ рядом значений напряжения $\sigma_{(1)}$ и полагая, что они совпадают с пределами текучести $\sigma_{1T}^{(+)}$, определяем соответствующие значения $a_{1(1)}^{(k)}(\varepsilon_1^{p(k)})$ и $a_{2(1)}^{(k)}(\varepsilon_1^{p(k)})$, а по формуле (9) находим значения пределов текучести $\sigma_{1T}^{(+)}$ и по формуле (1) — величину меры эффекта Баушингера $\lambda_1(\varepsilon_{(1)}^p)$. Эта зависимость в направлении оси 1 приведена на рис. 2 в виде кривой 1. Соответствующие значения пределов текучести $\sigma_{1T}^{(\pm)}$, параметров $a_1^{(k)}$ и $a_2^{(k)}$, а также величин λ_1 указаны в табл. 1. Пластические составляющие деформаций $\varepsilon_{(1)}^p$ находили, вычитая из полных деформаций упругие составляющие $\varepsilon_{(1)}^p = \sigma_{(1)}/E$.

Таблиця 1. Характеристики матеріала при растяженні в напрямленні осі 1

$\sigma_{1T}^{(+)}$, МПа	$\varepsilon_{(1)}^p$, %	$a_{1(1)}$, МПа	$a_{2(1)}$, МПа	$\sigma_{1T}^{(-)}$, МПа
1350	0	-160	115	1710
1500	0,45	-20	110	1560
1600	0,65	80	101	1435
1700	1,84	170	92	1320
1840	1,60	280	84	1210

Таблиця 2. Характеристики матеріала при растяженні в напрямленні осі 2

$\sigma_{1T}^{(+)}$, МПа	$\varepsilon_{(2)}^p$, %	$a_{1(1)}$, МПа	$a_{2(2)}$, МПа	$\sigma_{1T}^{(-)}$, МПа
610	0	-160	115	1290
1700	0,35	-170	135	1210
1750	0,46	-175	155	1205
1800	0,75	-185	180	1200
1840	1,20	-195	190	1185

Таблиця 3. Характеристики матеріала при растяженні в напрямленні осі 3

$\sigma_{1T}^{(+)}$, МПа	$\varepsilon_{(3)}^p$, %	$a_{1(3)}$, МПа	$a_{2(3)}$, МПа	$\sigma_{1T}^{(-)}$, МПа
1560	0	-160	115	1480
1635	0,40	-130	170	1425
1740	0,75	-75	240	1320
1830	1,30	-20	320	1185
1850	1,90	5	340	1155

Поступая аналогічним образом в случаях первичного растяжения в направлении осей 2 и 3, последовательно находим зависимости меры эффекта Баушингера $\lambda_2(\varepsilon_{(2)}^p)$ и $\lambda_3(\varepsilon_{(3)}^p)$, которые графически представлены на рис. 2 кривыми 2 и 3. Соответствующие численные данные приведены в табл. 2 и 3. Как видно из рис. 2, эффект Баушингера имеет наиболее выраженный характер в направлении оси с большей разницей между пределами прочности и текучести.

Заметим, что в случае изотропного упрочнения зависимости меры эффекта Баушингера от величины пластической деформации будут иметь вид прямых $\lambda_{(i)} = \text{const}$. При этом указанные зависимости у материалов с изотропно-трансляционным упрочнением изобразятся линиями, занимающими промежуточное положение между кривыми рис. 2 и прямыми $\lambda_{(i)} = \text{const}$.

Таким образом, в данной работе с применением концепции поверхности нагружения изложена методика определения меры эффекта Баушингера в ортотропных материалах с трансляционным упрочнением в направлении осей симметрии. На примере знакопеременного одноосного нагружения показано, что анизотропия предела текучести сопровождается анизотропией меры эффекта Баушингера, которая проявляется в большей степени в направлении оси симметрии с большей разницей между пределами прочности и текучести. С увеличением величины пластической деформации анизотропия эффекта Баушингера уменьшается и в области развитых пластических деформаций практически исчезает.

1. Гігіняк Ф. Ф., Лебедєв А. О., Шкодзинський О. К. Міцність конструктивних матеріалів при малоцикловому навантаженні за умов складного напруженого стану. – Київ: Наук. думка, 2003. – 270 с.

2. *Ma Q., Levy C., Peri M.* The impact of the Bauschinger effect on the stress concentrations and stress intensity factors for eroded autofrettaged thick cylindrical pressure vessels // *J. Pressure Vessel Technol.* – 2012. – **134**, No 2. – P. 142–49.
3. *Chuna B. K., Jinna J. T., Lee J. K.* Modeling the Bauschinger effect for sheet metals: theory. Part 1 // *Int. J. of Plasticity.* – 2002. – **18**, No 5–6. – P. 571–595.
4. *Haddadia H., Bowviera S., Banub M. et al.* Towards an accurate description of the anisotropic behavior of sheet metals under large plastic deformation // *Int. J. of Plasticity.* – 2006. – **22**, No 12. – P. 2226–2271.
5. *Jordona J. B., Horstenmjera M. F., Solankia K., Xuea Y.* Damage and stress state influence on the Bauschinger effect in aluminum alloys // *Mech. of Materials.* – 2007. – **39**, No 10. – P. 920–931.
6. *Бастун В. Н.* Об эффекте Баушингера в трансверсально-изотропных материалах с кинематическим упрочнением // *Доп. НАН України.* – 2010. – № 3. – С. 51–56.
7. *Микляев П. Г., Фридман Я. Б.* Анизотропия механических свойств металлов. – Москва: Металлургия, 1986. – 225 с.
8. *Bastun V. N., Kaminsky A. A.* Applied problems in the mechanics of strain hardening of structural metallic materials // *Int. Appl. Mech.* – 2005. – **41**, No 10. – P. 1092–1129.
9. *Бастун В. Н., Шкаранута Л. М.* К определению связей между напряжениями и деформациями на основе учета деформационного упрочнения материала // *Пробл. прочности.* – 1987. – № 6. – С. 49–54.
10. *Бастун В. Н.* К оценке эффекта Баушингера в листовом материале // *Завод. лаборатория.* – 1976. – № 6. – С. 723–724.
11. *Бастун В. Н.* К условию пластичности ортотропных металлических материалов, получаемых путем обработки давлением // *Прикл. мех.* – 1993. – **29**, № 2. – С. 78–81.
12. *Ильюшин А. А.* Пластичность. Общая математическая теория. – Москва: Изд-во АН СССР, 1963. – 272 с.
13. *Ziegler H.* A modification of Prager's hardening rule // *Quart. Appl. Math.* – 1959. – No 17. – P. 55–65.
14. *Каминский А. А., Бастун В. Н.* Деформационное упрочнение и разрушение металлов при переменных процессах нагружения. – Киев: Наук. думка, 1985. – 167 с.

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

Поступило в редакцию 21.02.2013

В. М. Бастун

Прогнозування ефекту Баушингера в ортотропних матеріалах з трансляційним зміцненням при знакозмінному одновісному навантаженні

Викладено методикку прогнозування міри ефекту Баушингера в ортотропних металевих матеріалах, зміцнення яких здійснюється за гіпотезою трансляційного типу. Досліджено залежність міри ефекту Баушингера при одновісному знакозмінному навантаженні в напрямку осей симетрії від величини пластичної деформації. Наведено числовий приклад визначення міри ефекту Баушингера в товстій плиті, виготовленій із ортотропної сталі мартенситного класу. Показано, що матеріал проявляє значну анізотропію ефекту Баушингера в області малих пластичних деформацій, яка в разі їх збільшення практично зникає.

V. N. Bastun

Prediction of the Bauschinger effect in orthotropic materials with translational hardening under alternating uniaxial loading

The paper addresses a technique of predicting the Bauschinger effect measure in orthotropic materials, whose strain hardening is described by the translational-type hypothesis. The dependence of the Bauschinger effect measure on the value of a plastic strain under uniaxial alternating loading in the direction of symmetry axes is studied. A numerical example of determining the Bauschinger effect in a thick plate made of martensitic steel is presented. It is shown that the material demonstrates a significant anisotropy of the Bauschinger effect in the range of small plastic strains, which practically vanishes, as the strains increase.

Напружено-деформований стан необмеженого середовища із “залікованою” дисковою тріщиною

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Г. С. Кітом)

З використанням концепції межових шарів розв’язана некоректна задача визначення параметрів внутрішнього межового шару у площині тріщини, який при довільно заданих нормальних напруженнях на її поверхнях забезпечує їх повний контакт без додаткового тиску.

У роботі [1] запропоновано математичну інтерпретацію явища деформування тіла з дисковою тріщиною, в якій вона вважається частиною площини розриву параметрів напружено-деформованого стану нульового порядку [2] — внутрішнім межовим шаром (рос. — погранслоем). Використання концепції внутрішнього межового шару дає можливість за допомогою межового шару з тими або іншими параметрами формулювати і розв’язувати обернені задачі теорії тріщин, задачі управління напруженнями і переміщеннями на берегах тріщини, а разом з тим виконувати, крім класичних коректних і некоректних крайових умов на поверхнях тріщини, також і фізично обґрунтовану вимогу неперервності зміни пружних кутів повороту лінійних елементів на її фронті, забезпечуючи там плавне змикання її поверхонь.

1. Однорідний ізотропний пружний простір віднесемо до циліндричної системи координат $(R\alpha, R, R\gamma)$ і вважатимемо, що під дією навантаження у просторі реалізується осесиметричний відносно осі γ напружено-деформований стан. Відповідно до результатів [1] у площині майбутньої тріщини $\gamma = 0$ (разом із її серединною поверхнею) розподілимо пелену об’ємних сил

$$X_\alpha(\alpha) = 4k^2 \int_0^\infty \xi A(\xi, q) J_1(\xi\alpha) d\xi \quad (1)$$

з довільною твірною функцією $A(\xi, q)$, які зникають на нескінченності. У цьому випадку компоненти $u_\alpha(\alpha, \gamma)$ і $u_\gamma(\alpha, \gamma)$ вектора пружного переміщення \vec{u} у напрямку осей α і γ відповідно визначаються розв’язками рівнянь рівноваги

$$k^2 \partial_\alpha \theta + 2\partial_\gamma \omega_\beta = \delta(\gamma) X_\alpha(\alpha), \quad k^2 \partial_\gamma \theta - 2\alpha^{-1} \partial_\alpha (\alpha \omega_\beta) = 0 \quad (2)$$

стосовно першого інваріанта тензора деформації і компоненти вектора локального жорсткого повороту $\vec{\Omega} = 0,5 \operatorname{rot} \vec{u}$

$$\theta = \operatorname{div} \vec{u} = \alpha^{-1} \partial_\alpha (\alpha u_\alpha) + \partial_\gamma u_\gamma, \quad 2\omega_\beta = (\operatorname{rot} \vec{u})_\beta = \partial_\gamma u_\alpha - \partial_\alpha u_\gamma \quad (3)$$

і подаються інтегралами Ганкеля

$$\begin{aligned}
 u_\alpha(\alpha, \gamma) &= -(k^2 + 1) \int_0^\infty A(\xi, q) \exp -\xi|\gamma|J_1(\xi\alpha) d\xi + (k^2 - 1)|\gamma| \int_0^\infty \xi A(\xi, q) \times \\
 &\quad \times \exp -\xi|\gamma|J_1(\xi\alpha) d\xi, \\
 u_\gamma(\alpha, \gamma) &= (k^2 - 1)|\gamma| \int_0^\infty \xi A(\xi, q) \exp -\xi|\gamma|J_0(\xi\alpha) d\xi.
 \end{aligned} \tag{4}$$

За відомими компонентами (4) вектора пружного переміщення, співвідношеннями (3) та законом Гука обчислимо характеристики напружено-деформованого стану:

$$\begin{aligned}
 \theta(\alpha, \gamma) &= -2 \int_0^\infty \xi A(\xi, q) \exp -\xi|\gamma|J_0(\xi\alpha) d\xi, \\
 \omega_\beta(\alpha, \gamma) &= k^2 \operatorname{sgn} \gamma \int_0^\infty \xi A(\xi, q) \exp -\xi|\gamma|J_1(\xi\alpha) d\xi,
 \end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\gamma\gamma}(\alpha, \gamma) &= 2\mu \times \\
 &\quad \times \left\{ \int_0^\infty \xi A(\xi, q) \exp -\xi|\gamma|J_0(\xi\alpha) d\xi - (k^2 - 1) \int_0^\infty \xi^2 A(\xi, q) \exp -\xi|\gamma|J_0(\xi\alpha) d\xi \right\},
 \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\gamma}(\alpha, \gamma) &= 2\mu \times \\
 &\quad \times \left\{ \operatorname{sgn} \gamma \int_0^\infty k^2 A(\xi, q) \exp -\xi|\gamma|J_1(\xi\alpha) d\xi - (k^2 - 1)\gamma \int_0^\infty \xi^2 A(\xi, q) \exp -\xi|\gamma|J_1(\xi\alpha) d\xi \right\}.
 \end{aligned}$$

У рівняннях (2) і поданнях (4)–(6) $k^2 = 2(l - \nu)/(l - 2\nu)$, ν — коефіцієнт Пуассона.

Отже, відповідно до подань (5) та (6) компонента $\omega_\beta(\alpha, \gamma)$ вектора локального жорсткого повороту $\vec{\Omega}$ і дотичне напруження $\sigma_{\alpha\gamma}(\alpha, \gamma)$ мають стрибки під час переходу через площину $\gamma = 0$, що є механічним проявом внутрішнього межового шару, а розподілена пелена об'ємних сил $X_\alpha(\alpha)(1)$ є механізмом його реалізації, його механічною, а відтак, і математичною моделлю.

2. Нехай під дією зовнішнього нормального навантаження береги дискової тріщини розходяться і перестають контактувати. Задача полягає в знаходженні такої об'ємної сили $X_\alpha(\alpha)(1)$, яка забезпечує відсутність розкриття тріщини, її механічне “заліковування” при довільно заданому, симетричному відносно осі α розподілі нормальних напружень на її поверхнях. Отже, маємо крайові умови:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\gamma\gamma}(\alpha, \pm 0) &= -\sigma_{\gamma\gamma}^0 f(\alpha^2) \quad (0 \leq \alpha \leq 1), \\
 u_\gamma(\alpha, \pm 0) &= 0 \quad (0 \leq \alpha < \infty),
 \end{aligned} \tag{7}$$

які, з погляду класичної теорії пружності, є некоректними, оскільки стосуються одночасного задання однойменних складових векторів напруження і переміщення. Оскільки подання (4) автоматично забезпечує виконання другої умови (7), то відповідно до виразу (6) і першої умови (7) для визначення функції $A(\xi, q)$ одержимо інтегральне рівняння першого роду

$$\int_0^{\infty} \xi A(\xi, q) J_0(\xi \alpha) d\xi = -\frac{\sigma_{\gamma\gamma}^0}{2\mu} f(\alpha^2) \quad (0 \leq \alpha \leq 1), \quad (8)$$

розв'язок якого подамо узагальненим рядом Неймана [3]

$$\xi A(\xi, q) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{J_{2n-q+1}(\xi)}{\xi^q}. \quad (9)$$

Ряд (9) підставимо в інтегральне рівняння (8) та обчислимо розривний інтеграл Вебера–Шафхейтліна [4] і в результаті одержимо рівняння для визначення коефіцієнтів a_n :

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{\Gamma(n-q+1)F(n-q+1; -n; 1; \alpha^2)}{2^q \Gamma(n+1)} = -\frac{\sigma_{\gamma\gamma}^0}{2\mu} f(\alpha^2) \quad (0 \leq \alpha \leq 1). \quad (10)$$

Оскільки $F(n-q+1; -n; 1; \alpha^2)$ і є поліномами Якобі, то ряд у лівій частині (10) стосовно коефіцієнтів a_n є рядом за поліномами Якобі [4] з аргументом $(1-2\alpha^2)$, які утворюють повну і ортогональну систему функцій на проміжку $[0, 1]$, то коефіцієнти a_n існують при довільній неперервній функції $f(\alpha^2)$ та обчислюються за формулою ортогональності.

За відомими коефіцієнтами a_n і поданням (1) знайдемо розподіл об'ємної сили $X_\alpha(\alpha)$, яка забезпечує нерозкриття тріщини при заданих на її берегах нормальних напруженнях:

$$X_\alpha(\alpha) = 4k^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n \int_0^{\infty} \frac{J_{2n-q+1}(\xi)}{\xi^q} J_1(\xi \alpha) d\xi.$$

Обчислення розривного інтеграла Вебера–Шафхейтліна дає в області $0 \leq \alpha \leq 1$

$$X_\alpha(\alpha) = 4k^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{\Gamma(n-q+1,5)\alpha}{2^q \Gamma(n+0,5)} F(n-q+1,5; -n+0,5; 2; \alpha^2) \quad (11)$$

і в області $0 \leq \alpha < \infty$ —

$$X_\alpha(\alpha) = 4k^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{\Gamma(n-q+1,5)F(n-q+1,5; -n+0,5; 2n-q+2; \alpha^{-2})}{2^q \Gamma(2n-q+2)\Gamma(-n+q+0,5)\alpha^{2n-2q+2}}. \quad (12)$$

Отже, відповідно до подань (11) і (12), об'ємна сила $X_\alpha(\alpha)$ має різні, залежні від параметра q аналітичні вирази в областях $0 \leq \alpha < 1$ і $1 \leq \alpha < \infty$. Оскільки ці вирази у точці $\alpha = 1$ можуть давати різні значення, то будемо вимагати, щоб

$$\lim_{\alpha \rightarrow 1-0} X_\alpha(\alpha) = \lim_{\alpha \rightarrow 1+0} X_\alpha(\alpha), \quad \lim_{\alpha \rightarrow \infty} X_\alpha(\alpha) = 0. \quad (13)$$

Відзначимо, що при виконанні умов (13) усі характеристики напружено-деформованого стану також будуть неперервними на фронті тріщини і зникатимуть на нескінченності. Оскільки гіпергеометрична функція Гаусса $F(a, b, c; x^2)$, яка входить у вирази (11) і (12), є неперервною в точці $x = 1$ при умові $c - a - b > 0$, то умови (13) будуть виконуватися, якщо параметр q обмежений нерівністю

$$0 < q < 0,5. \quad (14)$$

Тепер за поданнями (4)–(6) і відомою твірною функцією $A(\xi, q)$ можна обчислити усі характеристики напружено-деформованого стану у середовищі із “залікованою” дисковою щілиною, який зумовлений пеленою об’ємних сил (11) і (12). При цьому при виконанні нерівності (14) усі характеристики будуть неперервними на фронті тріщини і зникатимуть на нескінченності. Значимо, що є справедливою рівність:

$$X_\alpha(\alpha) = 4|\omega_\beta(\alpha, \pm 0)| = 2\mu^{-1}|\sigma_{\alpha\gamma}(\alpha, \pm 0)|, \quad (15)$$

яка є наслідком співвідношень (1), (5), (6) і простими залежностями пов’язує об’ємну силу $X_\alpha(\alpha)$, компоненту $\omega_\beta(\alpha, \pm 0)$ вектора $\vec{\Omega}$ і дотичне напруження $\sigma_{\alpha\gamma}(\alpha, \pm 0)$.

4. Якщо припустити, що поза межами щілини межовий шар відсутній (дотичні напруження нульові), то умова $X_\alpha(\alpha) = 0$ в області $1 \leq \alpha < \infty$ буде виконуватися, якщо параметр $q = -0,5$. Тоді на проміжку $0 \leq \alpha \leq 1$ за поданням (11) виявимо для розподіленої тут масової сили

$$\begin{aligned} X_\alpha(\alpha) &= 4k\sqrt{2}k^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{\Gamma(n+1)\alpha}{\Gamma(n+0,5)} F(n+2; -n+0,5; 2; \alpha^2) = \\ &= \frac{4k\sqrt{2}k^2\alpha}{\sqrt{(1-\alpha^2)}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{\Gamma(n+1)\alpha}{\Gamma(n+0,5)} F(-n; n+1,5; 2; \alpha^2) \end{aligned}$$

класичну кореневу особливість. У відповідності з рівністю (15) компонента $\omega_\beta(\alpha, \pm 0)$ вектора також необмежено $\vec{\Omega}$ зростає, що суперечить гіпотезі суцільності.

1. Галазюк В. А., Сулим Г. Т. Рівновага дискової щілини з поверхневим шаром з реологічними властивостями // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – № 4. – С. 17–33.
2. Трудделл К. Первоначальный курс механики сплошных сред. – Москва: Мир, 1975. – 592 с.
3. Галазюк В. А. Обмежений розв’язок крайової задачі про напружено-деформований стан пружного тіла з абсолютно жорстким дископодібним включенням нульової товщини // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1987. – № 12. – С. 23–27.
4. Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям. – Москва: Наука, 1979. – 832 с.

Львівський національний університет
ім. Івана Франка

Надійшло до редакції 19.03.2013

В. А. Галазюк, Г. Т. Сулим

Напряженно-деформированное состояние неограниченной среды с “залеченной” дисковой трещиной

С применением концепции граничных слоев решена некорректная задача определения параметров внутреннего граничного слоя в плоскости трещины, который при произвольно заданных нормальных напряжениях на его поверхностях обеспечивает их полный контакт без дополнительного давления.

V. A. Halazyuk, G. T. Sulym

Stress-strain state of the unlimited medium with a “healed” disc crack

Using the conception of internal boundary layers, the ill-posed problem of determining the parameters of an internal boundary layer in the crack plane is solved. The boundary layer provides the full contact without additional pressure by arbitrarily specified normal stresses on the crack surface.

А. Я. Григоренко, Л. В. Соколова, М. В. Романишин

Решение задач о свободных колебаниях конических оболочек переменной толщины на основе уточненной модели

(Представлено академиком НАН Украины В. Д. Кубенко)

Развивается численно-аналитический подход для исследования свободных колебаний конических изотропных оболочек переменной толщины на основе уточненной модели, который базируется на сплайн-аппроксимации неизвестных функций. Расчеты произведены для разных типов граничных условий. Исследовано влияние переменной толщины на характер поведения динамических характеристик конических оболочек. Проведено сравнение значений динамических характеристик для конических оболочек постоянной и переменной толщины.

Конические оболочки переменной толщины находят широкое применение во многих отраслях современной техники. Одним из важных аспектов обеспечения прочности оболочек является получение информации об их свободных колебаниях.

Обзор исследований по свободным колебаниям оболочек приведен в [1–3].

Решение задач о свободных колебаниях конических оболочек с переменной толщиной связано с большими трудностями вычислительного характера. В рамках классической теории оболочек такой подход был применен в [4].

В данной работе проводится исследование свободных колебаний конических оболочек с переменной толщиной на основе уточненной модели [5], предлагается эффективная численная методика исследования свободных колебаний конических оболочек переменной жесткости. В основу методики положено применение сплайн-аппроксимации и метода коллокации, с помощью которых исходная краевая задача на собственные значения для систем дифференциальных уравнений в частных производных сводится к соответствующей задаче для системы обыкновенных дифференциальных уравнений [4, 6]. Последняя решается численным методом дискретной ортогонализации в сочетании с методом пошагового поиска. Предлагаемая методика позволяет провести исследование свободных колебаний конических оболочек с произвольным законом изменения толщины при сложных граничных условиях.

Исходные соотношения. Рассмотрим задачу о свободных колебаниях изотропной конической оболочки переменной толщины $h(s, \theta)$ в криволинейной ортогональной системе координат (s, θ) , где s — длина дуги меридиана; θ — центральный угол в параллельном круге. Параметры Ламе в данном случае равны: $A = 1$, $B = r$.

Согласно теории Тимошенко–Миндлина [4], уравнения, описывающие свободные колебания конических оболочек, будут иметь вид:

$$r \frac{\partial N_s}{\partial s} + \cos \varphi N_s - N_\theta \cos \varphi + \frac{\partial N_{\theta s}}{\partial \theta} = r \rho h \frac{\partial^2 u}{\partial t^2},$$

$$\frac{\partial N_\theta}{\partial \theta} + r \frac{\partial N_{s\theta}}{\partial s} + \cos \varphi N_{s\theta} + \cos \varphi N_{\theta s} + \sin \varphi Q_\theta = r \rho h \frac{\partial^2 v}{\partial t^2},$$

$$\begin{aligned}
r \frac{\partial Q_s}{\partial s} + \cos \varphi Q_s + \frac{\partial Q_\theta}{\partial \theta} - \sin \varphi N_\theta &= r \rho h \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}, \\
r \frac{\partial M_s}{\partial s} + \cos \varphi M_s + \frac{\partial M_{\theta s}}{\partial \theta} - \cos \varphi M_\theta - r Q_s &= \frac{r \rho h^3}{12} \frac{\partial^2 \Psi_s}{\partial t^2}, \\
\frac{\partial M_\theta}{\partial \theta} + \cos \varphi (M_{s\theta} + M_{\theta s}) + r \frac{\partial M_{s\theta}}{\partial s} - r Q_\theta &= \frac{r \rho h^3}{12} \frac{\partial^2 \Psi_\theta}{\partial t^2},
\end{aligned} \tag{1}$$

где φ — угол, образованный нормалью к координатной поверхности и осью вращения; r — радиус параллельного круга; t — время; u, v, w — перемещение точек срединной поверхности; ρ — плотность материала; ω — частота свободных колебаний оболочки.

Представим связь между деформациями и перемещениями:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_s &= \frac{\partial u}{\partial s}, \quad \varepsilon_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r} u + \frac{\sin \varphi}{r} w, \quad \varepsilon_{s\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{\partial v}{\partial s} - \frac{\cos \varphi}{r} v, \\
\kappa_s &= \frac{\partial \psi_s}{\partial s}, \quad \kappa_\theta = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial \psi_\theta}{\partial \theta} + \psi_s \cos \varphi - \frac{\sin \varphi}{r} \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} + u \cos \varphi + w \sin \varphi \right) \right\}, \\
2\kappa_{s\theta} &= \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_s}{\partial \theta} + \frac{\partial \psi_\theta}{\partial s} - \frac{\psi_\theta}{r} \cos \varphi - \frac{\sin \varphi}{r^2} \left(\frac{\partial u}{\partial \theta} - v \cos \varphi \right), \\
\gamma_s &= \psi_s - \vartheta_s, \quad \gamma_\theta = \psi_\theta - \vartheta_\theta, \quad \vartheta_s = -\frac{\partial w}{\partial s}, \quad \vartheta_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial \theta} + \frac{v \sin \varphi}{r},
\end{aligned} \tag{2}$$

где $\vartheta_s, \vartheta_\theta$ — углы поворота нормали без учета поперечных сдвигов; γ_s, γ_θ — углы поворота нормали, вызванные поперечным сдвигом.

Для нормальных и сдвигающих усилий $N_s, N_\theta, N_{s\theta}, N_{\theta s}$, сгибающих и крутильных моментов $M_s, M_\theta, M_{s\theta}, M_{\theta s}$, перерезывающих усилий Q_s, Q_θ при условии изотропного материала справедливо такое соотношение:

$$\begin{aligned}
N_s &= C_{11} \varepsilon_s + C_{12} \varepsilon_\theta, \quad N_\theta = C_{12} \varepsilon_s + C_{22} \varepsilon_\theta, \quad N_{s\theta} = C_{66} \varepsilon_{s\theta} + \frac{2 \sin \varphi}{r} D_{66} \kappa_{s\theta}, \\
M_s &= D_{11} \kappa_s + D_{12} \kappa_\theta, \quad M_\theta = D_{12} \kappa_s + D_{22} \kappa_\theta, \quad M_{s\theta} = M_{\theta s} = 2D_{66} \kappa_{s\theta}, \\
Q_s &= K_1 \gamma_s Q_\theta = K_2 \gamma_\theta.
\end{aligned} \tag{3}$$

Из системы уравнений (1)–(3) получим пять эквивалентных дифференциальных уравнений относительно трех переменных u, v, w точек срединной поверхности оболочки

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} &= F_u \left(u, \frac{\partial u}{\partial s}, \frac{\partial u}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 u}{\partial s^2}, v, \frac{\partial v}{\partial s}, \frac{\partial v}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 v}{\partial s \partial \theta}, w, \frac{\partial w}{\partial s} \right), \\
\frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} &= F_v \left(u, \frac{\partial u}{\partial s}, \frac{\partial u}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial \theta}, v, \frac{\partial v}{\partial s}, \frac{\partial v}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 v}{\partial s^2}, w, \frac{\partial w}{\partial \theta}, \frac{\partial \psi_s}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial s \partial \theta}, \psi_\theta, \frac{\partial \psi_\theta}{\partial s}, \frac{\partial^2 \psi_\theta}{\partial s^2} \right), \\
\frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} &= F_w \left(u, \frac{\partial u}{\partial s}, v, \frac{\partial v}{\partial \theta}, w, \frac{\partial w}{\partial s}, \frac{\partial w}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 w}{\partial s^2}, \psi_s, \frac{\partial \psi_s}{\partial s}, \psi_\theta, \frac{\partial \psi_\theta}{\partial \theta} \right), \\
\frac{\partial^2 \psi_s}{\partial \theta^2} &= F_{\psi_s} \left(u, \frac{\partial u}{\partial s}, \frac{\partial u}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 u}{\partial s^2}, v, \frac{\partial v}{\partial s}, \frac{\partial v}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 v}{\partial s \partial \theta}, w, \frac{\partial w}{\partial s}, \psi_s, \frac{\partial \psi_s}{\partial s}, \frac{\partial \psi_s}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial s^2}, \right. \\
&\quad \left. \psi_\theta, \frac{\partial \psi_\theta}{\partial s}, \frac{\partial \psi_\theta}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 \psi_\theta}{\partial s \partial \theta} \right),
\end{aligned} \tag{4}$$

$$\frac{\partial^2 \psi_\theta}{\partial \theta^2} = F_{\psi_\theta} \left(u, \frac{\partial u}{\partial s}, \frac{\partial u}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial \theta}, v, \frac{\partial v}{\partial s}, \frac{\partial v}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 v}{\partial s^2}, w, \frac{\partial w}{\partial \theta}, \psi_s, \frac{\partial \psi_s}{\partial s}, \frac{\partial \psi_s}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial s \partial \theta}, \right. \\ \left. \psi_\theta, \frac{\partial \psi_\theta}{\partial s}, \frac{\partial \psi_\theta}{\partial \theta}, \frac{\partial^2 \psi_\theta}{\partial s^2} \right),$$

где $F_u, F_v, F_w, F_{\psi_s}, F_{\psi_\theta}$ — линейные дифференциальные операторы.

На торцах и прямолинейных краях граничные условия могут иметь такой вид:

а) жесткое закрепление

$$u = v = w = \psi_s = \psi_\theta = 0; \quad (5)$$

б) шарнирное опирание

$$\frac{\partial u}{\partial s} = v = w = \frac{\partial \psi_s}{\partial s} = \psi_\theta = 0 \quad (\text{на торцах}), \quad (6)$$

$$u = \frac{\partial v}{\partial \theta} = w = \psi_s = \frac{\partial \psi_\theta}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{на прямолинейных контурах}).$$

Методика решения. Решение системы уравнений (5) будем искать в виде

$$u = \sum_{i=0}^N u_i(\theta) \varphi_{1i}(s), \quad v = \sum_{i=0}^N v_i(\theta) \varphi_{2i}(s), \quad w = \sum_{i=0}^N w_i(\theta) \varphi_{3i}(s), \quad (7)$$

$$\psi_s = \sum_{i=0}^N \psi_{si}(\theta) \varphi_{4i}(s), \quad \psi_\theta = \sum_{i=0}^N \psi_{\theta i}(\theta) \varphi_{5i}(s),$$

где $u_i(\theta), v_i(\theta), w_i(\theta), \psi_{si}, \psi_{\theta i}$ ($i = 0, \dots, N$) — искомые функции; $\varphi_{ji}(s)$ ($j = 1, \dots, 5$) — функции, построенные с помощью B -сплайнов третьей степени ($N \geq 4$). Выбор функций $\varphi_{ji}(s)$ ($j = 1, \dots, 5$) обусловлен требованиями удовлетворить граничные условия при $s = \text{const}$ с помощью линейных комбинаций B -сплайнов 3-й степени.

Подставив (7) в уравнения (4), требуем, чтобы они удовлетворялись в заданных точках коллокации $\xi_k \in [s_a, s_b]$, $k = 0, \dots, N$. В случае четного числа узлов сетки ($N = 2n + 1$, $n \geq 3$) и при условии, что узлы коллокации удовлетворяют требованиям $\xi_{2i} \in [s_{2i}, s_{2i+1}]$, $\xi_{2i+1} \in [s_{2i}, s_{2i+1}]$ ($i = 0, \dots, n$), на отрезке сетки $[s_{2i}, s_{2i+1}]$ имеем два узла коллокации, а на соседних отрезках $[s_{2i+1}, s_{2i+2}]$ узлы коллокации отсутствуют. На каждом из отрезков сетки $[s_{2i}, s_{2i+1}]$ точки коллокации выбираются следующим образом: $\xi_{2i} = s_{2i} + z_1 h$, $\xi_{2i+1} = s_{2i} + z_2 h$ ($i = 0, \dots, n$), где h — шаг сетки; z_1 и z_2 — корни полинома Лежандра второго порядка на отрезке $[0, 1]$, которые равняются: $z_1 = 1/2 - \sqrt{3}/6$ и $z_2 = 1/2 + \sqrt{3}/6$. Такой выбор точек коллокации является оптимальным и существенно повышает порядок точности аппроксимации. После всех преобразований получим систему $N + 1$ линейных дифференциальных уравнений относительно $u_i, v_i, w_i, \psi_{si}, \psi_{\theta i}$. Если ввести обозначения

$$\Phi_{lj} = [\varphi_{ij}^{(l)}(\xi_k)]_i, \quad k = 0, \dots, N, \quad l = 0, \dots, 2,$$

$$\bar{u}^T = \{u_0, \dots, u_N\} \bar{v}^T = \{v_0, \dots, v_N\} \bar{w}^T = \{w_0, \dots, w_N\},$$

$$\bar{\psi}_s^T = \{\psi_{s0}, \dots, \psi_{sN}\} \bar{\psi}_\theta^T = \{\psi_{\theta 0}, \dots, \psi_{\theta N}\},$$

$$\begin{aligned}
\bar{a}_{1r}^T &= \{a_{1r}(\theta, \xi_0), \dots, a_{1r}(\theta, \xi_N)\}, & r = 1, \dots, 10, \\
\bar{a}_{2r}^T &= \{a_{2r}(\theta, \xi_0), \dots, a_{2r}(\theta, \xi_N)\}, & r = 1, \dots, 15, \\
\bar{a}_{3r}^T &= \{a_{3r}(\theta, \xi_0), \dots, a_{3r}(\theta, \xi_N)\}, & r = 1, \dots, 12, \\
\bar{a}_{4r}^T &= \{a_{4r}(\theta, \xi_0), \dots, a_{4r}(\theta, \xi_N)\}, & r = 1, \dots, 18, \\
\bar{a}_{5r}^T &= \{a_{5r}(\theta, \xi_0), \dots, a_{5r}(\theta, \xi_N)\}, & r = 1, \dots, 18, \\
\bar{a}_{111}^T &= \{a_{111}(\theta, \xi_0, \omega), \dots, a_{111}(\theta, \xi_N, \omega)\}, & \bar{a}_{216}^T = \{a_{216}(\theta, \xi_0, \omega), \dots, a_{216}(\theta, \xi_N, \omega)\}, \\
\bar{a}_{313}^T &= \{a_{313}(\theta, \xi_0, \omega), \dots, a_{313}(\theta, \xi_N, \omega)\}, & \bar{a}_{419}^T = \{a_{419}(\theta, \xi_0, \omega), \dots, a_{419}(\theta, \xi_N, \omega)\}, \\
\bar{a}_{519}^T &= \{a_{519}(\theta, \xi_0, \omega), \dots, a_{519}(\theta, \xi_N, \omega)\},
\end{aligned}$$

а также для матрицы $A = [a_{ij}]$ ($i, j = 0, \dots, N$) и вектора $\bar{c} = \{c_0, \dots, c_N\}$ обозначить через $\bar{c} \cdot A$ матрицу $[c_i a_{ij}]$, то система дифференциальных уравнений (4) примет вид

$$\begin{aligned}
u'' &= (\Phi_{01}a_{11} + \Phi_{11}a_{12} + \Phi_{21}a_{14} + \Phi_{01}a_{111})u + (\Phi_{01}a_{13})u' + (\Phi_{02}a_{15} + \Phi_{12}a_{16})v + \\
&\quad + (\Phi_{02}a_{17} + \Phi_{12}a_{18})v' + (\Phi_{03}a_{19} + \Phi_{13}a_{110})w, \\
v'' &= (\Phi_{01}a_{21} + \Phi_{11}a_{22})u + (\Phi_{01}a_{23} + \Phi_{11}a_{24})u' + (\Phi_{02}a_{25} + \Phi_{12}a_{26} + \Phi_{22}a_{28} + \Phi_{02}a_{216})v + \\
&\quad + (\Phi_{02}a_{27})v' + (\Phi_{03}a_{29})w + (\Phi_{03}a_{210})w' + (\Phi_{04}a_{211} + \Phi_{14}a_{212})\psi'_s + \\
&\quad + (\Phi_{05}a_{213} + \Phi_{15}a_{214} + \Phi_{25}a_{215})\psi_\theta, \\
w'' &= (\Phi_{01}a_{31} + \Phi_{11}a_{32})u + (\Phi_{02}a_{33})v + (\Phi_{02}a_{34})v' + (\Phi_{03}a_{35} + \Phi_{13}a_{36} + \Phi_{23}a_{38} + \\
&\quad + \Phi_{03}a_{313})w + (\Phi_{03}a_{37})w' + (\Phi_{04}a_{39} + \Phi_{14}a_{310})\psi_s + (\Phi_{05}a_{311})\psi_\theta + (\Phi_{05}a_{312})\psi'_\theta, \quad (8) \\
\psi''_s &= (\Phi_{01}a_{41} + \Phi_{11}a_{42} + \Phi_{21}a_{44})u + (\Phi_{01}a_{43})u' + (\Phi_{02}a_{45} + \Phi_{12}a_{46})v + \\
&\quad + (\Phi_{02}a_{47} + \Phi_{12}a_{48})v' + (\Phi_{03}a_{49} + \Phi_{13}a_{410})w + (\Phi_{04}a_{411} + \Phi_{14}a_{412} + \Phi_{24}a_{414} + \\
&\quad + \Phi_{04}a_{419})\psi_s + (\Phi_{04}a_{413})\psi'_s + (\Phi_{05}a_{415} + \Phi_{15}a_{416})\psi_\theta + (\Phi_{05}a_{417} + \Phi_{15}a_{418})\psi'_\theta, \\
\psi''_\theta &= (\Phi_{01}a_{51} + \Phi_{11}a_{52})u + (\Phi_{01}a_{53} + \Phi_{11}a_{54})u' + (\Phi_{02}a_{55} + \Phi_{12}a_{56} + \Phi_{22}a_{58})v + \\
&\quad + (\Phi_{02}a_{57})v' + (\Phi_{03}a_{59})w + (\Phi_{03}a_{510})w' + (\Phi_{04}a_{511} + \Phi_{14}a_{512})\psi_s + (\Phi_{04}a_{513} + \\
&\quad + \Phi_{14}a_{514})\psi'_s + (\Phi_{05}a_{515} + \Phi_{15}a_{516} + \Phi_{25}a_{518} + \Phi_{05}a_{519})\psi_\theta + (\Phi_{05}a_{517})\psi'_\theta.
\end{aligned}$$

Полученную систему (8) обыкновенных дифференциальных уравнений можно привести к нормальному виду:

$$\frac{d\bar{Y}}{d\theta} = A(\theta, \omega)\bar{Y} \quad (0 \leq \theta \leq b), \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned}
\bar{Y}^T &= \{u_0, \dots, u_N, u'_0, \dots, u'_N, v_0, \dots, v_N, v'_0, \dots, v'_N, w_0, \dots, w_N, w'_0, \dots, w'_N; \psi_{s0}, \dots, \\
&\quad \dots, \psi_{sN}, \psi'_{s0}, \dots, \psi'_{sN}, \psi_{\theta 0}, \dots, \psi_{\theta N}, \psi'_{\theta 0}, \dots, \psi'_{\theta N}\};
\end{aligned}$$

$A(\theta, p)$ — квадратная матрица порядка $10(N+1) \times 10(N+1)$.

Граничные условия (5), (6) для системы (9) можно записать в виде

$$B_1 \bar{Y}(0) = \bar{0}, \quad B_2 \bar{Y}(b) = \bar{0}. \quad (10)$$

Задача на собственные значения для системы обыкновенных дифференциальных уравнений (9) с граничными условиями (10) решалась методом дискретной ортогонализации в сочетании с методом пошагового поиска.

Решение задач. Анализ результатов. Упругие характеристики материала исследуемых оболочек таковы: $E = 1$; $\nu = 0,3$; $\rho = 1$.

Расчеты проведены по методу сплайн-коллокации при разном количестве точек коллокации практически совпадают ($N = 8; 10; 14$). Данные расчетов приведены для $N = 10$.

Оценка достоверности получаемых результатов осуществлялась путем сравнения частот цилиндрической оболочки ($R = 10, L = 20, h_0 = 2$) с частотами близких к ней конических оболочек эквивалентной массы со следующими геометрическими параметрами: $R = 10, L = 20, h_0 = 2$, угол конусности $\beta = 1^\circ$ (будем обозначать такой вариант геометрических параметров — С); $R = 10, L = 20, h_0 = 2, \beta = 2,5^\circ$ (будем обозначать такой вариант геометрических параметров — D). Рассматривался случай шарнирного опирания всех контуров. Для цилиндрической панели задача решалась путем аппроксимации функций перемещений двойными рядами Фурье:

$$\begin{aligned} u &= \sum_i \sum_j a_{kn} \cos(n\theta) \cos\left(\frac{\pi k}{L}s\right), & v &= \sum_i \sum_j b_{kn} \sin(n\theta) \sin\left(\frac{\pi k}{L}s\right), \\ w &= \sum_i \sum_j c_{kn} \cos(n\theta) \sin\left(\frac{\pi k}{L}s\right), & \psi_s &= \sum_i \sum_j d_{kn} \cos(n\theta) \cos\left(\frac{\pi k}{L}s\right), \\ \psi_\theta &= \sum_i \sum_j e_{kn} \cos(n\theta) \cos\left(\frac{\pi k}{L}s\right). \end{aligned} \quad (11)$$

Решение этой системы осуществлялось методом пошагового поиска и сравнивалось с частотами, полученными методом сплайн-коллокации для данной оболочки и близкими к ней коническими оболочками. В табл. 1 приведены следующие результаты расчета собственных частот для указанных граничных условий: А — задача решалась для случая цилиндрической оболочки с помощью аналитического подхода; В — задача решалась для случая цилиндрической оболочки с помощью предложенной численной методики; С, D — задача решалась для случая конических оболочек, геометрические параметры которых близки к рассматриваемой цилиндрической панели. Результаты приведены для частотного параметра $\Omega_m = \omega_m H_0 \sqrt{\rho/G_0} \cdot 10^2$ (m — номер частоты).

На основании предлагаемой методики были исследованы свободные колебания конической изотропной оболочки, жестко закрепленной по всем контурам с переменной в окружном

Таблица 1

Ω_m	А	В	С	D
Ω_1	7,01	7,08	7,06	7,03
Ω_2	9,09	9,39	9,21	8,94
Ω_3	9,86	9,87	9,83	9,57
Ω_4	9,99	10,00	9,85	9,82

Таблиця 2

Ω_m	α				
	0	0,05	0,1	0,15	0,2
Ω_1	7,85	7,82	7,76	7,67	7,56
Ω_2	8,20	8,21	8,23	8,25	8,26
Ω_3	9,09	9,09	9,10	9,11	9,13

направленні товщиною со следующими геометрическими параметрами: $R = 10$, $L = 20$, $\beta = \pi/6$, где L — длина образующей; R_0 — начальный радиус; β — угол конусности.

Толщина исследуемой оболочки изменяется по следующему закону:

$$h = h_0(1 + \alpha \cos \theta), \quad (12)$$

где $0 \leq \alpha \leq 0,2$; l — длина образующей; h_0 — толщина оболочки постоянной толщины и эквивалентной массы (в расчетах $h_0 = 2$). Результаты расчетов собственных частот указанных выше конических оболочек с соответствующими граничными условиями для различных значений параметра α приведены в табл. 2.

На основании данных в табл. 2 можно проследить характер различия значений собственных частот конических оболочек с переменной толщиной относительно оболочек с постоянной толщиной. Наблюдается уменьшение значения первой частоты и возростание значений второй и третьей частот при увеличении параметра α и на более высоких частотах.

1. Григоренко Я. М., Беспалова Е. И., Китайгородский А. Б., Шинжарь А. И. Свободные колебания элементов оболочечных конструкций — Киев: Наук. думка, 1986. — 171 с.
2. Leissa A. W. Vibration of shells. — NASA SP — 288. — Washington: US Government Printing Office, 1973. — 428 p.
3. Qatu M. S. Recent research advance in the dynamic behavior of shells: 1989–2000 // Appl. Mech. Rev. — 2002. — P. 415–434.
4. Григоренко А. Я., Мальцев С. А. Решение задач о свободных колебаниях конических оболочек переменной толщины // Доп. НАН України. — 2009. — № 7. — С. 63–69.
5. Mindlin R. D. An introduction to the mathematical theory of elastic plates. — Singapore: World Scientific, 2006. — 211 p.
6. Grigorenko A. Ya., Efimova T. L., Sokolova L. V. On one approach to studying free vibrations of cylindrical sheels of variable thickness in the circumferential direction within a refined statement // J. of Math. Sci. — 2010. — No 4. — P. 548–553.

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

Поступило в редакцию 26.02.2013

О. Я. Григоренко, Л. В. Соколова, М. В. Романішин

Розв'язання задач про вільні коливання конічних оболонок змінної товщини на основі уточненої моделі

Розвинуто чисельно-аналітичний підхід для дослідження вільних коливань конічних ізо- тропних оболонок змінної товщини на основі уточненої моделі, який базується на сплайн-апроксимації невідомих функцій. Розрахунки виконано для різних типів граничних умов. Досліджено вплив змінної товщини на характер поведінки динамічних характеристик конічної оболонки. Проведено порівняння значень динамічних характеристик для конічних оболонок сталої та змінної товщини.

A. Ya. Grigorenko, L. V. Sokolova, M. V. Romanishyn

Solving the problems of free vibrations of conical shells with variable thickness on the basis of a refined model

The paper considers free vibrations of thick conical shells with variable thickness within a refined model. The method of spline-approximation is used. Calculations were carried out for different types of boundary conditions. The influence of a variable thickness of shells on free vibrations is studied. The dynamical characteristics of conical shells with constant or variable thickness are compared.

Н. И. Ободан, В. А. Громов

Закритическая деформация и критические нагрузки для цилиндрической оболочки с расслоением по толщине

(Представлено академиком НАН Украины Я. М. Григоренко)

Рассматривается структура ветвления решений нелинейной краевой задачи теории тонкостенных оболочек для случая цилиндрической оболочки с областью расслоения. Установлено существование ветвей решения, отвечающих совместной и отдельной деформации слоев в области расслоения.

При исследовании процесса деформирования и оценке несущей способности цилиндрических оболочек с дефектами в виде расслоения возникает задача о “выщелкивании” слоя, которое является “инициатором” дальнейшей общей потери устойчивости системы; при этом возможен старт роста дефекта вследствие “выщелкивания” с увеличением области дефекта. Современные исследования в этом направлении [1–5] посвящены анализу распределения напряжения по толщине пакета, возможному росту расслоения, при этом подобласти и условия контакта в области расслоения описываются априори гипотезами типа Винклера; нелинейное поведение исследуется вплоть до локальной потери устойчивости.

1. Исследуется деформация цилиндрической оболочки радиусом R , длиной L , толщиной h , имеющей прямоугольную в плане область расслоения, характеризующуюся толщинами верхнего и нижнего слоев — h_1 и h_2 соответственно; оболочка подвергнута действию равномерного внешнего давления; торцы оболочки закреплены; x_1, x_2 соответствуют продольному и окружному направлениям соответственно. В области расслоения ($\Omega_d = \{x_{i,\min} \leq x_i \leq x_{i,\max}, i = 1, 2\}$) предполагается существование прямоугольных в плане под областей нормального контакта и раздельного деформирования слоев $\Omega_j = \{x_{i,\min}^j \leq x_i \leq x_{i,\max}^j, i = 1, 2\}, j = \overline{1, S}$: здесь $x_{i,\min}^j, x_{i,\max}^j$ — границы j -й подобласти раздельного деформирования. Рассматривается вариационная постановка нелинейной краевой задачи теории оболочек, обобщенная на случай многослойности (с использованием гипотезы ломаной нормали) [2], являющаяся вариационной задачей с неизвестной границей под областей нормального контакта и раздельного деформирования слоев. В качестве независимо варьируемых функций используются отыскиваемые в рамках итерационного процесса функции одной переменной $U_s^{(i_1)}(x_1)$ и $U_s^{(i_2)}(x_2)$, такие, что $U_s(x_1, x_2) = U_s^{(i_1)}(x_1)U_s^{(i_2)}(x_2)$, где $i_1 = i, i_2 = i - 1$ для четных i (номер итерации), $i_1 = i - 1, i_2 = i$ — для нечетных; здесь $U(x_1, x_2) = \{U_s(x_1, x_2), s = \overline{1, K}\}$ — вектор неизвестных функций задачи. Из условий стационарности соответствующего функционала следуют: системы обыкновенных дифференциальных уравнений относительно функций $U_s^{(i_1)}(x_1)$ ($U_s^{(i_2)}(x_2)$) с коэффициентами, содержащими интегралы от функций $U_s^{(i_2)}(x_2)$ ($U_s^{(i_1)}(x_1)$) и их производных (1); на границах неповрежденной части оболочки и прилегающей к ней подобласти контакта — интегральные условия совместности по обобщенным по соответствующей границе деформациям (2), интегральные условия равновесия по обобщенным тангенциальным усилиям и изгибающим

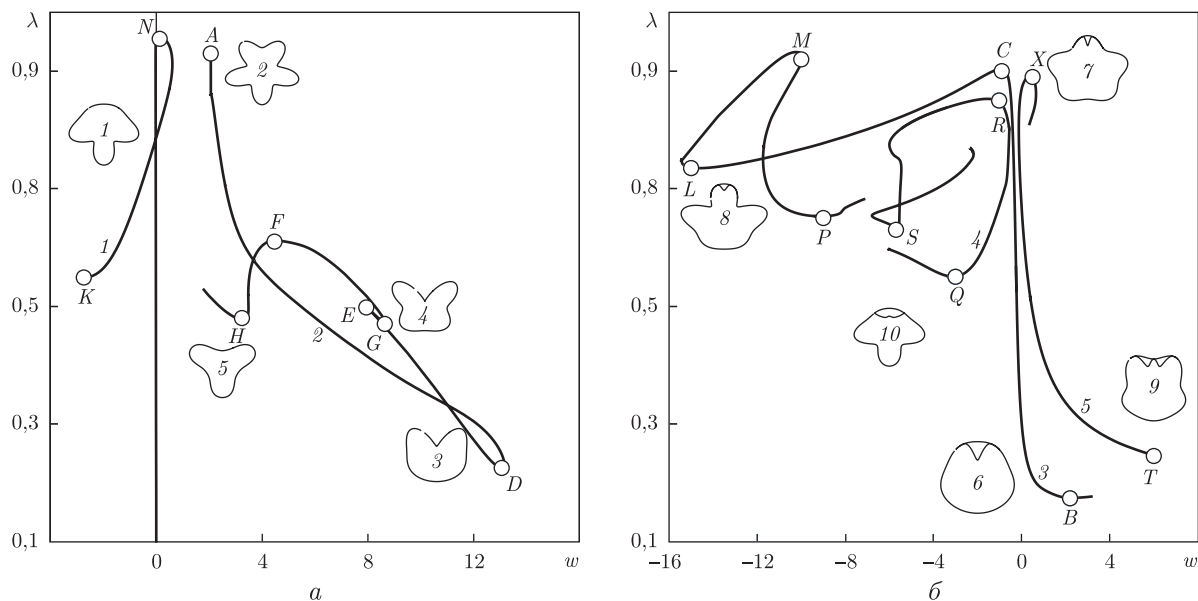


Рис. 1. Структура ветвления нелинейной краевой задачи: *a* — ветви, которым соответствуют формы с полным контактом слоев в зоне расслоения; *b* — формы с чередованием подобластей полного контакта и раздельной деформации слоев

моментам (3); на границах подобластей контакта и раздельного деформирования слоев — условия (2), (3), интегральные условия равновесия по обобщенным перерезывающим силам, сформулированные с учетом скачков по обобщенным перерезывающим силам на указанных границах (4); внутри и на границах подобластей нормального контакта слоев — условие непроникновения слоев (5); условия трансверсальности, для определения границ подобластей (6); на торцах оболочки — граничные условия (7). Решения одномерных задач строятся итеративно, сведением на каждой итерации краевой задачи к задаче Коши методом Ньютона, в число неизвестных задачи входят координаты границы; для обеспечения сходимости алгоритма использовался метод продолжения по параметру.

2. Указанный подход был применен для анализа структуры ветвления решений задачи (1)–(7) для условий шарнирного опирания на торцах оболочки. Установлено, что ветви решения задачи (1)–(7) в данном случае могут быть разделены на две группы в соответствии с характером деформации слоев оболочки в области расслоения. К первой группе ветвей относятся ветви, характеризующиеся полным нормальным контактом слоев в области расслоения, ко второй — характеризующиеся чередованием подобластей полного контакта и раздельной деформации слоев. На рис. 1 представлена характерная структура ветвления анализируемой нелинейной краевой задачи (для случая $L/R = 4$, $R/h = 150$, $\eta_d = h_1/h = 0,1$, $\Omega_d = \{0 \leq x_1 \leq L/R, -\pi/6 \leq x_2 \leq \pi/6\}$). Здесь по оси абсцисс отложен характерный безразмерный прогиб, по оси ординат — величина параметра нагружения (отношение значения действующей нагрузки к величине критической нагрузки, полученной для той же оболочки без области расслоения). Ветви решения с совместной деформацией слоев подобны по топологической структуре и фиксируемым на них формам деформации закритическим ветвям решения для случая оболочки без расслоения: данная часть структуры ветвления может рассматриваться как разрушение бифуркационной картины для случая монолитной оболочки вследствие снижения жесткости в облас-

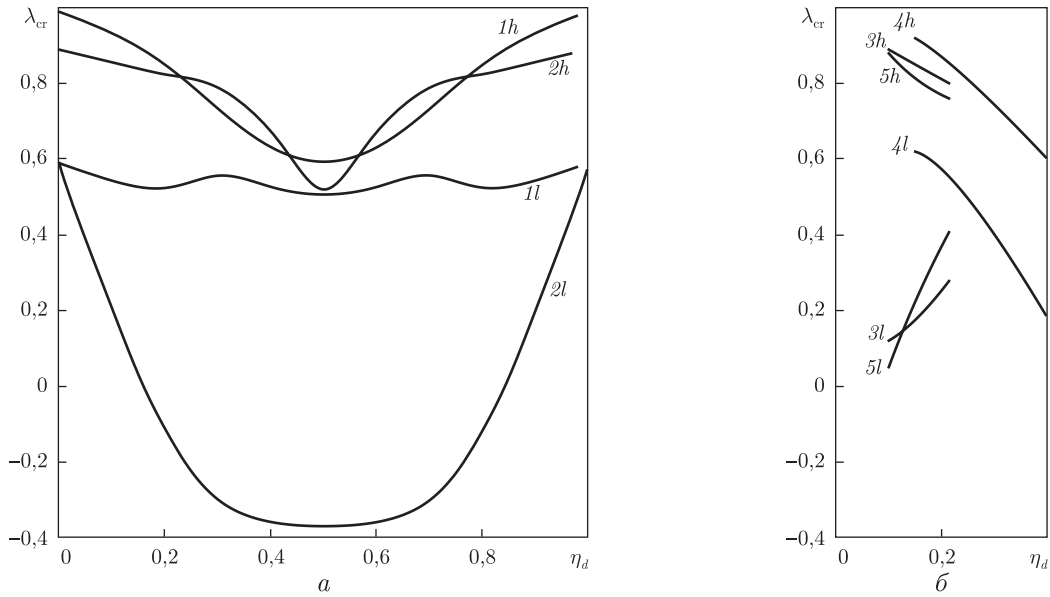


Рис. 2. Зависимость величины параметра нагружения для верхней и нижней особых точек ветвей решения от относительной толщины нижнего слоя в области расслоения: *а* — формы с полным контактом слоев; *б* — формы с чередованием подобластей полного контакта и раздельной деформации

ти расслоения. В случае раздельного деформирования фиксируются как формы с двумя подобластями контакта слоев, расположенными по краям области расслоения (“выщелкивание” нижнего слоя, $\Omega_1: x_{1,\min}^{(1)} \approx 0; x_{1,\max}^{(1)} \approx L/R; x_{2,\min}^{(1)} = -\pi/6 + \varphi_c; x_{2,\max}^{(1)} = \pi/6 - \varphi_c; \varphi_c \approx 0,01$) — ветви 3 и 4, так и формы с тремя подобластями контакта — двумя подобластями раздельного деформирования слоев ($\Omega_j: x_{1,\min}^{(j)} \approx 0; x_{1,\max}^{(j)} \approx L/R; j = 1, 2; \Omega_1: x_{2,\min}^{(1)} = -\pi/6 + \varphi_c; x_{2,\max}^{(1)} = -\varphi_c; \Omega_2: x_{2,\min}^{(2)} = \varphi_c; \Omega_2: x_{2,\min}^{(2)} = \pi/6 - \varphi_c; \varphi_c \approx 0,01$) — ветвь 5.

3. Широкомасштабный численный эксперимент для различных геометрических параметров показал, что в зависимости от геометрических характеристик как самой оболочки, так и области расслоения для каждой ветви первой группы может существовать ветвь с аналогичными формами деформации, но с раздельным деформированием слоев. При наличии области расслоения в виде полосы размеры подобластей контакта и раздельного деформирования слоев в продольном направлении близки к длине полосы; для случая одной подобласти раздельного деформирования слоев размеры указанной подобласти в окружном направлении либо практически совпадают с размерами области расслоения в данном направлении, либо, если размеры области расслоения в окружном направлении превышают некоторый предельный угол φ^* , равны данному углу и не зависят от размеров области расслоения. Величина φ^* определяется толщиной нижнего слоя.

На рис. 2 представлена характерная зависимость значений параметра нагружения, соответствующих верхним (*h*) и нижним (*l*) особым точкам рассмотренных выше ветвей решения, от параметра относительной толщины нижнего слоя оболочки в области расслоения η_d . Нумерация зависимости на рис. 2 и 3 соответствует номерам кривых на рис. 1. На рис. 3 для данных ветвей представлены указанные величины в функции от размеров области расслоения в окружном направлении $\varphi_0 = x_{2,\max} - x_{2,\min}$. Проведенные исследования показывают, что наличие зоны расслоения по толщине оболочки существенно изменяет

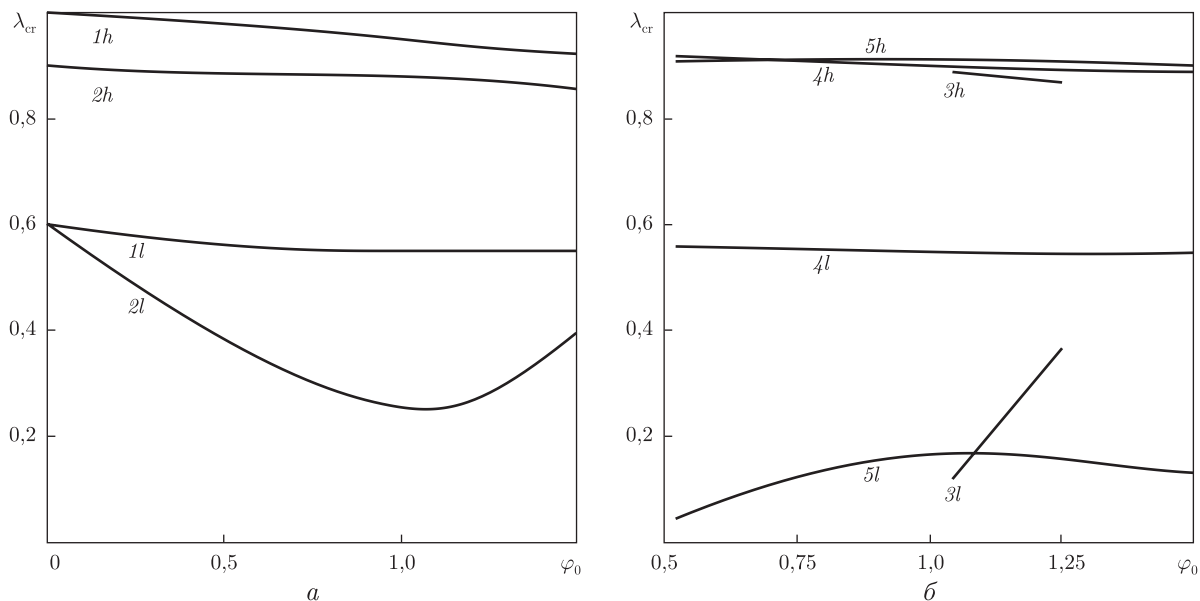


Рис. 3. Зависимость величины параметра нагружения для верхней и нижней особых точек ветвей решения от центрального угла (в радианах) области расслоения: *a* — формы с полным контактом слоев; *b* — формы с чередованием подобластей полного контакта и раздельной деформации

критические нагрузки и характер деформирования; при этом бифуркационная картина существенно отличается от осесимметричного случая.

1. Liew K. M., Zhao X., Ferreira A. J. M. A review of meshless methods for laminated and functionally graded plates and shells // Composite Structures. – 2011. – **93**. – P. 2031. – 2041.
2. Tian Y., Fu Y., Mao Y. Nonlinear static/dynamic analysis for elasto-plastic laminated plates with interfacial damage evolution // Composite Structures. – 2010. – **93**. – P. 103–112.
3. Turon A., Camanho P. P., Costa J., Renart J. Accurate simulation of delamination growth under mixed-mode loading using cohesive elements: Definition of interlaminar strengths and elastic stiffness // Composite Structures. – 2010. – **92**. – P. 1857–1864.
4. Моссаковский В. И., Ободан Н. И., Железко И. П. Нелинейная модель деформирования оболочек с расслоениями // Докл. АН СССР. – 1985. – **282**, № 5. – С. 1070–1073.
5. Nagashima T., Suemasu H. X-FEM analyses of a composite shell structure with a delamination // Computers and Structures. – 2010. – **88**. – P. 549–557.

Днепропетровский национальный университет
им. Олесь Гончара

Поступило в редакцию 22.01.2013

Н. І. Ободан, В. О. Громов

Закритична деформація та критичні навантаження для циліндричної оболонки з розшаруванням за товщиною

Розглянуто структуру розгалуження розв'язків нелінійної крайової задачі теорії тонкостінних оболонок для випадку циліндричної оболонки з областю розшарування. Встановлено наявність гілок розв'язку, що відповідають спільній та окремій деформації шарів оболонки в області розшарування.

N. I. Obodan, V. A. Gromov

Postcritical deformation and critical loads for a cylindrical shell with delamination over the thickness

The branching structure for the solutions of a non-linear boundary-value problem of the thin-walled shell theory for a cylindrical shell with a delamination area is considered. Solution branches corresponding to joint and separate deformations of layers in the delamination area are analyzed.



УДК 536-3,538.97

Д. А. Гаврюшенко

Вплив радіаційного опромінення на структуру конденсованих систем

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

Теоретично досліджується вплив радіаційного опромінення на особливості структурних характеристик рідинних систем із застосуванням фундаментальних рівнянь Боголобова, які було записано для випадку стаціонарного стану. Стан рідини під опроміненням, який є нерівноважним, розглядається як збурення рівноважного. Оскільки цей нерівноважний стан характеризується збуреним розподілом за імпульсами, то отримано систему інтегро-диференціальних рівнянь для визначення основної структурної характеристики рідинних систем — бінарної функції розподілу.

Створення ядерних реакторів нового покоління вимагає подальшого розвитку радіаційної фізики й радіаційного матеріалознавства. Насамперед, це зумовлено фізичними процесами, що відбуваються в таких установках, і, як наслідок, використанням якісно інших конструкційних матеріалів. Особливе місце серед ядерних реакторів нового покоління займають рідкосольові ядерні реактори, паливом для яких є радіоактивний розплав, а саме: хімічні сполуки радіоактивного елемента [1]. В рідкосольових ядерних реакторах тепло генерується прямо в розплавленій солі, тому важливо детально дослідити особливості процесів теплопередачі та інших процесів переносу в таких системах як у штатних, так і нештатних режимах роботи реактора, адже одною з головних переваг таких систем повинна бути повільна реакція на зростання температури. Також важливо знати тиск парів розплавлених солей та їх радіаційну стабільність [2].

Радіаційне опромінення конденсованого середовища призводить до помітної зміни рівноважних термодинамічних властивостей рідинних систем. Як відомо, термодинамічні властивості речовини визначаються її структурними властивостями. При радіаційному ж опроміненні в рідинах порушується термодинамічна рівновага і відбувається перебудова структури рідини. Відновлення рівноважної структури в рідинах супроводжується різноманітними релаксаційними процесами, головним чином, структурною релаксацією [3, 4]. Теплофізичні властивості рідини значною мірою залежать від характеру цих релаксаційних про-

© Д. А. Гаврюшенко, 2013

цесів. Проте питання детального аналізу релаксаційних процесів та визначення їх внеску у динамічні значення термодинамічних параметрів залишається дуже складним і потребує подальшого вивчення.

У загальному випадку, структурні характеристики конденсованих систем в стаціонарному стані вичерпно описуються парною функцією розподілу $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, де \vec{r}_1 та \vec{r}_2 — радіус-вектори положень центрів структурних одиниць (молекул, іонів, вакансій тощо). Знання цієї функції дає змогу описувати не лише структурні властивості конденсованого середовища (число найближчих сусідів, середню відстань між молекулами, характерний радіус кореляції та тощо), а й теплофізичні властивості конденсованої системи, як рівноважні, так і нерівноважні. Існує багато методів визначення парної функції розподілу: експериментальні, теоретичні та методи комп'ютерного моделювання. Переважна більшість цих методів дозволяє визначити цю функцію в рівноважному стані.

Під дією радіаційного опромінення конденсована система переходить до нерівноважного стану. Це, зокрема, пов'язано з тим, що радіаційне опромінення порушує розподіл Максвелла молекул за швидкостями. Це, в свою чергу, призводить до зменшення ентропії системи, що відповідає появі в системі інформації. Зрештою, через певний проміжок часу в результаті процесів структурної релаксації система приходить до стаціонарного стану. При цьому в системі є внутрішнє продукування ентропії, яке дорівнює зменшенню ентропії в результаті процесів опромінення.

Постає питання, як змінюється при цьому основна структурна характеристика конденсованого середовища — парна функція розподілу, яка є функцією лише просторових координат, а не швидкостей. Строгий статистичний опис термодинамічного стану рідини можна провести на основі рівняння Ліувілля. Однак, як відомо, рівняння Ліувілля є зворотним за часом, і в такому вигляді його не можна застосувати до опису незворотних процесів, що відбуваються в рідинах. М. М. Боголюбов розробив найбільш систематичні методи побудови відповідних кінетичних рівнянь на основі концепції частинних функцій розподілу [5]. Вводячи поняття s -частинкових функцій розподілу і використовуючи рівняння Ліувілля, він отримав ланцюжок зв'язаних рівнянь для цієї функції.

Для теоретичного розв'язання нашої задачі застосуємо фундаментальний метод кінетичних рівнянь Боголюбова. З цією метою використаємо друге рівняння ланцюжка Боголюбова для нерівноважної функції розподілу $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$, яка залежить від просторових координат \vec{r}_1, \vec{r}_2 , імпульсів \vec{p}_1, \vec{p}_2 та часу t [5]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_2}{\partial t} + \frac{\partial F_2}{\partial \vec{r}_1} \frac{\vec{p}_1}{m_0} + \frac{\partial F_2}{\partial \vec{r}_2} \frac{\vec{p}_2}{m_0} - \frac{\partial F_2}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} - \frac{\partial F_2}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_2} = \\ & = \rho \int \left[\frac{\partial F_3}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{\partial F_3}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_2} \right] d\vec{r}_3 d\vec{p}_3, \end{aligned} \quad (1)$$

де $F_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, t)$ — нерівноважна потрійна функція розподілу, що залежить від просторових координат $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$, імпульсів $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3$ та часу t ; $\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ — потенціал взаємодії структурних елементів, які знаходяться в точках \vec{r}_i, \vec{r}_j відповідно; $\rho = N/V$ — чисельна густина рідини; m_0 — маса структурного елемента.

Очевидно, що в рівноважному випадку рівняння (1) повинно зводитись до відомого рівняння для рівноважної парної функції розподілу $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, за допомогою якої обчислюються рівноважні термодинамічні властивості конденсованої системи. Справді, в рівноважному випадку функцію $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$ можна подати у вигляді добутку парної функції розпо-

ділу за координатами $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ та парної функції розподілу за імпульсами $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$. При цьому очевидно, що $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = f_1(\vec{p}_1)f_1(\vec{p}_2)$, де $f_1(\vec{p})$ має вигляд функції розподілу Максвелла за імпульсами, диференціальне рівняння для якої має вигляд

$$\frac{df_1}{d\vec{p}} + \frac{\vec{p}}{m_0 kT} f_1 = 0. \quad (2)$$

Зауважимо, що умовою рівноваги в даному випадку є не лише умова $\partial F_2/\partial t = 0$, але й умова (2).

Для доведення цього використаємо рівняння (1) у рівноважному випадку, тобто коли $\partial F_2/\partial t = 0$, та два рівняння ланцюжка Боголюбова–Борна–Гріна–Кірквуда–Івона (ББГКІ) для функцій $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:

$$\frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} - \frac{\rho}{kT} \int d\vec{r}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_3} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_2} + \frac{1}{kT} g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_2} - \frac{\rho}{kT} \int d\vec{r}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_3} = 0. \quad (4)$$

Помножимо рівняння (3) на $\frac{\vec{p}_1}{m_0} f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$, а рівняння (4) — на $\frac{\vec{p}_2}{m_0} f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$ та додамо їх, врахувавши, що $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = \int d\vec{p}_3 f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)$. В результаті одержуємо таке рівняння:

$$\begin{aligned} & \frac{f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{m_0} \left(\vec{p}_1 \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} + \vec{p}_2 \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_2} \right) + \\ & + \frac{f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{m_0 kT} \left(\vec{p}_1 \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} + \vec{p}_2 \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_2} \right) - \\ & - \frac{\rho(\vec{p}_1 + \vec{p}_2)}{m_0 kT} \int d\vec{r}_3 d\vec{p}_3 f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3) g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_3} = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Очевидно, що рівняння (5) з урахуванням факторизації рівноважних функцій $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$ та $f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)$, а також диференціального рівняння (2) збігається з рівнянням (1) у випадку $\partial F_2/\partial t = 0$ (рівноважна система).

Розглянемо рідинну систему, що знаходиться під дією радіаційного опромінювання від джерела з постійною потужністю. Очевидно, що в цьому випадку система стає нерівноважною, тобто розподіл Максвелла за імпульсами змінюється на інший розподіл, який визначається енергетичним спектром радіаційного опромінення. Зрозуміло, що в загальному випадку для цього розподілу співвідношення (2) не виконується. З часом, завдяки сталій величині флюенсу радіаційного випромінювання, система переходить до стаціонарного стану, в якому похідна $\partial F_2/\partial t$ дорівнює нулю. Зауважимо, що стаціонарний стан не є рівноважним станом, так що в цьому стані в системі існує продукування ентропії, зовнішнє радіаційне опромінення привносить до системи відповідну від'ємну ентропію, тому, звичайно, згідно з принципом Ле Шател'є–Брауна, в системі повинні відбуватися структурні зміни, які забезпечують це продукування ентропії. Ці структурні зміни повинні мати своє відображення в термінах парної функції розподілу $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

Легко зрозуміти, що у випадку стаціонарного стану рівняння (1) перетворюється на суму двох рівнянь, кожне з яких є рівнянням ланцюжка ББГКІ у випадку нерівноважного стану:

$$\begin{aligned} \frac{\vec{p}_1}{m_0} f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} - g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} - \\ - \rho \int d\vec{r}_3 d\vec{p}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\vec{p}_2}{m_0} f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_2} - g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_2} - \\ - \rho \int d\vec{r}_3 d\vec{p}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Інтегруючи будь-яке з цих рівнянь, наприклад (6), за \vec{p}_1 та \vec{p}_2 та враховуючи співвідношення $\int d\vec{p}_3 f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3) = f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$, отримуємо модифіковане рівняння ББГКІ у випадку нерівноважного стаціонарного стану, яке можна записати, ввівши ефективну температуру стаціонарного стану T_{ref} , у вигляді:

$$kT_{\text{ref}} \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} + g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} + \rho \int d\vec{r}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} = 0, \quad (8)$$

де kT_{ref} визначається співвідношенням:

$$kT_{\text{ref}} = - \frac{\int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \frac{\vec{p}_1}{m} f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \frac{\partial f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\partial \vec{p}_1}}. \quad (9)$$

Вираз (9) дозволяє визначити ефективну температуру системи в загальному випадку. Але у випадку, коли джерела випромінювання неперервно і рівномірно розподілені в об'ємі системи, функції розподілу $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$ та $f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)$ стають парними функціями своїх аргументів. Тоді визначення ефективної температури за допомогою формули (9) призводить до невизначеності типу 0/0. Для обчислення температури в цьому випадку розглянемо таку процедуру. Спочатку у виразі (9) обчислимо інтеграл за \vec{p}_2 , використовуючи можливість факторизації функції розподілу за імпульсами $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)$:

$$kT_{\text{ref}} \frac{\partial f_1(\vec{p}_1)}{\partial \vec{p}_1} = - \frac{\vec{p}_1}{m_0} f_1(\vec{p}_1), \quad (10)$$

де $f_1(\vec{p})$ — унарна функція розподілу за імпульсами. Беручи до уваги, що $f_1(\vec{p})$ — парна функція від \vec{p} , тобто $f_1(\vec{p}) = \psi(p^2)$, і, відповідно, $\partial f_1(\vec{p}) / \partial \vec{p}_1 = 2\vec{p}\psi'(p^2)$, після інтегрування за \vec{p}_1 отримуємо вираз, в якому не виникає згаданої вище невизначеності:

$$kT_{\text{ref}} = - \frac{1}{2m} \frac{\int d\vec{p}_1 \psi(p_1^2)}{\int d\vec{p}_1 \psi'(p_1^2)} = - \left(2m \int d\vec{p}_1 \psi'(p_1^2) \right)^{-1}. \quad (11)$$

Очевидно, що у випадку, коли $\psi(p^2)$ відповідає розподілу Максвелла за імпульсами, $kT_{\text{ref}} = kT$.

Таким чином, у стаціонарному стані структурні характеристики системи, що знаходиться під опромінюванням від джерела з постійною потужністю, описуються фундаментальними інтегро-диференціальними рівняннями статистичної рівноважної теорії рідин при ефективній температурі T_{ref} , яка в загальному випадку визначається виразом (9), а у випадку просторо-однорідного радіаційного опромінення сталої потужності — виразом (11).

Зауважимо, що зміна парної функції розподілу під дією радіаційного опромінення обов'язково призведе до зміни калоричного та термічного рівнянь стану. Зокрема, для калоричного рівняння стану можна записати такий вираз:

$$U(T, V, N) = (C_V)_{id}T + \frac{\rho^2}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|), \quad (12)$$

де $U(T, V, N)$ — внутрішня енергія системи; $(C_V)_{id}$ — теплоємність відповідного ідеального газу. Вираз для термічного рівняння стану набуває вигляду:

$$p(T, V, N) = \rho kT - \frac{\rho^2}{6V} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1}, \quad (13)$$

де $p(T, V, N)$ — тиск системи. Крім того, при цьому відбувається зміна хімічного потенціалу рідини $\mu(T, V, N)$ згідно з виразом

$$\mu(T, V, N) = \mu_{id} + \frac{\rho}{V} \int_0^1 d\lambda \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \lambda), \quad (14)$$

де μ_{id} — хімічний потенціал відповідного ідеального газу; λ — параметр вмикання взаємодії, зміна якого від 0 до 1 відповідає збільшенню частинок системи на одиницю.

Таким чином, можна зробити такий висновок: для визначення зміни структурних характеристик конденсованої системи під дією радіаційного опромінення необхідно мати детальну інформацію (експериментальну або теоретичну) щодо зміни розподілу Максвелла за імпульсами під дією радіаційного опромінення, щоб ідентифікувати коефіцієнти при невідомих функціях розподілу і, відповідно, обчислити значення ефективної температури T_{ref} .

Ми запропонували теоретичний метод отримання цієї інформації. З цією метою використали перше рівняння ланцюжка Боголюбова для унарної нерівноважної функції розподілу $F_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)$:

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{\partial F_1}{\partial \vec{r}_1} \vec{v}_1 = \rho \int \left[\frac{\partial F_2}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} \right] d\vec{r}_2 d\vec{p}_2. \quad (15)$$

У рівноважному випадку ліва і права частини цього рівняння дорівнюють нулю. Розглянемо випадок нерівноважної стаціонарної системи, коли радіаційне опромінення рівномірно розподілене за об'ємом системи. Тоді ліва частина також дорівнює нулю, а права не дорівнює нулю. Це означає, що в цьому випадку в правій частині рівняння Боголюбова (15) потрібен доданок типу “джерело”, потужність якого повинна бути пропорційна унарній функції розподілу

$$J = \int F_1(\vec{p} - \vec{p}') A(\vec{p}') d\vec{p}', \quad (16)$$

де $A(\vec{p}_1)$ — розподіл частинок радіаційного опромінення за імпульсами (енергіями).

Таким чином, система фундаментальних рівнянь (1)–(16) є самоузгодженою системою для визначення зміни структурних характеристик конденсованого середовища під дією радіаційного опромінення. Для її розв'язання потрібно лише виразити потрібну функцію розподілу через відповідну бінарну функцію. Ця відома процедура добре відпрацьована в теорії рівноважних властивостей рідин різної природи (прості рідини, молекулярні рідини, електроліти, плазма, рідкі кристали тощо).

Відомо, що опромінення твердих тіл призводить до порушення структури кристалічної ґратки (точкові дефекти та дислокаційні петлі, ближнє переупорядкування та ін.). Якщо розглядати рідинну систему в рамках квазікристалічної моделі рідини, стає зрозумілим, що радіаційне опромінення призводить до порушення ближнього порядку рідини, який описується парною функцією розподілу [6]. Запропонована нами теорія дозволяє описати цей ефект з фундаментальної точки зору.

Отже, можна зробити такі висновки.

1. У стаціонарному стані структурні характеристики системи, що знаходиться під опромінюванням від джерела з постійною потужністю, описуються фундаментальними інтегро-диференціальними рівняннями статистичної рівноважної теорії рідин при ефективній температурі T_{ref} .

2. Задача знаходження парної функції розподілу в однокомпонентній рідині в стаціонарному стані зводиться до розв'язання одного інтегро-диференціального рівняння, яке дає змогу описати зміну структурних характеристик рідини у випадку, коли відома інформація щодо зміни функції розподілу Максвелла за швидкостями під дією радіаційного опромінення.

1. Новиков В. М., Игнатъев В. В., Федулов В. И., Черединых В. Н. Жидкосольевые ЯЭУ: перспективы и проблемы. – Москва: Энергоатомиздат, 1990. – 192 с.
2. Бзнуни С. А., Барашенков В. С., Жамкочян В. М. и др. Перспективные электроядерные системы // Физика ЭЧАЯ. – 2003. – 34, № 4. – С. 977–1032.
3. *Physical acoustics. Principles and methods* / Ed. by Mason W.P. – Vol. II, Part A. Properties of gases, liquids and solids. – New York: London: Academic Press, 1965. – 487 p.
4. Одинаев С., Адхамров А. А. Молекулярная теория структурной релаксации и явлений переноса в жидкостях. – Душанбе: Дениш, 1998. – 230 с.
5. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике / Избранные тр. Т. 2. – Киев: Наук. думка, 1970. – С. 99–196.
6. Зеленский В. Ф., Неклюдов И. М., Черняева Т. П. Радиационные дефекты и набухание металлов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 296 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 22.03.2013

Д. А. Гаврюшенко

Влияние радиационного облучения на структуры конденсированных систем

Проведено теоретическое исследование воздействия радиационного облучения на особенности структурных характеристик различных систем на основе применения фундаментальных уравнений Боголюбова, записанных для стационарного состояния. Термодинамическое

состояние вещества, находящегося в радиационном поле, рассматривалось как возмущение равновесного. Так как неравновесное состояние характеризовалось возмущенным распределением по импульсам, получена система интегро-дифференциальных уравнений для определения основной структурной характеристики жидкостных систем — парной функции распределения.

D. A. Gavryushenko

Influence of irradiation on condensed matter structures

The effect of irradiation on peculiarities of the structural characteristics of various systems on the basis of Bogolubov's fundamental equations for stationary states is theoretically studied. The thermodynamic state of an irradiated condensed matter is considered as a perturbation of the equilibrium one. The nonequilibrium state is characterized by a perturbed distribution over momenta. A system of integro-differential equations for the main structural characteristic of fluid systems, namely the pair distribution function, is obtained.

Особенности формирования равновесной доменной структуры в многослойных системах

(Представлено академиком НАН Украины В. М. Локтевым)

Процессы перемангничивания в многослойных пленках, состоящих из материалов с различными магнитными свойствами, связаны с образованием в них сложной доменной структуры. Предлагается формализм для описания неоднородных магнитных состояний в таких системах. Показано, что возникающие на межслоевых границах доменные стенки или вихри (обменные пружины) могут создавать дальнедействующие поля, аналогичные полям размагничивания, что, в свою очередь, должно приводить к формированию равновесной доменной структуры. В применении к двухслойным пленкам, состоящим из ферро- и антиферромагнитного слоев, предложенная модель позволяет объяснить такие экспериментально наблюдаемые особенности, как асимметрия петли перемангничивания и возникновение доменной структуры при наклонной ориентации внешнего поля по отношению к легкой оси ферромагнетика.

Процессы формирования и перестройки доменной структуры под действием внешних полей определяют функциональные свойства многих современных материалов. Механизмы возникновения равновесной доменной структуры во всех ферроиках (ферромагнетиках, ферроэлектриках, ферроэластиках) практически одинаковы (см., например, недавний обзор [1]) и опираются а) на наличие границы и граничных условий, способствующих зарождению неоднородного распределения параметра порядка вблизи поверхности образца, а также б) на наличие дальнедействующих полей, которые “распространяют” неоднородность на весь объем образца. С точки зрения термодинамики, разбиение ферроиков на домены определяется принципом Кюри [2], который постулирует симметричное соответствие между причиной и следствием. Иными словами, в отсутствие внешнего поля доменная структура восстанавливает симметрию образца, локально нарушенную возникновением векторного (ферромагнитного, электрического) параметра порядка; внешнее же поле вызывает такое перераспределение доменов, которое восстанавливает соответствие усредненного по объему параметра порядка симметрии поля.

Стандартная теория доменной структуры ферроиков, основанная на учете эффектов размагничивания, деполяризации, раздеформирования, хорошо работает в исходно (т.е. выше температуры Кюри) однородных образцах, симметрия которых определяется формой и структурой кристаллической решетки.

Однако в последнее время особый интерес вызывают синтетические структуры, состоящие из слоев с разными магнитными, электрическими, упругими свойствами. Использование таких систем опирается главным образом на особенности поведения интерфейсов — тонких переходных областей между различными слоями. Упорядочение одного из слоев может, за счет сильного межслоевого взаимодействия, приводить к возникновению в области интерфейса спиральных структур с разным направлением закручивания (хиральностью). Цель данной работы — обобщить теорию доменной структуры на такие системы.

В частности, предметом исследования являются широко используемые двуслойные пленки ферромагнетик (ФМ)/антиферромагнетик (АФМ), в которых наблюдается явление подмагничивания [3]: обменное взаимодействие между АФМ и ФМ слоями приводит к возникновению на интерфейсе так называемых обменных спиралей [4, 5], закрепленных со стороны АФМ слоя. Мы утверждаем, что создаваемые обменными спиральями дальнедействующие поля могут служить причиной формирования и перестройки равновесной доменной структуры в ФМ слое. Развитый в работе формализм может применяться не только к магнитным, но и к другим ферросистемам, а также к естественным и синтетическим мультиферроикам.

“Магнитные токи” как альтернатива “магнитным зарядам”. Стандартная теория формирования доменов в ферромагнетиках (см., например, [6]) исходит из уравнений магнитостатики для потенциального поля размагничивания $\mathbf{H}_d = -\nabla\Phi_d$, где Φ_d — скалярный потенциал. В такой постановке задачи дивергенция $\rho_V = \text{div}\mathbf{M}$ намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ внутри образца и/или скачок нормальной компоненты намагниченности на поверхности/границе раздела $\rho_S = (\mathbf{M}_S, \mathbf{n})$ (где \mathbf{n} — вектор нормали) рассматриваются как источники поля (“заряды”), потенциал которого удовлетворяет уравнению Пуассона $-\Delta\Phi_d = \rho_V$ с граничными условиями $\mathbf{n}\nabla\Phi_d = \rho_S$ на поверхности образца. Решение этой задачи хорошо известно:

$$\Phi_d(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[-\int_V \frac{\text{div}\mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV' + \int_S \frac{(\mathbf{M}_S(\mathbf{r}'), \mathbf{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dS' \right], \quad (1)$$

где μ_0 — магнитная проницаемость вакуума. В силу дальнедействующего, “кулоновского” характера потенциала (1) поле магнитных “зарядов” создает положительный, пропорциональный объему вклад в энергию образца, называемый энергией размагничивания или энергией диполь-дипольного взаимодействия:

$$F_d = \frac{1}{2\mu_0} \left[\int_V \rho_V(\mathbf{r})\Phi_d(\mathbf{r}) dV + \int_S \rho_S(\mathbf{r}_S)\Phi_d(\mathbf{r}_S) dS \right]. \quad (2)$$

В образцах, форма которых близка к эллиптической, основной вклад в энергию размагничивания определяется усредненной по объему V образца намагниченностью $\langle \mathbf{M} \rangle$, и выражение (2) обычно записывают в виде

$$F_d = \frac{\mu_0}{2} V \langle \mathbf{M} \rangle \hat{\aleph} \langle \mathbf{M} \rangle, \quad (3)$$

где введен тензор размагничивающих коэффициентов

$$\aleph_{jk} = -\nabla_j \nabla_k \int_V \frac{dV'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4)$$

Аналогичным образом можно описать и энергию деполяризации в ферроэлектриках.

Подойдем теперь к решению той же задачи магнитостатики несколько иначе. Вместо потенциального поля \mathbf{H}_d будем работать с вихревым полем $\mathbf{B}_d = \nabla \times \mathbf{A}_d(\mathbf{r})$, однозначно определяемым вектор-потенциалом $\mathbf{A}_d(\mathbf{r})$. Из уравнений магнитостатики и соотношения $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$, с учетом кулоновской калибровки $\text{div}\mathbf{A}_d(\mathbf{r}) = 0$, получаем для потенциала $\mathbf{A}_d(\mathbf{r})$ уравнение Пуассона

$$\Delta \mathbf{A}_d = -\mu_0 \mathbf{j}_V \quad (5)$$

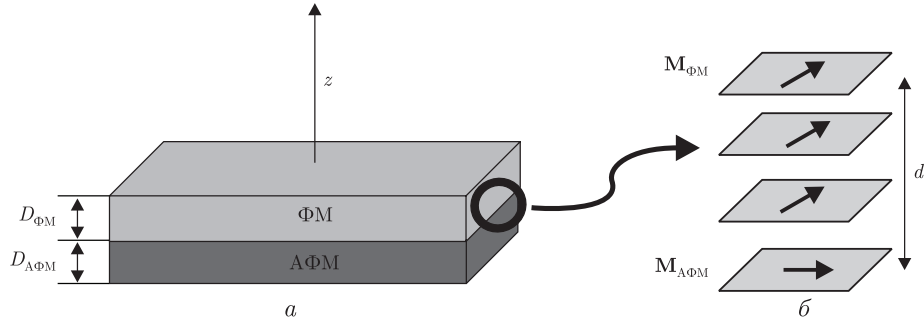


Рис. 1. Двуслойная структура, состоящая из ферромагнитного (ФМ) и антиферромагнитного (АФМ) слоев *a*; разворот вектора намагниченности в переходном слое *б*

с граничными условиями

$$(\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{A}_d|_{\text{поверхни}} = -\mu_0 \mathbf{j}_S. \quad (6)$$

В уравнениях (5), (6) роль источников поля играют “магнитные токи”

$$\mathbf{j}_V = \mu_0 \text{rot } \mathbf{M} \equiv \mu_0 \nabla \times \mathbf{M}, \quad \mathbf{j}_S = -\mu_0 \mathbf{n} \times \mathbf{M}_S. \quad (7)$$

Равно как и заряды, “магнитные токи” создают в образце далекодействующие поля с потенциалом

$$\mathbf{A}_d(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\int_V \frac{\nabla \times \mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV' - \int_S \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{M}_S(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dS' \right]. \quad (8)$$

Соответствующий вклад в энергию размагничивания аналогичен выражению (2) и имеет следующий вид:

$$F_d = -\frac{1}{2\mu_0} \left[\int_V \mathbf{j}_V(\mathbf{r}) \mathbf{A}_d(\mathbf{r}) dV + \int_S \mathbf{j}_S(\mathbf{r}) \mathbf{A}_d(\mathbf{r}) dS \right]. \quad (9)$$

Легко убедиться, что учет энергии размагничивания в форме (9) приводит к тем же результатам, что и стандартное выражение (2). Соответственно, альтернативная формулировка задачи магнитостатики эффективна лишь в случае, когда граничные условия “навязывают” системе образование магнитных вихрей (областей, с отличным от нуля $\text{rot } \mathbf{M}$). Примером подобных системы служат многослойные ФМ/АФМ пленки с эффектом подмагничивания.

Магнитные пленки с обменным подмагничиванием. Рассмотрим тонкую пленку, состоящую из ФМ и АФМ слоев (см. рис. 1). В типичной (и практически важной ситуации) температура магнитного упорядочения АФМ материала превышает температуру Кюри ФМ слоя. Будем предполагать, что в плоскости пленки АФМ слой упорядочен однородно и характеризуется вектором антиферромагнетизма \mathbf{L} в глубине слоя, а также ненулевым вектором намагниченности $\mathbf{M}_{\text{АФМ}}$ в приповерхностной области. Происхождение $\mathbf{M}_{\text{АФМ}}$ может быть связано как с нарушением трансляционной симметрии в направлении нормали пленки (ось z), так и с несовершенством интерфейса (ступеньки, кристаллические дефекты и пр.). Как правило, именно этот нескомпенсированный магнитный момент и обуславливает

процессы подмагничивания ФМ слоя, хотя возможны и другие ситуации, рассмотрение которых выходит за рамки данной работы.

Ферромагнитный слой характеризуется локальным вектором намагниченности $\mathbf{M}_{\text{ФМ}}(\mathbf{r})$. Магнитная анизотропия слоев такова, что направление АФМ вектора \mathbf{L} (а, следовательно, и $\mathbf{M}_{\text{АФМ}}$) фиксировано, а намагниченность ФМ слоя может поворачиваться под действием внешнего поля. Наиболее важным свойством системы является наличие сильной обменной связи (так называемого обменного подмагничивания, *exchange bias*) между магнитными векторами ФМ и АФМ слоев, играющее роль своеобразной “пружины”, препятствующей свободному вращению вектора $\mathbf{M}_{\text{ФМ}}(\mathbf{r})$ под действием внешних полей.

В случае, когда ориентация $\mathbf{M}_{\text{ФМ}}$ отлична от $\mathbf{M}_{\text{АФМ}}$, обменное межслоевое взаимодействие приводит, как показывают эксперименты (см., например, [7–9]), к формированию частичной доменной стенки — “обменной пружины”, расположенной в окрестности границы раздела (см. рис. 1, б). Вызванный полем разворот $\mathbf{M}_{\text{ФМ}}$ сопровождается раскручиванием/скручиванием пружины.

Покажем, что однородная в плоскости пленки обменная пружина может служить источником дополнительных размагничивающих полей (8). Для простоты предположим, что 1) $|\mathbf{M}_{\text{ФМ}}| = |\mathbf{M}_{\text{АФМ}}| = M_0$; 2) оба вектора лежат в плоскости пленки; 3) максимальный угол разворота ФМ вектора $\theta_0 \equiv (\mathbf{M}_{\text{ФМ}}, \widehat{\mathbf{M}_{\text{АФМ}}})$ не превышает 180° . В этом случае нетрудно убедиться в том, что обменная пружина создает в переходном слое $z \in [-d/2, d/2]$ плотность “магнитного тока”

$$\mathbf{j}(x, y) = \mu_0 \int_{-d/2}^{d/2} \text{rot } \mathbf{M} dz = \mu_0 [\mathbf{n} \times (\mathbf{M}_{\text{АФМ}} - \mathbf{M}_{\text{ФМ}})]. \quad (10)$$

Если толщина переходного слоя существенно меньше толщины магнитных слоев, $d \ll D_{\text{ФМ}}, D_{\text{АФМ}}$, можно считать, что “магнитный ток” локализован в бесконечно тонком слое, $\mathbf{j}_V = \mathbf{j}(x, y)\delta(z)$. Если плотность “тока” однородна в плоскости пленки, то ток, согласно формуле (8), создает внутри ФМ слоя (с объемом $V_{\text{ФМ}}$) однородное поле с энергией

$$F_d = \frac{V_{\text{ФМ}}}{2\mu_0} \mathbf{j}^2. \quad (11)$$

Энергия (11) “магнитного тока” (а, значит, и обменной пружины) положительна и пропорциональна объему ФМ слоя и в этом смысле аналогична энергии размагничивания.

Можно ли уменьшить вклад (11)? Да, если допустить, что в разных областях пленки пружина закручивается в разные стороны, т. е. возникают области с разным направлением $\mathbf{M}_{\text{ФМ}}$ — домены (напомним, что направление $\mathbf{M}_{\text{АФМ}}$ фиксировано). В этом случае основной вклад в энергию (11) дают средние по плоскости пленки токи:

$$F_d = \frac{V_{\text{ФМ}}}{2\mu_0} \langle \mathbf{j} \rangle^2. \quad (12)$$

Если $\langle \mathbf{j} \rangle = 0$, то вклад (11) в полную энергию образца минимален и разбиение на домены выгодно.

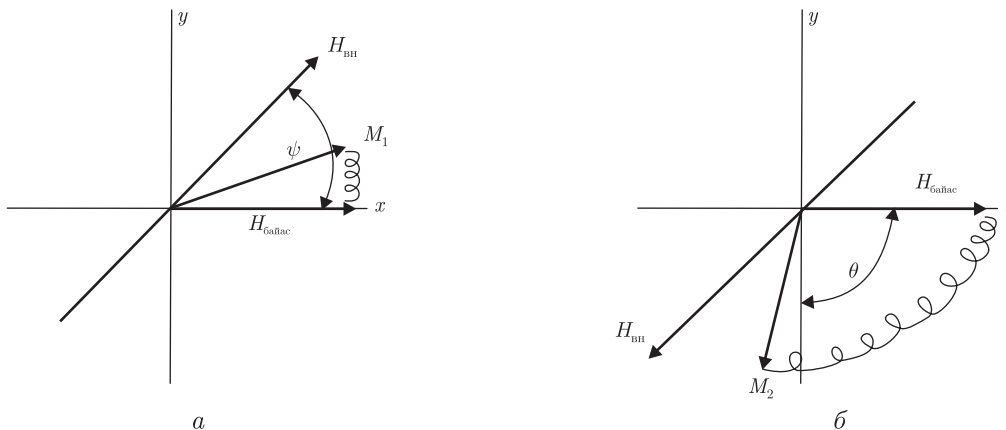


Рис. 2. Равновесные состояния ФМ слоя во внешнем поле \mathbf{H}_{ex} , направленном под углом ψ к легкой оси x : $a - \psi < \pi/2$; $b - \psi > \pi/2$. Волнистой линией показано направление раскручивания “обменной пружины”

Заметим, что формулу (12) с учетом выражения (10) можно представить в виде, аналогичном (3):

$$F_d = \frac{V_{\text{ФМ}}\mu_0}{2} \langle \mathbf{n} \times (\mathbf{M}_{\text{АФМ}} - \mathbf{M}_{\text{ФМ}}) \rangle \widehat{\mathbf{N}} \langle \mathbf{n} \times (\mathbf{M}_{\text{АФМ}} - \mathbf{M}_{\text{ФМ}}) \rangle, \quad (13)$$

где $\widehat{\mathbf{N}}$ — тензор размагничивающих коэффициентов (4).

Возникает вопрос о соответствии полученного результата двум хорошо известным фактам: 1) формирование доменной структуры определяется теми поверхностями образца, на которых направление легкой оси ФМ перпендикулярно поверхности, т. е., в нашей геометрии, боковыми гранями; 2) доменная граница Блоховского типа (вектор намагниченности вращается в плоскости границы) не создает магнитостатических зарядов и потому имеет меньшую энергию по сравнению с Неелевской (вектор намагниченности вращается перпендикулярно плоскости границы).

Никакого противоречия с известными результатами не возникает, если учесть тот факт, что выражение (11) учитывает только специфические, навязанные явлением подмагничивания граничные условия на поверхности раздела ФМ/АФМ слоев и не учитывает других поверхностей образца. Иными словами, состояние со средними нулевыми токами имеет меньшую энергию по сравнению с состояниями с теми же граничными условиями на свободных поверхностях системы. То же касается и типа доменной границы — в нашей постановке задачи “свободным параметром” является не тип доменной границы (он уже задан системой), а направление вращения в ней вектора ФМ.

Конкретный пример. В качестве примера использования формализма “магнитных токов” рассмотрим процесс перемагничивания ФМ/АФМ структуры при произвольной ориентации внешнего поля $\mathbf{H}_{\text{вн}}$ по отношению к легкой оси и параллельному ей полю подмагничивания $\mathbf{H}_{\text{байас}} \parallel \mathbf{M}_{\text{АФМ}}$ (см. рис. 2). Из общих соображений очевидно, что если угол $\psi = (\mathbf{H}_{\text{вн}}, \mathbf{H}_{\text{байас}})$ отличен от нуля или π , равновесная намагниченность ФМ слоя с неизбежностью отклонится от легкой оси (ось x на рис. 2), возникнет обменная пружина и, как следствие, $\mathbf{j} \neq 0$. Будем предполагать, что в этом случае возможны два равновесных состояния с намагниченностями \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 . Соответствующие объемные доли доменов будем обозначать $\xi_1 \equiv \xi$ и $\xi_2 \equiv 1 - \xi$. Равновесное состояние ФМ слоя определяется из условий

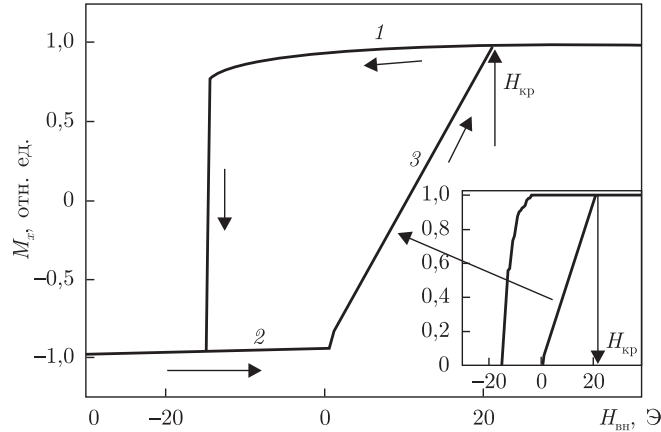


Рис. 3. Кривая перемагничивания ФМ/АФМ пленки, рассчитанная на основании выражения (14) при $H_{\text{анизотр}} = 40 \text{ Э}$, $H_{\text{байас}} = 10 \text{ Э}$, $\psi = 20^\circ$. На вставке показана зависимость от внешнего поля H_{ex} доли домена ξ : 1, 2 — однодоменные состояния; 3 — многодоменное состояние

минимума свободной энергии, объемную плотность которой (в единицах поля), с учетом энергии размагничивания (12) представим в виде

$$\begin{aligned} \frac{F}{V_{\text{ФМ}}} = & -\frac{1}{2}H_{\text{анизотр}} \sum_{j=1}^2 \xi_j \cos^2 \theta_j - H_{\text{вн}} \sum_{j=1}^2 \xi_j \cos(\theta_j - \psi) + \\ & + \frac{1}{2}H_{\text{байас}} \left[\left(\sum_{j=1}^2 \xi_j \sin \theta_j \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^2 \xi_j (\cos \theta_j + 1) \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь $H_{\text{анизотр}}$ — поле собственной магнитной анизотропии ФМ слоя, M_0 — намагниченность насыщения, θ_j , $j = 1, 2$, — угол, определяющий ориентацию вектора намагниченности \mathbf{M}_j . Положительное направление оси анизотропии x противоположно полю подмагничивания $\mathbf{H}_{\text{байас}}$ (отрицательное смещение).

На рис. 3 показана зависимость средней компоненты намагниченности M_x ФМ слоя в зависимости от величины внешнего магнитного поля, рассчитанная путем минимизации энергии (14) по переменным θ_1 , θ_2 и ξ ($\psi = 20^\circ$). Как видно из рисунка, в области больших положительных полей, где $\mathbf{M}_{\text{ФМ}} \parallel \mathbf{H}_{\text{вн}}$, реализуется однодоменное состояние 1, в котором намагниченность \mathbf{M}_1 образует острый угол с легкой осью (см. рис. 2, а), “растяжение” обменной пружины ненулевое, но малое. По мере уменьшения поля пружина плавно раскручивается до тех пор, пока состояние 1 не потеряет устойчивость и не перейдет скачком в однородное состояние 2, в котором угол между намагниченностью \mathbf{M}_2 и осью x тупой (см. рис. 2, б)). В состоянии 2 пружина сильно растянута, поэтому при увеличении поля (при $H_{\text{вн}} \geq 0$) система переходит в многодоменное состояние 3. При этом доля 1-го домена монотонно увеличивается вплоть до перехода в монодоменное состояния ($\xi = 1$, см. вставку на рис. 3) в поле $H_{\text{вн}} = H_{\text{кр}}$:

$$H_{\text{кр}} = 2H_{\text{байас}} \frac{(H_{\text{анизотр}} + H_{\text{байас}})^2 \cos \psi}{(H_{\text{анизотр}} + H_{\text{байас}})^2 \cos^2 \psi + H_{\text{байас}}^2 \sin^2 \psi}. \quad (15)$$

Таким образом, кривая перемагничивания имеет асимметричный вид, в соответствии с экспериментальными наблюдениями (см., например, [10]).

Пусть теперь $\mathbf{H}_{\text{вн}} \parallel \mathbf{H}_{\text{байас}}$. Анализ выражения (14) показывает, что в области больших положительных полей $\mathbf{M}_{\text{ФМ}} \parallel \mathbf{M}_{\text{ДФМ}}$ и никакой обменной спирали не возникает. При уменьшении величины поля такое состояние будет сохраняться вплоть до потери им устойчивости в поле $H_{\text{вн}} = H_{\text{кр1}} \equiv H_{\text{байас}} - H_{\text{анизотр}}$. При $H_{\text{вн}} < H_{\text{кр1}}$ возникнет состояние с $\mathbf{M}_{\text{ФМ}} \uparrow \downarrow \mathbf{M}_{\text{ДФМ}}$ и, соответственно, обменная спираль. При увеличении поля это состояние может также сохраняться без изменений вплоть до потери устойчивости при $H_{\text{вн}} = H_{\text{кр2}} \equiv H_{\text{байас}} + H_{\text{анизотр}}$. Следовательно, в этом случае процессы перемагничивания происходят скачком, без образования доменов.

Подчеркнем, что в обоих случаях петля перемагничивания смещена на величину $\propto H_{\text{байас}}$ за счет явления обменного подмагничивания. Это обстоятельство учитывается энергией (12), которой также соответствует последнее слагаемое в (14).

Таким образом, в работе развит феноменологический подход к описанию равновесной доменной структуры в ферромагнитных пленках с закрепленной в магнитном отношении поверхностью. В качестве источников дальнедействующих магнитостатических полей рассматриваются навязываемые граничными условиями вихри в распределении намагниченности — “магнитостатические токи” (вместо обычно рассматриваемых “магнитостатических зарядов”, связанных с потоком намагниченности). Предложенный формализм, будучи полностью эквивалентным стандартному, позволяет эффективно учитывать влияние приграничных “обменных пружин”, вихрей и подобных магнитных неоднородностей на магнитную структуру многослойных пленок с сильным межслоевым взаимодействием обменной природы. В силу известной аналогии между задачами магнито-, электро- и эластостатики этот формализм может быть легко обобщен и на другие системы, состоящие, например, из комбинаций магнитных и ферроэлектрических слоев, ферроэлектриков и пьезоэлектриков и т. п.

1. Catalan G., Seidel J., Ramesh R., Scott J. F. Domain wall nanoelectronics // Rev. Mod. Phys. – 2012. – **84**. – P. 119–156.
2. Curie P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique // J. Phys. Theor. Appl. – 1894. – **3**, No 1. – P. 393–415.
3. Nogués J., Schuller I. K. Exchange bias // J. Mag. Mag. Mater. – 1999. – **192**, No 2. – P. 203–232.
4. Mauri D., Siegmann H. C., Bagus P. S., Kay E. Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate // J. Appl. Phys. – 1987. – **62**, No 7. – P. 3047–3049.
5. Chien C. L., Gornakov V. S., Nikitenko V. I. et al. Hybrid domain walls and antiferromagnetic domains in exchange-coupled ferromagnet/antiferromagnet bilayers // Phys. Rev. B. – 2003. – **68**, No 1. – 014418, 5 pp.
6. Ахизер А. И., Барьяхтар В. Г., Пелетминский С. В. Спиновые волны. – Москва: Наука, 1967. – 368 с.
7. Canet F., Mangin S., Bellouard C. et al. Exchange bias phenomena in ferrimagnetic based bilayers // J. Appl. Phys. – 2001. – **89**, No 11. – P. 6916–6918.
8. Dubourg S., Negre N., Warot B. et al. Exchange anisotropy in epitaxial NiO(001)-fcc Co bilayers // Ibid. – 2000. – **87**, No 9. – P. 4936–4938.
9. Scholl A., Liberati M., Arenholz E. et al. Creation of an antiferromagnetic exchange spring // Phys. Rev. Lett. – 2004. – **92**, No 24. – 247201, 4 pp.
10. Kirilyuk A., Rasing Th., Jaffrés H. et al. Domain structures during magnetization reversal in exchange-biased layers // J. Appl. Phys. – 2002. – **91**, No 10. – P. 7745–7747.

О. В. Гомонай

Особливості формування рівноважної доменної структури в багат шарових системах

Процеси перемагнічування в багат шарових плівках, що складаються з матеріалів із різними магнітними властивостями, пов'язані із виникненням в них складної доменної структури. Пропонується формалізм для опису неоднорідних магнітних станів в таких системах. Показано, що доменні стінки або вихори (обмінні пружини), що виникають на міжшарових границях, можуть створювати далекосяжні поля. Ці поля аналогічні полям розмагнічування і повинні, в свою чергу, призводити до формування рівноважної доменної структури. Запропонована модель застосована до двошарових плівок, які складаються з феро- та антиферомагнітних шарів. На основі моделі дана інтерпретація таких особливостей експерименту, як асиметрія петлі перемагнічування та виникнення доменної структури при ненульовому нахилі вектора зовнішнього магнітного поля відносно легкої осі феромагнетика.

O. V. Gomonay

Peculiarities of equilibrium domain structure formation in multilayered systems

Magnetization processes in magnetic multilayers are related to the formation of complicated domain structures. We propose a model for the description of inhomogeneous magnetic states in such films with magnetically coupled layers. We show that the interfacial domain walls or vortices (exchange springs) can produce long-range fields analogous to demagnetization stray fields and thus can induce the formation of an equilibrium domain structure. The model enables us to interpret some peculiarities of the magnetization curves experimentally observed in ferro-antiferromagnetic bilayers with the exchange bias, namely, the asymmetry of the curve and the formation of a domain structure in the inclined (with respect to the ferromagnetic easy axis) external magnetic field.

Л. Ф. Черногор

Физические эффекты пролета Челябинского метеорита*(Представлено академиком НАН Украины А. А. Коноваленко)*

Оценены основные эффекты, сопровождавшие падение Челябинского болида (Чебаркульского метеорита) 15 февраля 2013 г. Показано, что основное энерговыделение (около 0,2 Мт) имело место вблизи высоты 25 км, где скорость потерь массы достигала 20 кг/с, энергия оптического свечения — 375 ТДж. Вблизи эпицентра взрыва болида давление во фронте ударной волны составляло единицы килопаскалей. Площадь зоны частичных разрушений построек была близка к 6 тыс. км². Взрыв болида привел к заметному возмущению не только нижней, но и верхней атмосферы на удаленностях не менее 1–2 тыс. км. Величина геомагнитного эффекта составила 0,5–1,0 нТл. Магнитуда землетрясения, вызванного взрывом болида, не превышала 3.

Пролет Челябинского метеорита над населенными пунктами, сопровождавшийся яркой вспышкой и грохотом, представлял собой самый опасный удар космического тела за последнее столетие. Он нашел резонансный отклик у большого количества людей. Частично пострадали постройки. В Челябинске взрывом было выбито около 20 тыс. м² оконных стекол. В Челябинской области пострадало от мелких ранений более 1,6 тыс. человек. Жертв, к счастью, не было. Нанесенный ущерб превысил 30 млн долларов США. Ввиду уникальности события актуальной задачей является детальное и всестороннее изучение эффектов падения на Землю каждого достаточно крупного космического тела, а также последствий такого падения [1–3].

Болид вторгся в атмосферу Земли 15 февраля 2013 г. в 03 : 20 : 26 УТ. Космическое тело двигалось с востока на запад (азимут составлял $\approx 270^\circ$) под углом к горизонту $\approx 20^\circ$. Начальная масса тела $m_0 \approx 11$ кг, начальная скорость $v_0 \approx 18,5$ км/с, а начальный диаметр тела — $d_0 \approx 18$ м [4]. Найденные осколки болида свидетельствуют о том, что космическое тело представляло собой хондрит типа LL5, в составе которого были металлическое железо, оливин и сульфиты.

Взаимодействию болидов с атмосферой посвящен ряд работ (см., например, [6, 7]), где изучены особенности движения и разрушения болидов в атмосфере, детально разработана теория дробления метеоритов.

Цель настоящей работы — оценка основных физических эффектов, сопутствовавших падению Челябинского болида.

Физические процессы, сопровождавшие падение метеорита. Падение достаточно крупных метеоритов сопровождается целым комплексом первичных и вторичных физических процессов (см., например, [5]).

Кинетическая энергия метеороида в процессе его полета расходуется на образование головной отсоединенной ударной волны. За фронтом ударной волны происходит нагрев воздуха в ударно-сжатом слое, возбуждение колебаний молекул, их диссоциация и ионизация, т.е. образование плазмы. Определенная часть кинетической энергии частиц воздуха за фронтом ударной волны передается телу за счет конвективного переноса. Электроны

плазмы передают метеороиду часть энергии за счет теплопроводности. Нагретый воздух излучает электромагнитные волны. Энергия излучения обеспечивает нагрев и испарение вещества болида, прогрев, расширение и разлет паров вещества тела, нагрев и ионизацию воздуха перед фронтом ударной волны. Разлет паров представляет собой абляционную ударную волну. Не поглощенная часть излучения высвечивается преимущественно в оптическом диапазоне.

Образовавшаяся при движении метеороида баллистическая волна расширяется в стороны от траектории тела, постепенно затухая. Баллистическая и абляционная волны, сложившись, образуют ударную волну. Достигая поверхности Земли, ударная волна от метеороида производит механические повреждения и разрушения. Световая вспышка вызывает нагрев, ожоги и даже — при достаточной энергии — пожары.

Первичные процессы приводят к возникновению вторичных процессов во всех геоблоках, часть которых кратко описана ниже.

Остатки метеороида, двигаясь с дозвуковой скоростью, выпадают на поверхность Земли.

Движение достаточно крупных ($d \geq 10 \div 20$ м) космических тел приводит к образованию нагретого следа. После выделения энергии на заключительной стадии торможения продукты взрыва всплывают вдоль следа. Образуется так называемый плюм (см., например, [2]).

Тепловые и ударно-волновые процессы при движении метеороида, а также плюма сопровождаются магнитными и электрическими возмущениями.

Результаты расчетов. Движение метеороида в атмосфере Земли описывается известными уравнениями торможения, потери массы, изменения угла падения, высоты и свечения тела (см., например, [5, 7]):

$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{C_d}{2} \rho v^2 S + mg \sin \alpha, \quad (1)$$

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{C_h}{2Q} \rho v^3 S, \quad (2)$$

$$mv \frac{d\alpha}{dt} = mg \cos \alpha - \frac{mv^2}{R_E} \cos \alpha - \frac{C_L}{2} \rho v^2 S, \quad (3)$$

$$\frac{dz}{dt} = -v \sin \alpha, \quad (4)$$

$$I = -\frac{\tau}{2} \frac{d}{dt} mv^2, \quad (5)$$

где m и v — масса и скорость тела; S — площадь сечения (мидель) болида; g — ускорение свободного падения; α — угол между касательной к траектории и горизонтом; C_d и C_L — коэффициенты динамического сопротивления и подъемной силы; C_h — коэффициент теплообмена, Q — удельная теплота сублимации; R_E — радиус Земли; ρ — плотность атмосферы на высоте z ; τ — коэффициент светимости.

Данные уравнения решались численно с учетом дробления космического тела. Считалось, что начальная форма тела близка к шарообразной. Полагалось, что коэффициенты динамического сопротивления C_d , теплообмена C_h и светимости τ в процессе движения тела оставались неизменными ($C_d = 1$, $C_h = 0,02$ и $\tau = 0,2$). Удельная теплота сублимации полагалась равной 1,5 МДж/кг. Принималась экспоненциальная модель атмосферы с масштабом $H = 7,5$ км.

Начальная кинетическая энергия космического тела оказалась близка к $1,88 \cdot 10^{15}$ Дж. Такая энергия выделяется при взрыве 0,44 Мт тринитротолуола. Энергия взрыва Челябинского болида эквивалентна взрыву 35 бомб, сброшенных в 1945 г. на Хиросиму.

Основное выделение энергии падающего болида происходило в слое атмосферы толщиной около 22 км. Характерное время энерговыделения составило 1,2 с. При этом характерная мощность процесса равнялась 1,6 ПВт.

Рассмотрим кратко основные эффекты, сопровождавшие падение Челябинского болида.

В верхней части траектории каменный болид испытывал шелушение, на высотах 20–35 км — дробление. Первоначально шароподобное тело болида постепенно превращалось в блинообразное тело с монотонно увеличивающимся сечением (миделем).

Космическое тело разрушается при условии, что динамическое давление на него сравнивается с прочностью вещества тела. Разные части болида имеют разную прочность, поэтому прочность каменного метеорита (хондрита) изменяется в широких пределах: $\sigma = 10^6 \div 10^7$ Н/м² [2]. Условие разрушения выполняется на высотах, где $\rho \approx 5,8 \cdot 10^{-3} \div 5,8 \cdot 10^{-2}$ кг/м³. Им соответствуют диапазон высот 37–22 км. Принималось, что дробление болида началось на высоте $z_0 \approx 37$ км, а закончилось на высоте ≈ 20 км. После начала дробления осколки двигались как квазижидкость, приобретая поперечную скоростью порядка 1–10 м/с.

Результаты расчета миделя S , скорости болида v и скорости потери его массы dm/dt приведены в табл. 1, из которой видно, что основная потеря массы болида имела место на высотах 23–27 км.

Рассмотрим оптическое излучение болида. Интегральная энергия излучения E_r , определенная при помощи сенсоров, установленных на геостационарных ИСЗ США, оказалась близкой к $3,75 \cdot 10^{14}$ Дж [4]. При эффективной длительности импульса излучения, равного 1,2 с, имеем пиковую мощность излучения 313 ТВт.

Оценим далее плотность потока энергии оптического излучения. Считая, что излучение истекает от огненного шара, площадь поверхности которого близка к $8 \cdot 10^4$ м², получим, что плотность потока равна $3,9 \cdot 10^9$ Вт/м². Плотность потока мощности вблизи эпицентра с учетом поглощения в атмосфере близка к $9 \cdot 10^3$ Вт/м². Она более чем на порядок превышала плотность потока света от Солнца (около 500 Вт/м²). Если бы область взрыва имела свойства абсолютного черного тела, то его температура при указанных значениях плотности потока равнялась бы $1,5 \cdot 10^4$ К. При этом максимум излучения приходился на длину волны около $1,9 \cdot 10^{-7}$ м. В действительности, излучение нагретого тела скорее объемное, чем поверхностное. В любом случае его температура была несколько меньше 10^4 К.

Зная величину E_r , можно оценить потенциальную пожароопасность болида. Оказалось, что вблизи эпицентра плотность потока энергии от вспышки болида близка к $1,8 \cdot 10^4$ Дж/м². Возгорание сухого вещества возникает при плотности потока $(2 \div 10) \cdot 10^6$ Дж/м². Так что пожары при взрыве Челябинского болида жителям не грозили.

Оценим параметры ударной волны. Будем считать, что основное взрывоподобное энерговыделение имело место вблизи высоты 25 км (см. табл. 1). Считая взрыв цилиндрическим, вычисление радиуса ударной волны дало значение, равное 0,43 км. Для ударной волны цилиндрического типа в экспоненциальной атмосфере избыточное давление под эпицентром взрыва близко к 2,4 кПа. Зависимость избыточного давления $\Delta p(R)$ приведена в табл. 2 (R_0 — расстояние от эпицентра вдоль поверхности Земли). Видно, что вплоть до расстояний в 100 км ударная волна остается достаточно сильной, чтобы вызывать частичные разрушения. Оценки $\Delta p_s(R)$ для сферической на достаточно больших расстояниях волны также

Таблица 1. Высотная зависимость плотности атмосферы, основных кинематических и энергетических параметров болида (E_k и P — кинетическая энергия и мощность торможения болида)

z , км	18	19	20	21	22	23	24	25	27	30	32	35	37
ρ , кг/м ³	10^{-1}	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$
S , м ²	$7,5 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	$4,36 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$1,25 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$	922	254
v , км/с	0,07	0,45	1,7	4,6	8,3	11,6	14,3	15,9	17,6	18,4	18,5	18,5	18,5
m , кг	3,50	3,50	3,54	3,76	4,41	5,50	6,94	8,16	9,87	10,9	11,0	11,0	11,0
$-\frac{dm}{dt}$, кг/с	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,1	1,84	7,82	15,3	19,2	18,2	10,9	3,85	1,7	0,3	0,06
E_k , ТДж	$8,6 \cdot 10^{-3}$	0,35	5,1	40	152	370	710	1030	1530	1845	1880	1880	1880
P , ПВт	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$9,49 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-1}$	$8,57 \cdot 10^{-1}$	2,18	3,29	3,68	2,53	$9,38 \cdot 10^{-1}$	$4,19 \cdot 10^{-1}$	$7,59 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$

приведены в табл. 2. При избыточном давлении в 1 кПа площадь частичных повреждений близка к 6 тыс. км.

Распространение ударной волны вверх привело к возмущению верхней атмосферы. Результаты расчета высотной зависимости $\Delta p(z)$ приведены в табл. 3, из которой видно, что по мере увеличения высоты избыточное давление во фронте ударной волны достаточно быстро уменьшается. Относительное избыточное давление на высотах более 50 км увеличивается. Реально величина избыточного давления будет несколько меньше, так как при расчетах не учитывалась диссипация энергии волны.

Энергия ударной волны распространяется также в горизонтальном направлении. Так, при сферической расходимости на высоте 300 км и расстоянии 1000 км относительное избыточное давление порядка 1. Энергия волны, однако, может каналироваться в природных атмосферных волноводах. При этом на расстоянии в 1000 км от гипоцентра взрыва указанный параметр может быть заметно больше.

Рассмотрим акустический эффект пролета и взрыва болида. Движение болида в атмосфере приводит к генерации волн плотности в широком диапазоне частот: от акустических частот ~ 1 кГц до частот порядка 10^{-3} – $3 \cdot 10^{-3}$ Гц, соответствующих внутренним гравитационным волнам. До взрыва болида в энергию акустических и внутренних гравитационных волн преобразуется около 1 и 5% кинетической энергии болида (см., например, [3, 9]), т. е. около $1,9 \cdot 10^{13}$ и $9,4 \cdot 10^{13}$ Дж соответственно. При взрыве болида в энергию ударной волны переходит около 30% кинетической энергии болида [2], т. е. около $5,6 \cdot 10^{14}$ Дж. На достаточно больших удалениях от места взрыва энергия ударной волны преобразуется в энергию акустико-гравитационных волн.

Период акустических волн с наибольшей амплитудой связан с энергией источника [3]. Оказалось, что он близок к 21 с. Эта оценка справедлива для приземных взрывов. При взрыве на высоте в 25 км период волн приблизительно равен 63 с. Примерно такие периоды (около 55 с) действительно наблюдались на инфразвуковой станции в Казахстане [10]. Дальше других (вплоть до глобальных) расстояний распространяются волны с максимальным периодом около 4,5 мин [3]. В их энергию переходит $\approx 10\%$ энергии взрыва.

Кратко опишем ионосферные эффекты. Ударная волна приводит к движущемуся фронту повышенной концентрации электронов. Относительное возмущение последней примерно

Таблица 2. Зависимость давления в ударной волне от расстояния ($S_d = \pi R_0^2$ — площадь повреждений и разрушений)

R , км	25	30	40	50	60	70	80	90	100
R_0 , км	0	16,6	31,2	43,3	54,5	65,4	76	86,5	96,8
Δp , кПа	2,4	2	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,26	1,2
Δp_s , кПа	2,4	1,8	1,3	1	0,9	0,75	0,66	0,59	0,53
S_d , км ²	0	855	$3,1 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^3$	$9,3 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$

Таблица 3. Высотная зависимость давления в ударной волне, значение приведенной высоты H и давления в невозмущенной атмосфере

z , км	30	40	50	60	70	80	90	100	150	200	300
$2H$, км	15	15	15	15	15	15	15	21,7	43,5	87	90
Δp , кПа	720	220	18	6,7	2,7	1,1	0,5	0,2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
p_0 , кПа	$1,8 \cdot 10^3$	480	130	33,5	8,8	2,3	0,6	0,16	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$\Delta p/p_0$	0,40	0,46	0,14	0,20	0,31	0,48	0,83	1,25	7,5	16,9	34,4

равно относительному возмущению давления. Движение ударной волны является источником перемещающихся ионосферных возмущений в диапазоне акустико-гравитационных волн (см., например, [3, 1]).

Нестационарный плазменный след, взаимодействуя с геомагнитным полем болида, является источником магнитогидродинамических волн, которые могут распространяться в ионосфере и магнитосфере. В результате взаимодействия этих волн с высокоэнергичными электронами радиационного пояса Земли могут возникнуть высыпания электронов в атмосферу [3, 12].

Геомагнитный эффект болидов изучен недостаточно. Механизмы генерации геомагнитных возмущений, перечисленные в работе [13], не могут считаться эффективными. Наиболее существенным механизмом является модуляция токовой струи в динамообласти ионосферы, которая находится в основном на высотах 100–150 км [3]. Модуляция происходит за счет движения газа в поле акустико-гравитационной волны от взрыва (см., например, [11]). Оценки показывают, что для периода акустической волны, равного 60 с, относительного изменения концентрации электронов, равной 1, плотности ионосферного тока, равного $10^{-7} \div 2 \cdot 10^{-7}$ А/м², амплитуда геомагнитных пульсаций близка к 0,5–1,0 нТл.

Оценим далее величину сейсмического эффекта. При площади воздействия ударной волны в 1000 км² имеем значение энергии ударной волны у поверхности Земли, равное 10^{13} Дж. В энергию сейсмических волн переходит около 10^{-5} – 10^{-4} энергии ударной волны от приземного взрыва [3]. При этом энергия сейсмических волн составляет 10^8 – 10^9 Дж. Такому значению энергии соответствует магнитуда землетрясения, близкая к 2,1–2,8. Землетрясение с такой магнитудой практически не ощущаются человеком. Добавим, что сейсмические измерения дали магнитуду, равную 3,2 [14, 15].

Таким образом, Челябинский болид вызвал комплекс явлений в атмосфере и магнитосфере, т. е. в системе Земля–атмосфера–ионосфера–магнитосфера (ЗАИМ) в целом [12]. Их детальное описание требует, однако, отдельного рассмотрения.

В заключение оценим частоту падения метеороидов, подобных Челябинскому. Частота падения космических тел зависит от его энергии (массы и скорости). При этом число падающих тел в течение 1 года дается известным эмпирическим соотношением (см., например, [3, 8]). Расчеты по этому соотношению позволяют утверждать, что тела, подобные Челябинскому метеороиду, падают на Землю примерно каждые 65 лет.

Обсуждение результатов. Пролет и взрыв Челябинского болида вызвал целый комплекс физических процессов на поверхности планеты, в атмосфере и геокосмосе. Оцененная высота основного энерговыделения примерно равнялась 25 км. Ее значение зависит от точности задания входных параметров. Варьирование этих параметров приводит к изменению высоты взрыва не более чем на несколько километров.

Размер (около 18 м) и начальная энергия (около 0,44 Мт) космического тела была достаточно велика, чтобы тело отнести скорее к малым астероидам, чем к большим болидам (суперболидам). Можно условно принять, что диаметр малого астероида составляет 10–100 м, а болидов — 0,1–10 м.

Эффекты Челябинского болида (малого астероида) существенно отличались от эффектов, вызванных взрывом Тунгусского тела. Основных причин две. Первая из них — начальная энергия (масса) Тунгусского тела была на два порядка больше, чем Челябинского. Вторая причина заключается в том, что высота взрыва Тунгусского тела была близка к 6–8 км. Поэтому зона разрушений и пожаров при падении Тунгусского тела составляла около 2000 и 500 км² соответственно (см., например, [2, 3]).

Достаточно большая высота взрыва (около 25 км) Челябинского метеороида (малого астероида) привела лишь к незначительным разрушениям элементов жилых построек. Этим же объясняется и относительная легкость ранений жителей пострадавшего региона.

Магнитный эффект Тунгусского тела составил около 50–70 нТл [2], что объясняется движением плюма. При этом, по расчетам, возмущение магнитного поля близко к 60 нТл. Для Челябинского метеороида магнитный эффект на два порядка меньше.

Важно, что возмущения, вызванные взрывом Челябинского тела, распространялись как по вертикали на сотни километров вверх, так и по горизонтали на расстояния в тысячи километров. Регистрируемые возмущения возникли не только в атмосфере, но и в ионосфере, а также геомагнитном поле. Результаты наблюдений эффектов в этих средах еще предстоит осмыслить. Уже сейчас можно утверждать, что сама природа предоставила редкую возможность изучения целого комплекса явлений на поверхности Земли, в атмосфере и геокосмосе астрономам, физикам, геофизикам, сейсмологам и другим специалистам.

1. *Gehrels T.* (Ed.) Hazards due to comets and asteroids. – Tucson; London: Univ. Arizona Press, 1994. – 1300 p.
2. *Катастрофические* воздействия космических тел / Под ред. В. В. Адушкина и И. В. Немчинова. – Москва: ИКЦ “Академкнига”, 2005. – 310 с.
3. *Черногор Л. Ф.* Физика и экология катастроф. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2012. – 556 с.
4. <http://www.nasa.gov/topics/solarsystem/features/asteroidflyby.html>,
<http://neo.jpl.nasa.gov/fireballs>,
http://neo.jpl.nasa.gov/news/fireball_130301.html.
5. *Бронштэн В. А.* Физика метеорных явлений. – Москва: Наука, 1981. – 416 с.
6. *Григорян С. С.* О движении и разрушении метеоритов в атмосферах планет // Космические исследования. – 1979. – **17**, № 6. – С. 875–893.
7. *Стулов В. П., Мирский В. Н., Вислый А. И.* Аэродинамика болидов. – Москва: Наука, 1995. – 240 с.
8. *Brown P., Spalding R. E., Re Velle D. O., Tagliaferri E.* The flux of small near-Earth objects colliding with the Earth // Nature. – 2002. – **420**. – P. 294–296.
9. *Голыцын Г. С., Григорьев Г. Н., Докучаев В. П.* Излучение акустико-гравитационных волн при движении метеоров в атмосфере // Изв. АН СССР. Физика Земли и океана. – 1977. – **13**, № 9. – С. 926–9235.
10. <http://newsroom.ctbto.org/2013/02/18russian-fireball-largest-ever-detected-by-ctbtos-infrasound-sensors>.
11. *Черногор Л. Ф.* Колебания геомагнитного поля, вызванные пролетом Витимского болида 24 сентября 2002 г // Геомагнетизм и аэрономия. – 2011. – **51**, № 1. – С. 119–132.
12. *Черногор Л. Ф.* О нелинейности в природе и науке. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2008. – 528 с.
13. *Бронштэн В. А.* Магнитный эффект Тунгусского метеорита // Геомагнетизм и аэрономия. – 2002. – **42**, № 6. – С. 854–856.
14. <http://earthquake.usgs.gov/earthquakes/eventpage/us2013lral#summary>.
15. http://pts.mi-perm.ru/region/korkino_meteor.htm.

Л. Ф. Черногор

Фізичні ефекти прольоту Челябінського метеорита

Оцінено основні ефекти, що супроводжували падіння Челябінського боїда (Чебаркульського метеорита) 15 лютого 2013 р. Показано, що основне енерговиділення (близько 0,2 Мт) мало місце близько висоти 25 км, де швидкість втрати маси досягала 20 кт/с, енергія оптичного свічення — 375 ТДж. Близько епіцентру вибуху боїда тиск у фронті ударної хвилі становив одиниці кілопаскалей. Площа зони часткових руйнувань будівель була близька до 6 тис. км². Вибух боїда призвів до помітного збурення не лише нижньої, а й верхньої атмосфери на віддаленнях не менше 1–2 тис. км. Розмір геомагнітного ефекту становив 0,5–1,0 нТл. Магнітуда землетрусу, викликаного вибухом боїда, не перевищувала 3.

L. F. Chernogor

Physical effects of the Chelyabinsk meteorite passage

The main effects associated with the (February 15, 2013) Chelyabinsk bolide (Chebarkul meteorite) have been estimated. The major energy release (approximately 0.2 Megaton) occurred near the 25-km altitude, where the rate of mass loss attained 20 kiloton s⁻¹, and the optical emission energy was 375 TJ. The pressure at the shock wave front near the bolide explosion epicenter attained a few kPa. The surface area of partial destructions was equal to approximately 6,000 km². The bolide explosion gave rise to appreciable disturbances not only in the lower atmosphere, but also in the upper one at a distances up to 1,000–2,000 km. The effects in the geomagnetic field reached 0.5–1.0 nT. The earthquake caused by the bolide explosion had a Richter magnitude of at most 3.



УДК 669.762

В. Т. Головчан

Об уравнениях состояния порошковой системы на заключительной стадии жидкофазного спекания

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины О. Н. Григорьевым)

Приведены уравнения состояния беспористой порошковой смеси на заключительной стадии ее жидкофазного спекания. Соответствующая жидкотвердая среда рассматривается как двухпараметрическая термодинамическая система. Свободная энергия системы зависит от среднего размера зерен твердой фазы и ее смежности, объемной концентрации жидкой фазы, плотности фаз и избытка свободной энергии на межзеренных и на межфазных поверхностях раздела. Принимается во внимание зависимость двугранного угла от содержания жидкости и рост зерен в процессе спекания. Термодинамическое давление зависит более чем от десяти параметров. Главным механизмом течения среды предполагается скольжение по границам зерен твердой фазы.

Под заключительной стадией жидкофазного спекания композитных материалов на основе тугоплавких карбидов и металлов здесь подразумевается стадия изотермического спекания после полного исчезновения пористости. При выборе уравнений состояния такой твердожидкой среды исходим из экспериментальных результатов исследования ползучести твердых сплавов WC-Co [1]. В [1] установлено, что основным механизмом деформирования в процессе высокотемпературной ползучести этих композитов является скольжение по границам зерен твердой фазы. При этом с уменьшением объемного содержания связки зависимость скорости ползучести от напряжения приближается к линейной. В связи с этим в качестве макроскопических уравнений состояния рассматриваемой композитной твердожидкой среды выбираем соотношения

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \lambda e_{kk}\delta_{ij} + 2\mu e_{ij}, \quad p = \rho^2 \frac{\partial F}{\partial \rho}. \quad (1)$$

Здесь σ_{ij} — напряжения Коши; e_{ij} — скорость деформаций; λ и μ — коэффициенты вязкости; p — термодинамическое давление; ρ — плотность и $F(\rho, T)$ — свободная энергия единицы массы среды [2]. Плотность данной двухфазной системы определяется равенством

$$\rho = \rho_l V_l + \rho_s(1 - V_l), \quad (2)$$

© В. Т. Головчан, 2013

где V_l — объемное содержание жидкости; ρ_l и ρ_s — плотности жидкой и твердой фаз, соответственно. Удельная свободная энергия $F(\rho, T)$ в данном случае связана с избытком свободных энергий на межзеренных границах твердой фазы и на межфазных границах твердое–жидкое. Обозначив через A_{ss} и A_{sl} площади этих поверхностей раздела в единице массы среды, имеем

$$F = \gamma_{ss}A_{ss} + \gamma_{sl}A_{sl}. \quad (3)$$

В (3) γ_{ss} и γ_{sl} — избыток свободной энергии, приходящейся на единицу площади соответствующих границ. Удельные площади межзеренных и межфазных поверхностей определяются через микроструктурные параметры данной среды следующими равенствами:

$$A_{ss} = \frac{2}{\rho d_s}(1 - V_l)C, \quad A_{sl} = \frac{4}{\rho d_s}(1 - V_l)(1 - C), \quad (4)$$

где d_s — средний размер зерен твердой фазы и C — ее коэффициент смежности (относительная доля площади контактных границ зерен в общей площади их границ). Соотношения (4) выводятся на основании анализа стереометрических измерений и могут быть получены, например, из приведенных в работе [3] результатов для твердых сплавов WC–Co. Выражение для свободной энергии (3) преобразуется с использованием (4) к виду

$$F = 4 \frac{\gamma_{sl}}{d_s} \frac{1 - V_l}{\rho} (\gamma C + 1), \quad \gamma = \cos(0,5\Phi) - 1, \quad \cos(0,5\Phi) = \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}}. \quad (5)$$

В (5) Φ — двугранный угол.

Коэффициент смежности зерен твердой фазы с кубической кристаллической решеткой зависит от ее объемного содержания V_s и двугранного угла [4]

$$C = V_s^2(0,43 \sin \Phi + 0,35 \sin^2 \Phi), \quad V_s = 1 - V_l. \quad (6)$$

С увеличением содержания жидкости двугранный угол убывает до нуля, когда контакт между зернами твердой фазы исчезает и, следовательно, коэффициент смежности становится равным нулю. Воспользуемся для зависимости $\Phi(V_l)$ простейшей линейной аппроксимацией

$$\Phi = \Phi_0 \frac{\tilde{V}_l - V_l}{\tilde{V}_l - V_{l0}}. \quad (7)$$

Здесь \tilde{V}_l — предельное значение объемного содержания жидкой фазы, при котором двугранный угол равен нулю, а Φ_0 — двугранный угол при некотором фиксированном значении V_{l0} концентрации жидкости.

В процессе изотермического спекания происходит укрупнение зерен твердой фазы. Так, например, для тяжелого сплава на основе вольфрама имеет место линейная связь между средним размером зерна в третьей степени и временем [4]

$$d_s^3 = d_{s0}^3 + KtV_l^{-2/3}, \quad (8)$$

где K — зависящий от температуры параметр процесса укрупнения зерен. В этом случае свободная энергия $F = F(\rho, T, t)$.

При дифференцировании выражения (5) по плотности ρ должны быть учтены соотношения (6)–(8) и (2). В итоге после некоторых преобразований приходим к следующему выражению для термодинамического давления:

$$\begin{aligned} p &= p_1 + p_2 + p_3, p_1 = \alpha \left[1 + \gamma C \left(1 + 2 \frac{\rho}{\rho_l} \right) \right], \\ p_2 &= \alpha b V_s \frac{\rho}{\rho_l} [-0,5C \sin(0,5\Phi) + \gamma V_s^2 (0,43 \cos(\Phi) + 0,35 \sin(2\Phi))], \\ p_3 &= -\frac{2}{9} \alpha \frac{kt}{V_L^{5/3} + kt V_l} \frac{\rho}{\rho_l} V_s (1 + \gamma C). \end{aligned} \quad (9)$$

В (9) введены такие обозначения:

$$\alpha = \frac{4\gamma_{sl}\rho_l}{d_s}, \quad k = \frac{K}{d_{s0}^3}, \quad b = \frac{\Phi_0}{\tilde{V}_l - V_{l0}}, \quad (10)$$

а плотности здесь отнесены к $\Delta\rho = \rho_s - \rho_l$, т. е. к разности плотностей твердой и жидкой фаз.

Таким образом, термодинамическое давление зависит от микроструктурных параметров V_l , d_s , C и Φ , энергетических характеристик γ_{ss} и γ_{sl} , плотностей фаз и параметров, которые входят в соотношения (7) и (8). Существенной также является его зависимость от времени, которая обусловлена укрупнением микроструктуры при фиксированных значениях температуры и плотности среды.

Для определения значений параметров в равенствах (10) в случае спекания тяжелых сплавов W–Ni–Fe рассмотрим сплав с 88% (мас.) вольфрама. Принимаем плотности фаз $\rho_s = 18,9 \text{ г/см}^3$ и $\rho_l = 8,4 \text{ г/см}^3$, начальный средний размер зерен твердой фазы $d_s = 15 \text{ мкм}$, параметры в соотношении (7) $\Phi_0 = 40^\circ$, $V_{l0} = 0,3$, $\tilde{V}_l = 0,7$ и $k = 1$. Результаты вычислений по формулам (9) и (5) в интервале изменения объемного содержания жидкой фазы V_l от 0,25 до 0,7 состоят в следующем. Термодинамическое давление монотонно возрастает, а свободная энергия монотонно убывает с увеличением V_l . При этом их минимальные и максимальные значения уменьшаются с течением времени.

Коэффициенты вязкости данной твердожидкой среды λ и μ зависят от вязкости твердой и жидкой фаз. Исходя из аналогии между уравнениями состояния упругой и вязкой композитных сред, приходим к такому выражению:

$$\mu = 3\mu_s \frac{(1 - V_l)^2}{3 - V_l}, \quad \lambda = \mu \frac{2\nu}{1 - 2\nu}. \quad (11)$$

В данных равенствах μ_s — коэффициент сдвиговой вязкости твердой фазы и ν — вязкий аналог коэффициента Пуассона. Первая формула (11) соответствует модулю сдвига упругой композитной среды при условии малости модуля сдвига одной из фаз [5]. Таким образом, вязкостью жидкой фазы мы пренебрегаем.

В итоге все входящие в уравнения состояния (1) величины определены.

Данные уравнения состояния совместно с соответствующими дифференциальными уравнениями механики сплошной среды могут быть использованы для исследования эволюции микроструктуры и внешней формы крупногабаритного порошкового изделия на изотермической стадии его жидкофазного спекания.

1. Lay S., Vicens J., Osterstock F. High temperature creep of WC-Co alloys // J. Mater. Sci. – 1987. – 22. – P. 1310–1322.

2. Седов Л. И. Механика сплошной среды. Т. 1. – Москва: Наука, 1970. – 492 с.
3. Головчан В. Т., Литошенко Н. В. О прочности твердых сплавов системы WC–Co. Современные спеченные твердые сплавы. Сб. науч. тр. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – С. 298–312.
4. German R. M., Suri P., Park S. J. Review: liquid phase sintering // J. Mater. Sci. – 2009. – 44. – P. 1–39.
5. Шермергор Т. Д. Теория упругости микронеоднородных сред. – Москва: Наука, 1977. – 400 с.

Институт сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 14.03.2013

В. Т. Головчан

Про рівняння стану порошкової системи на заключній стадії рідкофазного спікання

Наведено рівняння стану безпористої порошкової суміші на заключній стадії її рідкофазного спікання. Відповідне рідкотверде середовище розглядається як двопараметрична термодинамічна система. Вільна енергія системи залежить від середнього розміру зерен твердої фази та її суміжності, об'ємної концентрації рідкої фази, густини фаз і надлишку вільної енергії та міжзеренних і міжфазних поверхнях розділу. Береться до уваги залежність двогранного кута від вмісту рідини та ріст зерен у процесі спікання. Термодинамічний тиск залежить більше ніж від десяти параметрів. Головним механізмом деформації порошкової системи вважається ковзання по границях зерен твердої фази.

V. T. Golovchan

On the constitutive equations of a free-pore powder compact during the final stage of liquid phase sintering

To study the evolution of the microstructure and the shape distortion of a powder compact during the isothermal stage of liquid phase sintering, the constitutive equations have been developed. The liquid/solid medium is considered as a two-parameter thermodynamic system. The free energy of the system depends on the mean grain size of the solid skeleton and its contiguity, liquid volume fraction, phase densities, and excess free energies of liquid/solid and solid/solid interfaces. The dependence of the dihedral angle on the liquid content and the growth of grains during the liquid phase sintering are considered. The thermodynamic pressure depends on more than ten parameters. The grain boundary sliding is assumed as the main mechanism of the medium flow.



УДК 550.34

Член-кореспондент НАН України В. А. Даниленко, С. В. Микуляк,
В. О. Поляковський

Експериментальне дослідження динамічного деформування структурованого геофізичного середовища

Проведено експериментальне дослідження процесів деформування структурованого модельного середовища, утвореного елементами у вигляді куль однакового діаметра, під дією імпульсного навантаження. Відзначається, що діаграми деформування такого середовища залежать від розмірів елементів структури та від характеру їх взаємодії. Збільшення розміру структурних елементів призводить до значного підвищення значень залишкових деформацій, а зміна характеру взаємодії шляхом додавання в середовище флюїду змінює опуклість діаграми в фазі навантаження. Також було досліджено особливості деформування структурованого середовища при багаторазовому навантаженні. Встановлено, що збільшення кратності навантаження призводить до поступового ущільнення середовища і після 4–5 навантажень діаграма деформування залишається незмінною.

Механізми деформування структурованих природних середовищ, зокрема сипучих, за своїми особливостями значно відрізняються від процесів деформування однорідних матеріалів. Про це свідчать експерименти з використанням оптичних методів [1–6], методу нейтронної дифракції [7] та методів із застосуванням замірювань силових характеристик в окремих елементах структури [8–10]. Структуровані середовища такого типу мають значно більше внутрішніх степенів вільності, між якими відбувається неперервний процес перерозподілу енергії і це впливає на характер їх деформування. Такий перерозподіл енергії залежить від структурної будови, форми структурних елементів, характеру їх взаємодії, наявності флюїдів та від швидкості деформування тощо.

У даному повідомленні експериментально досліджується вплив розмірів елементів структури та характеру їх взаємодії на макрохарактеристики модельного структурованого середовища, зокрема на діаграму деформування, при його імпульсному навантаженні.

Експериментальні дослідження деформування структурованих середовищ проводили на установці, яку ілюструє рис. 1. У товстостінному циліндрі, закріпленому на металевій плиті,

© В. А. Даниленко, С. В. Микуляк, В. О. Поляковський, 2013

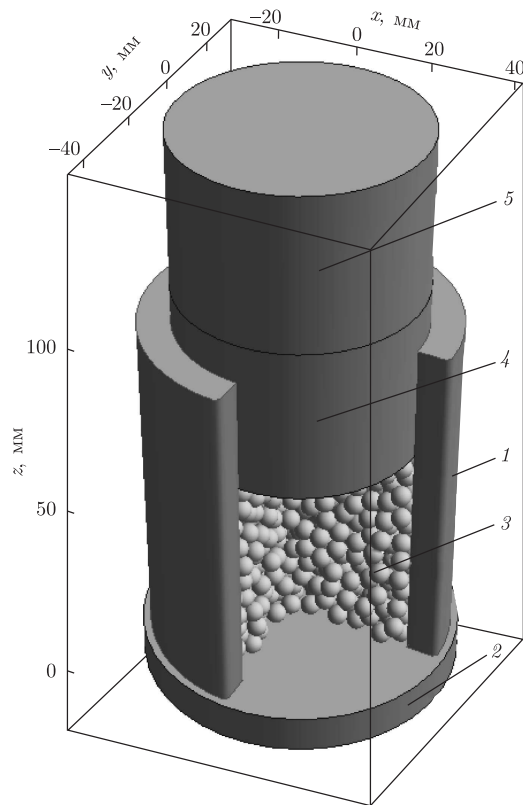


Рис. 1. Схематичне зображення установки для дослідження деформування структурованого середовища: 1 — циліндр; 2 — плита; 3 — масив куль; 4 — поршень; 5 — ударник

знаходиться масив металевих кульок однакового розміру з розташованим на ньому поршнем. Металевий ударник, падаючи з певної висоти, ударяється об поршень і таким чином здійснює імпульсне навантаження поршня, який, в свою чергу, передає навантаження на структуроване середовище, що знаходиться в циліндрі.

Поршень складається з двох частин, між якими встановлено датчик сили. Зміщення поршня реєструється за допомогою датчика — трубки з прорізом, з одного боку якої встановлений фотоелемент, а з іншого — джерело світла. На поршні закріплена шторка зі спеціальним профілем, що частково перекриває світловий потік, який випромінює джерело. Фотоелемент формує відповідну електричну напругу, яка надалі реєструється числовим осцилографом.

Для згладжування імпульсу навантаження використовували гумову прокладку, розташовану на верхній поверхні поршня, удар по якій наносився ударником. Необхідність її використання зумовлена тим, що за реальних умов створити ідеально плоский ударний фронт надзвичайно складно, оскільки незначна нерівність на поверхні ударника чи поршня або незначне відхилення ударника від вертикалі призводить до того, що на осцилограмах з'являються високочастотні паразитичні осциляції та, крім того, використання прокладки призводить до згладжування імпульсів. Це також дає змогу отримувати подібні імпульси при однакових ударах.

За описаною вище методикою було проведено три серії досліджень деформування структурованих середовищ. У першій — середовище складалося з металевих кульок діаметром

3 мм, у другій — це саме середовище було насичене флюїдом (мастилом), у третій — досліджувалось деформування кульок діаметром 5 мм. Кількість структурних елементів обирали з умови рівних об'ємів. Найбільш характерні часові залежності початкового навантаження, деформації середовища та відповідні діаграми деформування демонструє рис. 2. Як видно, діаграми деформування масивів з різними структурними елементами мають істотні відмінності. Збільшення розміру структурних елементів призводить до значного підвищення значень залишкових деформацій майже в 1,8 раза.

Наявність у середовищі флюїду змінює характер його деформування. В цьому випадку значно зменшується коефіцієнт тертя між структурними елементами середовища, що призводить до збільшення швидкості його деформування, а отже, до швидкої переупаковки структурних елементів і, як наслідок, — до різкого зростання жорсткості середовища. В результаті взаємодії поршня з таким середовищем останній набуває значного прискорення в зворотному напрямі. Присутність у середовищі флюїду також впливає на форму діаграми деформування: без флюїду стиснення середовища відбувається по опуклій кривій вгору (див. *a* на рис. 2), при наявності флюїду — опуклість обернена униз (див. *б*).

Слід відзначити, що в окремих випадках характер деформування залежить від початкової упаковки масиву. Так, імовірно початкове розташування ланцюжків куль в одну лінію, перпендикулярну площині навантаження, спричинює збільшення жорсткості удару. Поршень після взаємодії з середовищем рухається в зворотному напрямі. Деформації при навантаженні такого середовища значно знижуються.

Також було проведено експерименти з деформування гранульованого середовища при багаторазовому імпульсному навантаженні. Згідно з отриманими результатами, при збільшенні кількості послідовних навантажень спостерігається поступове ущільнення середовища, що призводить до збільшення жорсткості удару. В результаті спостерігається зростання амплітуди початкового імпульсу і зменшення його тривалості. Діаграми деформування, що побудовані для середовищ із кульок двох різних діаметрів й при багаторазовому навантаженні, демонструє рис. 3. З рисунка видно, що зі збільшенням кратності навантаження масиви кульок поступово ущільнюються, що призводить до зниження їх залишкових деформацій. Незалежно від розмірів структурних елементів повне ущільнення настає при 4–5 навантаженнях. Після повного ущільнення масиву спостерігається значний рух поршня в зворотному напрямі.

Таким чином, нами проведено ряд експериментів з деформування структурованого модельного середовища, утвореного елементами у вигляді куль однакового діаметра. Розглянуто два випадки розмірів структурних елементів: $d = 3$ мм й $d = 5$ мм. Отримані в експериментах діаграми деформування масивів із різними структурними елементами мають істотні відмінності. Збільшення розміру структурних елементів призводить до значного підвищення значень залишкових деформацій. Проведено також динамічне деформування структурованого середовища з діаметром елементів 3 мм з додаванням невеликої кількості флюїду. Показано, що присутність у середовищі флюїду також впливає на форму діаграми деформування, змінюючи випуклість діаграми в фазі навантаження.

Експериментально було досліджено характер деформування структурованого середовища при багаторазовому навантаженні. Доведено, що збільшення кратності навантаження призводить до поступового ущільнення середовища. Незалежно від розмірів структурних елементів повне ущільнення настає при 4–5 навантаженнях, після чого діаграма деформування не змінюється.

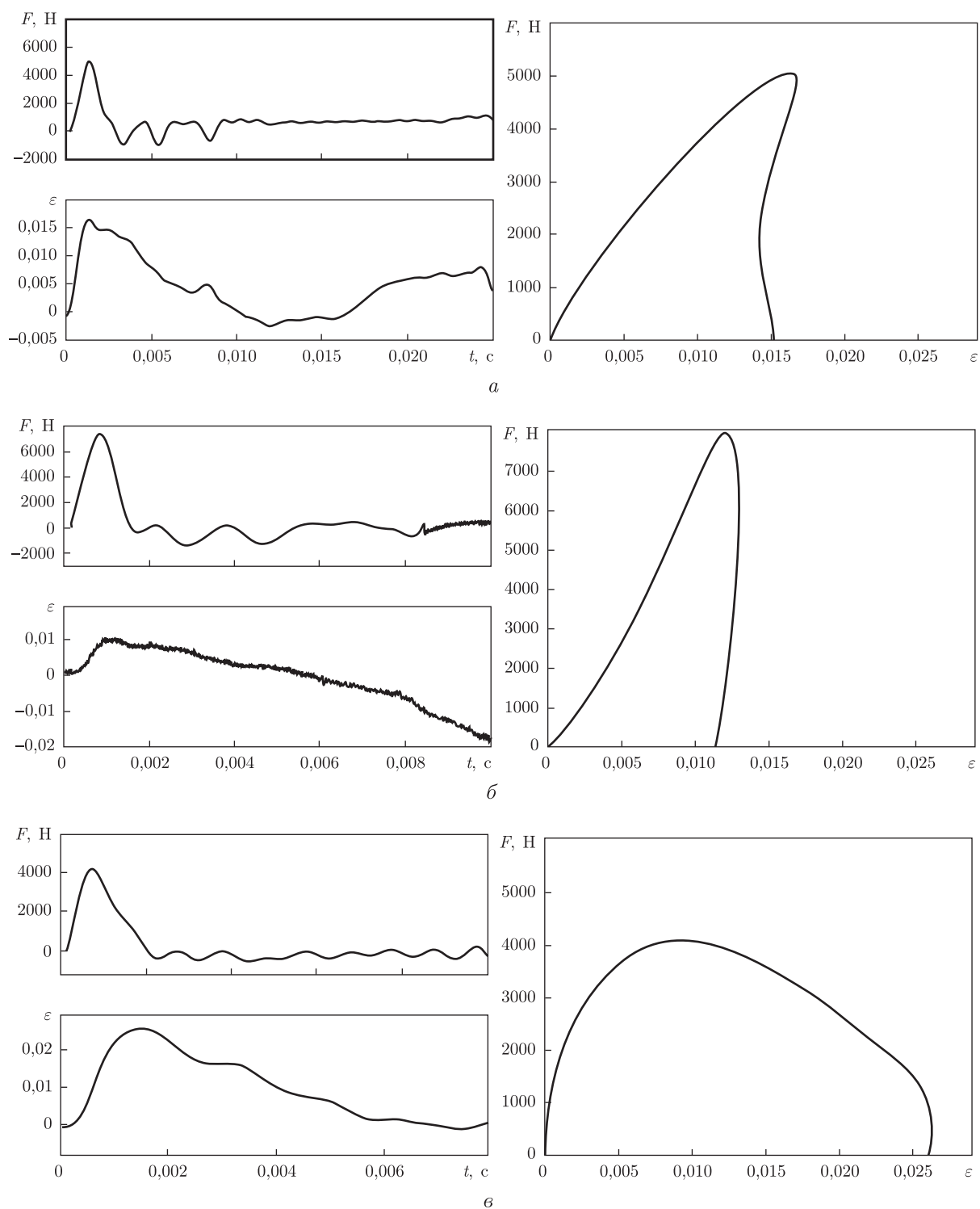


Рис. 2. Хвильові процеси при імпульсному навантаженні середовища та відповідні діаграми деформування масиву.
 Масив із кульок: а — $d = 3$ мм; б — $d = 3$ мм з доданням флюїду; в — $d = 5$ мм

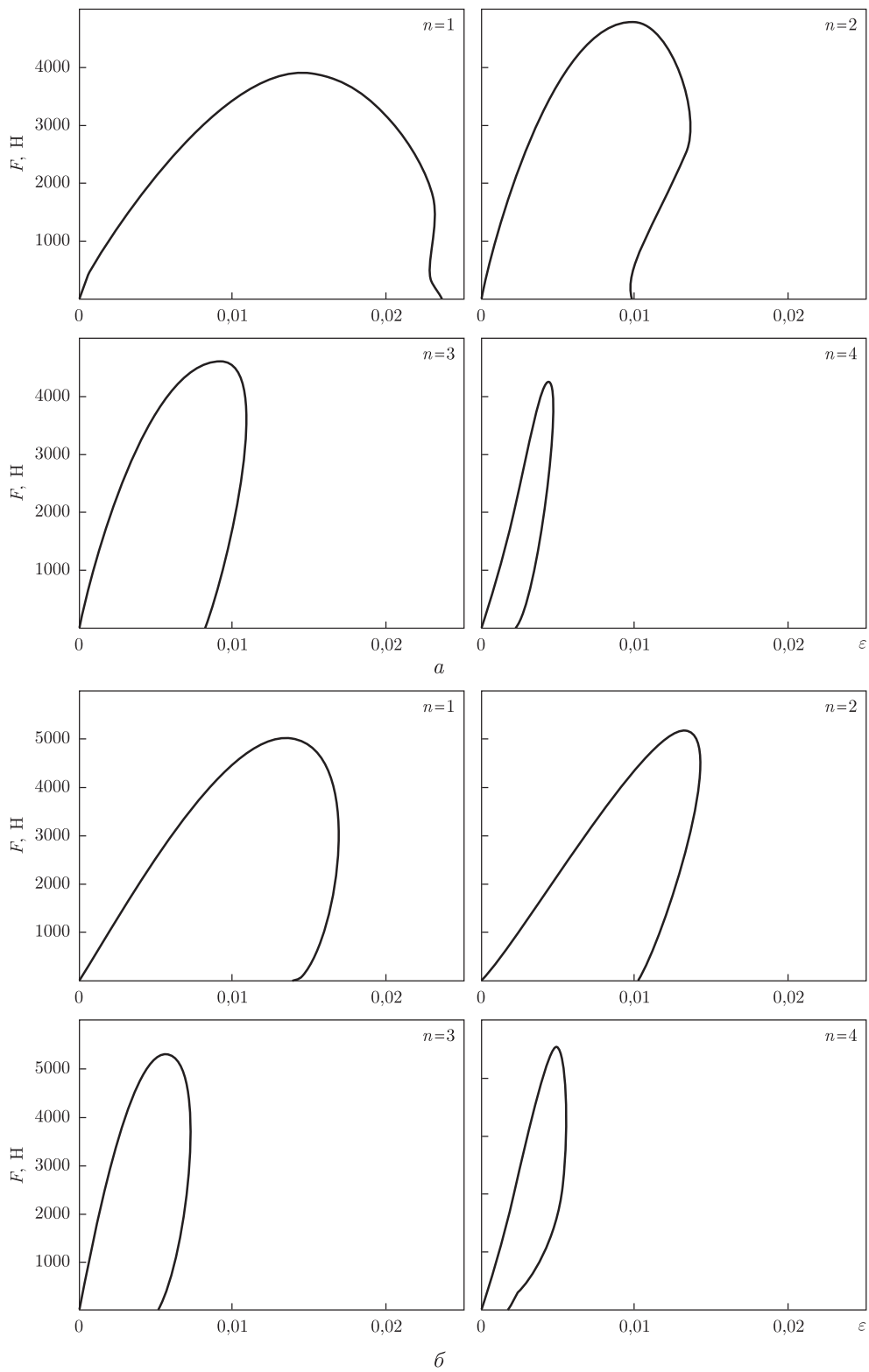


Рис. 3. Діаграми деформування середовища з кульок діаметром 5 (а) і 3 мм (б) при багаторазовому навантаженні; n — кратність навантаження

1. *Докукин А. В., Трумбачев В. Ф., Славин О. К. и др.* Исследование массива горных пород методами фотомеханики. – Москва: Наука, 1982. – 272 с.
2. *Miller B., O'Hern C., Behringer R. P.* Stress fluctuations for continuously sheared granular materials // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**, No 15. – P. 3110–3113.
3. *Behringer R. P., Howell D., Kondica L. et al.* Predictability and granular materials // *Physica D.* – 1999. – **133**. – P. 1–17.
4. *Losert W., Bosquet L., Lubensky T. C., Gollub J. P.* Particle dynamics in sheared granular matter // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – **85**, No 7. – P. 1428–1431.
5. *Zhou Y., Wildman R. D., Huntley J. M.* Measurement of the mechanical properties of granular packs by wavelength-scanning interferometry // *Proc. R. Soc. A.* – 2010. – **466** – P. 789–808.
6. *Венгрович Д. Б., Губарь И. Н., Шеремет Г. П.* Исследование превращений динамической нагрузки в неоднородной зернистой среде // Импульсные процессы в механике сплошных сред: Материалы IX Междунар. науч. конф., 19–25 сент. 2011 г. – Алупшта, 2001. – С. 94–97.
7. *Vensrich C. M., Kisi E. H., Zhang J. F.* Measurement and analysis of the stress distribution during die compaction using neutron diffraction // *Granular Matter.* – 2012. – **14**, No 6. – P. 671–680.
8. *Даниленко В. А., Белінський І. В., Венгрович Д. Б. та ін.* Особливості хвильових процесів у геофізичному середовищі при врахуванні їх структури // Доп. НАН України. – 1996. – № 12. – С. 124–129.
9. *Mueth D. M., Jaeger H. M., Nagel S. R.* Force distribution in a granular medium // *Phys. Rev. E.* – 1998. – **57**. – P. 3164–3169.
10. *Blair D. L., Mueggenburg N. W., Marshall A. H. et al.* Force distributions in three-dimensional granular assemblies: Effects of packing order and interparticle friction // *Ibid.* – 2001. – **63**. – 41304, 8 pp.

*Відділення геодинаміки вибуху Інституту геофізики
ім. С. І. Субботіна НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 30.04.2013

Член-корреспондент НАН України **В. А. Даниленко, С. В. Микуляк,
В. А. Поляковский**

Экспериментальное исследование динамического деформирования структурированной геофизической среды

Проведено експериментальне дослідження процесів деформовання структурированої модельної середовища, утвореної елементами в формі шарів однакового діаметра, під дією імпульсної навантаження. Показано, що діаграми деформовання такої середовища залежать від розмірів елементів структури і від характеру їх взаємодії. Збільшення розміру структурних елементів призводить до значимого підвищення значень остаточної деформації, а зміна характеру взаємодії шляхом додавання в середовище флюїда змінює вогнутість діаграми в фазі навантаження. Також були досліджені особливості деформовання структурированої середовища при багаторазовому навантаженні. Встановлено, що збільшення кратності навантаження призводить до поступового ущільнення середовища і після 4–5 навантажень діаграма деформовання залишається незмінною.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. A. Danylenko, S. V. Mykulyak,
V. O. Polyakovskiy**

Experimental study of dynamic deformations of a structured geophysical medium

Experimental studies of the deformation of a structured model medium formed by elements in the form of balls of the same diameter under the impulse loading are performed. It is found that the stress-strain diagram of such medium depends on the size of structure elements and the nature

of their interaction. Increasing the size of structural elements leads to a significant growth of the residual strain, and changing the character of interaction by adding a fluid in the medium results in a change of the diagram convexity in the phase of loading. The deformation characteristics of a structured medium under repeated loading are investigated. It is found that increasing the multiplicity of a load leads to a gradual consolidation of the environment. But the chart of deformations does not change after 4–5 loadings.

І. М. Наумко, Ю. І. Федоришин, Н. В. Нестерович, Л. Ф. Телепко,
Б. Е. Сахно

Умови формування прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах лучичівської товщі трапової формації зони зчленування Волинського палеозойського підняття та Волино-Подільської монокліналі Західної Волині

(Представлено академіком НАН України Є. Ф. Шнюковим)

Встановлено умови формування прожилково-вкрапленої мінералізації у базальтах лучичівської товщі трапової формації у зоні зчленування Волинського палеозойського підняття та Волино-Подільської монокліналі Західної Волині. Оптимальними параметрами процесів мінералогенезу слід вважати температурний інтервал 325–235 °С (за первинними включеннями в анальцимі й кальциті) та перевагу азоту (до 100% (об.)) над діоксидом вуглецю у газовій складовій, що відповідає середньотемпературним гідротермальним процесам (мезотермальні процеси 200–300 °С), подібно до парагенезів міденосних трапів Декану (Індія).

Флоїдні включення в мінералах трапової формації нижнього венду Західної Волині вже достатньо вивчено [1]. Водночас прожилково-вкраплену мінералізацію у відкладах лучичівської товщі зони зчленування Волинського палеозойського підняття і Волино-Подільської монокліналі (Ратно–Камінь–Каширська площа) та включення флоїдів у складових її мінералах ще не досліджували. Важливість досліджень цього безпосереднього показника процесів флоїдопереносу речовини і продукту заліковування мігрувальних тріщин [2] незаперечна, оскільки сприятиме встановленню фізико-хімічної природи, просторово-часової послідовності прояву та мінливості параметричних характеристик флоїдів, а отже, відтворенню флоїдного режиму мінералогенезу породно-рудних комплексів [3].

Лучичівська товща (толейтові базальти) разом із зорянською (туфи, туфіти) та якушівською (базальти з прошарками туфів, туфоконгломератів) товщами складають вулканогенну ратнівську світу волинської серії нижнього венду [4], яку віднесено до трапової формації платформових ефузивних, пірокластичних та інтрузивних фацій, похідних від слабкодиференційованої базальтової магми [5].

Об'єктом наших досліджень слугували розрізи лучичівської товщі ($V_1l\check{c}$) у місцях максимальної і середньої потужності: максимальна становить 51–52 м (св. 8262), середня — 29–30 м (св. 8273). Розріз максимальної потужності представлений лавовим утворенням загальною потужністю 51 м (інтервал глибини 226–277 м), на поверхні якого відсутні ознаки ерозійного зрізу.

У свердловині 8262 від поверхні лавового утворення — потоку (глибина 226 м) і до глибини 234 м (8 м від поверхні) залягають лавобрекчії потужністю 8 м. Аналогічні лавобрекчії встановлені у підшві потоку на глибині 276,5–277 м (в інтервалі 50,5–51,0 м від поверхні лави). Вони характеризуються (зр. 8262/32) брекчієподібним виглядом, червонувато-бурим кольором. Центральна частина цього утворення представлена в основному афіровими

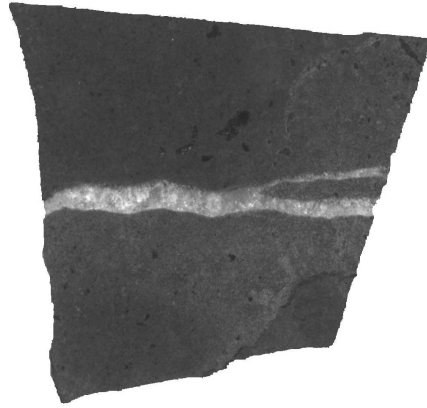


Рис. 1. Прожилок анальциму завтовшки 2–3 мм у базальті лучичівської товщі максимальної потужності в зоні зчленування Волинського палеозойського підняття і Волино-Подільської монокліналі. Зр. 8262/5, гл. 238,0 м. Нат. величина

базальтами з незначною кількістю мигдалекам'яних базальтів. Ознак мідного зруденіння в лавобрекчіях не встановлено. Мідне зруденіння приурочене до приповерхневої частини потоку.

У свердловині 8273 в покрівлі лавового утворення на глибині 238,0–240,5 м спостерігаються лавокластичні брекчії, як і в припідшовній частині — на глибині 267,0–268,3 м. Центральна частина характеризується перешаруванням афірових і мигдалекам'яних базальтів різного складу та наповнення. Значних концентрацій міді не виявлено.

Основними породоутворювальними мінералами є плагіоклаз і піроксен; рудні мінерали представлені магнетитом, ільменітом, гематитом; майже завжди присутнє вулканічне скло і гелеподібні продукти кристалізації базальтової магми (палагоніти) різного ступеня розкристалізації. Дуже рідко зустрічається олівін, з акцесорних мінералів трапляється апатит.

Прожилково-вкраплена мінералізація в базальтах представлена анальцимом і стильбітом, хлоритами, палагонітами, кальцитом, кварцом, халцедоном, агатом. Крім того, виявлено ще такі цеоліти, як натроліт, анальцим, томсоніт, ломонтит, гейландит, птилоліт, морденіт [6], фожазит, сколецит [7], вайракіт [8].

Прожилки мають різну ширину (від часток міліметра до 1 см) і склад (кварц, кальцит, цеоліти) (рис. 1). Зустрічаються гніздоподібні утворення, що представлені анальцимом, халцедоном, кальцитом. Мигдалини здебільшого виповнені цеолітами овальної, округлої, видовженої форми. Розмір мигдалин від 1 мм до 2–3 см, іноді навіть до 5 см. Об'єм у породі від перших відсотків до 30–40%. Оранжево-червоний анальцим досить часто утворює облямівку навколо мигдалин, які виповнені безколірним анальцимом. Контакт між ними різкий. У базальтах Довгого Поля В. П. Шашкіна (1958) також виявила дві відміни анальциму [6]. Досить часто мигдалини майже ідеально круглої форми виповнені чорною хлоритоподібною речовиною (палагоніт?).

За даними рентгенофазового аналізу, мінералогічної зональності в базальтах лучичівської товщі від підшови до покрівлі потоку не встановлено, оскільки на глибині 265,00 м (зр. 8262/22) виявлено анальцим, на глибині 248,00 м (зр. 8273/21) — стильбіт, на глибині 240,5 м (зр. 8273/17) — анальцим із незначним вмістом кварцу, на глибині 238,00 м (зр. 8262/5) — анальцим з домішкою польових шпатів.

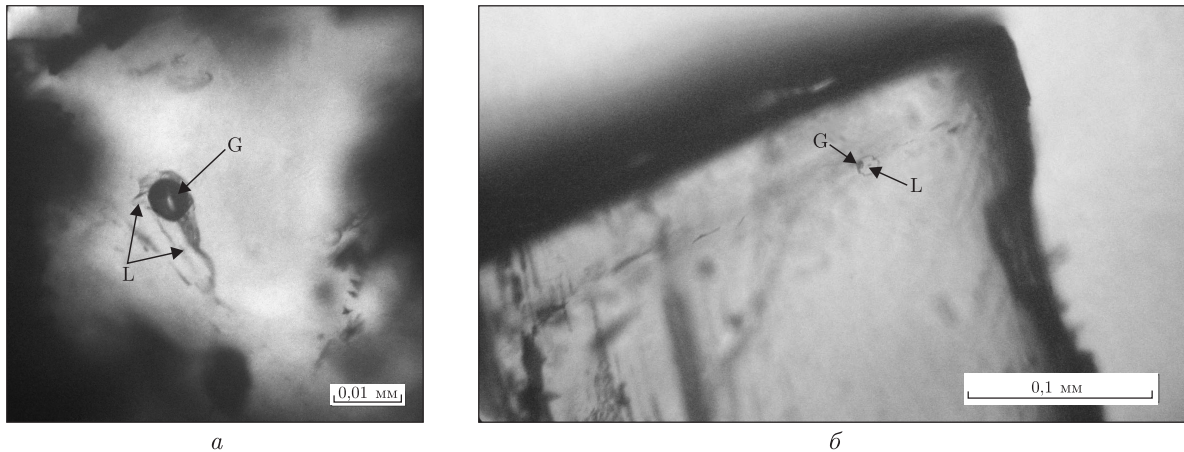


Рис. 2. Флюїдні вclusions в мінералах прожилково-вкраплених утворень у відкладах лучичівської товщі: *a* — первинне газово-рідке включення типу L + G (L — водний розчин; G — газова фаза), вакуоль якого має фрагменти негативного кристалу, в зоні росту анальциму. Температура розгерметизації 340 °C (у рідку фазу). Зр. 8273/17, гл. 240,5 м; *б* — первинне газово-рідке плоске включення типу L+G (L — водний розчин; G — газова фаза) форми сплющеного негативного кристалу в зоні росту кальциту із лавобрекчії (каменоломня Рафалівка). Температура гомогенізації 205 °C (у рідку фазу). Зр. R1

Включення мінералоутворювальних флюїдів — релікти флюїдного середовища кристалізації мінералів та їхніх парагенезів вивчали методами мінералофлюїдології [9]. До них віднесемо мікроскопічні спостереження, термометричні вимірювання і мас-спектрометричні хімічні визначення складу летких компонентів та відносних газонасиченості ΔP і водонасиченості C_{H_2O} .

Придатні для термометричних досліджень флюїдні включення ідентифіковано в анальцимі й кальциті прожилково-вкраплених утворень.

Флюїдні включення в *анальцимі* переважно розташовані ланцюжками або групами в площинах залікованих тріщин. Окремі включення без видимого зв'язку з тріщинами і за відсутності інших орієнтирів умовно вважаємо первинними. За фазовим складом — це двофазові газово-рідкі і рідинногазові включення невитриманого наповнення, розміри яких коливаються від приблизно 0,001 до 0,1 мм. Форма включень здебільшого неправильна, з рваними, кутуватими краями, або видовжена чи овальна. Вакуолі найбільш ранніх умовно первинних включень мають фрагменти негативних кристалів (рис. 2, *a*). Характерною особливістю деяких включень є те, що межа включення “мінерал-господар” ледве помітна, що може свідчити про близький за значенням показник заломлення водно-солевого розчину флюїдних включень та анальциму. Повсюдно наявні явища розшнуровування і перенаповнення включень, прояв яких цінний тим, що дає змогу схарактеризувати стадійність мінералоутворення. За даними термометричного аналізу, гомогенізація газово-рідких включень у рідку фазу відбувається при температурі 290–325 °C для первинних і умовно первинних та від 175–185 до 220–230 °C — для вторинних включень. Поряд з газово-рідкими включеннями присутні рідинногазові. Вміст газової фази досягає 80% об'єму вакуолі. Їхня форма здебільшого неправильна або видовжена. Одне з таких видовжених включень — початково рідинногазове (поряд сингенетичні газово-рідкі) перенаповнене більш пізніми розчинами. Температура гомогенізації цього включення становить 240 °C у рідку фазу.

У кальциті з лавобрекчій (каменоломня Рафалівка) в зонах росту кристалів знайдено первинні включення форми сплюснених негативних кристалів (див. б на рис. 2), температура гомогенізації яких становить 205 °С (у рідку фазу). Вторинні газиво-рідкі і рідкі включення знаходяться у площинах залікованих тріщин, частіше за спайністю. Газиво-рідкі включення видовженої, неправильної форми, а рідкі — чітко окреслені чотирикутники. Мінімальна температура гомогенізації вторинних включень становить 50–65 °С, максимальна — 235 °С і проходить у рідку фазу.

Склад летких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих пор порід визначається співвідношенням азоту і діоксида вуглецю (табл. 1, рис. 3). У більшості проб значно переважає азот. Його вміст, коливаючись від 63,2 до 92,9% за об'ємом, в окремих зразках досягає 100% для лучичівської товщі максимальної потужності та становить від 76,6 до 88,2% за об'ємом для базальтів лучичівської товщі середньої потужності. Вміст CO₂ коливається від 7,1 до 36,8% за об'ємом для лучичівської товщі максимальної потужності. На глибинах 243,0 й 273,0 м, а також в цеоліті з глибини 265,0 м CO₂ не встановлено. Для базальтів лучичівської товщі середньої потужності концентрація CO₂ варіює від 11,8 до 23,4% за об'ємом.

У всіх зразках базальтів азот знайдено у порожнинах разом з H₂O й CO₂. Наявність пор з леткими компонентами відіграє важливу роль у всіх кінетичних явищах [10]. У науковій публікації [11] вказується на підвищений вміст N₂ у складі летких компонентів у ромбічному і моноклінному піроксені, а також плагіоклазі з андезитом-базальтів о. Ітуруп, у плагіоклазі

Таблиця 1. Склад летких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих пор у породах за розрізом свердловин 8262 і 8273 лучичівської товщі трапової формації в зоні зчленування Волинського палеозойського підняття та Волино-Подільської моноклінали Західної Волині, за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу, аналітик Б. Е. Сахно (мас-спектрометр МСХ-3А)

Номер зразка	Світа, товща	Мінерал, вмісна порода	Глибина відбору, м	Компоненти, об'ємна частка, %*		Відносна газонасиченість, ΔP, Па**	Водонасиченість C _{H₂O} , % за об'ємом***
				CO ₂	N ₂		
8262/8а	Лучичівська товща, максимальна потужність	Базальт	241,00	7,1	92,9	0,1	83,3
8262/10	Там само	Те саме	243,00	—	100,0	0,07	96,3
8262/17	“	“	249,00	36,8	63,2	0,07	92,0
8262/22	“	Анальцим	265,00	—	100,0	0,49	90,7
8262/22	“	Базальт	265,00	33,2	66,8	0,04	69,2
8262/28	“	Палагоніт*	273,00	—	100,0	0,00	+****
8262/28	“	Базальт	273,00	13,8	82,6	0,07	86,5
8273/17	Лучичівська товща, середня потужність	Те саме	240,5	11,8	88,2	0,04	40,3
8273/21	Там само	“	248,0	23,4	76,6	0,04	80,0

*Пробу мінералу (породи) наважкою 200 мг фракції +1–2 подрібнювали шляхом роздавлювання в спеціально сконструйованій ступці, перед аналізом напускну систему мас-спектрометра вакуумували до величин порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па (наважка зр. 8262/28 — 50 мг); **відносна газонасиченість ΔP, Па — приріст тиску в напускній системі мас-спектрометра (відносно залишкового тиску порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па у ній), який створюється у результаті вивільнення летких компонентів (без урахування пари води, яку сорбували на P₂O₅, поміщеному в напускну систему) із включень та закритих пор при подрібненні проби і може бути порівняльною величиною для однакових наважок; ***відносна водонасиченість C_{H₂O}, % за об'ємом — відсотковий вміст пари води, яку сорбували на P₂O₅, поміщеному в напускну систему, в загальному об'ємі вивільнених летких компонентів; ****+ — у пробі 8262/28 присутня пара води.

з андезиту вулкану Швелуч. Вміст азоту (до 100% за об'ємом) у цеолітах можна пояснити особливостями структури, яку можна представити у вигляді порожнин молекулярних розмірів: великих з діаметром 1,14 нм і вікнами діаметром 0,42 нм і невеликі з розмірами 0,66 й 0,25 нм відповідно. В первинну пористу структуру цеолітів проникають і заповнюють порожнини, тобто адсорбуються, молекули лише тих речовин, які за розмірами, що визначаються “критичним діаметром” молекул, можуть проходити через вікна всередину цеолітів [12], у нашому випадку азот.

Таким чином, за даними вивчення мінерального складу і флюїдних включень в анальцимі і кальциті прожилково-вкраплених утворень у відкладах лучичівської товщі зони зчленування Волинського палеозойського підняття та Волино-Подільської монокліналі, генетичні особливості накладених процесів мінералогенезу є такими.

Присутність в одних і тих самих зонах досліджених мінералів (анальцим, стильбіт, кальцит) або в залікованих тріщинах включень з різним співвідношенням фаз є однією з ознак гетерогенності флюїдного середовища кристалізації мінералів, тому припускаємо, що воно перебувало в стані двофазової рівноваги, зумовленої гетерогенізацією (?) мінералоутворювального флюїду з відділенням газової фази (стан розчину, що закипає), і включення мають, ймовірно, гетерогенне походження. Цьому сприяли й незначні глибини залягання породних комплексів. Наявність родин включень невитриманого наповнення і прояв явищ розшнування і перенаповнення включень також вказує на нерівноважність середовища мінералоутворення.

Оптимальними параметрами формування парагенезів з анальцимом і кальцитом слід вважати температурний інтервал 325–235 °С (за первинними включеннями) з перевагою азоту в газовій складовій, що відповідає середньотемпературним гідротермальним процесам (мезотермальні процеси 200–300 °С) з переходом до низькотемпературних процесів. Оскільки в досліджених лавобрекчіях концентрацій міді не було виявлено, то про парагенез кальциту і міді не можна говорити, а визначені температури гомогенізації можуть вказувати на стадійність мінералоутворення, а не рудоутворення.

Для порівняння відзначимо, що температури утворення мінералів у парагенезах міденосних трапів Декану (Індія) становили [13]: для хлориту нижче 300 °С; преніту, натроліту, ломонтиту 200–100 °С; гейландиту, стильбіту, апофіліту — 110–90 °С; мезоліту, сколециту 90–60 °С; томсоніту, шабазиту ще нижче.

Отже, включення флюїдів у прожилково-вкрапленій мінералізації фіксують наявність необхідних умов для перенесення і кристалізації речовини з формуванням рудних тіл на постмагматичному етапі мінералогенезу лавових потоків лучичівської товщі. Для даної геологічної ситуації вони завершують еволюційний ряд комплексу флюїдних включень у мінералах породно-рудних комплексів трапової формації нижнього венду Західної Волині, аналіз яких [1] дає змогу прослідкувати еволюцію флюїдів, зокрема рудної речовини, що відділилася від силікатного розплаву, подібно до даних праці [14] про відділення рудоутворювальних халькофільних розчинів від силікатного магматичного розплаву при закономірному падінні температури, зафіксоване переходом від ранніх високотемпературних включень розплавів до пізніх, висококонцентрованих водно-сольових включень у тріщинах охолодження, тобто у сфері функціонування глибинного високотемпературного флюїду [3].

1. Наумко І. М., Федоршин Ю. І., Нестерович Н. В. Вплив ідей академіка Євгена Лазаренка на розвиток досліджень особливостей флюїдного режиму мінералогенезу мідевмісної трапової формації нижнього венду Західної Волині // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 2. – С. 4–17.

2. *Сворень Й. М., Наушко І. М.* Термобарометрія і геохімія газів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах нафтогазоносних областей і металогенічних провінцій – природний феномен літосфери Землі // Доп. НАН України. – 2005. – № 2. – С. 109–113.
3. *Наушко І. М.* Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів): Автореф. дис. ... д-ра геол. наук: 04.00.02 / Ін-т геології і геохімії горюч. копалин НАН України. – Львів, 2006. – 52 с.
4. *Приходько В. Л., Косовський Я. А., Іванів І. Н.* Перспективи меденосности вулканогенних образований вольнської серії Луковско-Ратновської горстової зони // Геол. журн. – 1993. – № 4. – С. 138–143.
5. *Воловник Б. Я.* Траппова формація Волино-Подолії // Тектоника и стратиграфия. – Киев: Наук. думка, 1975. – Вып. 8. – С. 28–33.
6. *Лазаренко Є. К., Матковський О. І., Винар О. М., Шашкіна В. П., Гнатів Г. М.* Мінералогія вивержених комплексів Західної Волині. – Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1960. – 507 с.
7. *Скакун Л. З., Ткачук А. М., Мельничук В. Г.* Типи цеолітових асоціацій в гідротермальних утвореннях волинської серії // Мінерал. зб. – 2003. – № 53, вип. 1./2. – С. 4–13.
8. *Деревська К. І., Безугла М. В., Радзівіл В. Я., Александров О. Л.* Температурний режим формування мідної мінералізації в трапах Волині // Наукові праці Інституту фундаментальних досліджень. – Київ: Знання України, 2001. – С. 48–52.
9. *Каложный В. А.* Основы учения о минералообразующих флюидах. – Киев: Наук. думка, 1982. – 240 с.
10. *Файф У., Прайс Н., Томпсон А.* Флюиды в земной коре. – Москва: Мир, 1981. – 436 с.
11. *Жовтуля Б. Д., Каложный В. А., Ремешило Б. Г.* Углеродсодержащие газы в основных и ультраосновных породах (по данным изучения флюидных включений в минералах) // Теоретические вопросы нефтегазовой геологии. – Киев: Изд-во АН УССР, 1980. – С. 65–73.
12. *Дубинин М. М.* Введение // Синтетические цеолиты. – Москва: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 5–6.
13. *Ottens V.* Calcite from the Deccan Traps of India // Rocks & Minerals. – 2005. – 80, No 2. – P. 94–107.
14. *Овчинников Л. Н., Банщикова И. В., Васильев Е. В.* Включения расплавов и растворов – прямые свидетели рудогенерирующей роли магм // Термобарогеохимия в геологии: Материалы VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1982. – С. 33–37.

*Інститут геології і геохімії горючих
копалин НАН України, Львів
Львівське відділення Українського державного
геологорозвідувального інституту*

Надійшло до редакції 22.04.2013

**І. М. Наушко, Ю. І. Федоришин, Н. В. Нестерович, Л. Ф. Телепко,
Б. Э. Сахно**

**Условия формирования прожилково-вкрапленной минерализации
в отложениях лучичивской толщи трапповой формации зоны
сочленения Волинского палеозойского поднятия
и Волино-Подольской моноклинали Западной Волины**

Установлены условия формирования прожилково-вкрапленной минерализации в базальтах лучичивской толщи трапповой формации в зоне сочленения Волинского палеозойского поднятия и Волино-Подольской моноклинали Западной Волины. Оптимальными параметрами процессов минералогенеза следует считать температурный интервал 325–235 °С (по первичным включениям в анальците и кальците) и преобладание азота (до 100% (об.)) над диоксидом углерода в газовой составляющей, что соответствует среднетемпературным гидротермальным процессам (мезотермальные процессы 200–300 °С), подобно парагенезисам меденосных траппов Декана (Индия).

I. M. Naumko, Yu. I. Fedoryshyn, N. V. Nesterovych, L. F. Telepko,
B. E. Sakhno

Formation conditions of veinlet-impregnated mineralization in deposits of the Luchychi stratum of a trap rock association in the junction zone of the Volyn Paleozoic uplift and the Volyn-Podillya monocline of the West Volyn area

Formation conditions of the veinlet-impregnated mineralization in basalts of the Luchychi stratum of a trap formation in the junction zone of the Volyn Paleozoic uplift and the Volyn-Podillya monocline of the West Volyn area have been determined. The temperature interval 325–235 °C (based on primary inclusions in analcime and calcite) and the predominance of nitrogen (to 100 vol. per cent) over carbon dioxide in the gas constituent should be considered as optimum parameters of the minerogenesis, which corresponds to average-temperature hydrothermal processes (mesothermal processes at 200–300 °C) just like the parageneses of copper-bearing traps of Deccan (India).

Член-корреспондент НАН Украины В. И. Осадчий, Л. А. Ковальчук

Стохастическое оценивание местного климата на основе вековых наблюдений за температурой воздуха и атмосферными осадками

Посредством трехпараметрического распределения Гаусса ($G_{\mu,\sigma,\varepsilon}$) воссоздана вековая динамика статистических распределений температуры воздуха и атмосферных осадков на основе наблюдений в Киеве. Осуществлены линейные прогнозы μ , σ , ε , что позволило рассчитать плотности вероятностей и вероятности категорий температуры и осадков на 2010–2016 гг., 2017–2023 гг. Вековое 5%-е потепление сопровождается также высокими вероятностями отрицательных аномалий температуры. Статистические параметры атмосферных осадков подчинены межгодовой вариабельности и вековой стабильности. Климатический процесс един и не делим: выборочным спектрам температуры и осадков характерна изменчивость не только по амплитуде, но и по фазе.

Состояние проблемы. С климатическим потеплением связывают увеличение частоты как стихийных, так и экстремальных метеорологических явлений в Украине [1]. Климатическим изменениям приписывают нарушения сезонных ритмов, хотя не установлены причины ранних или поздних сезонов, или, другими словами, фазовых смещений температуры относительно нормы. К тому же нет обоснования устойчивости положительных трендов температуры, т. е. не изучена предсказуемость климата. В результате воздействия на климатическую систему природных и антропогенных факторов предвидится к 2100 г. повышение глобальной температуры на 2–4 °С относительно ее значения в начале промышленной революции [2].

В связи с гипотезой о глобальном потеплении, нами дана объективная оценка будущего состояния регионального климата как основа для принятия стратегических решений.

Материал и методика. В основу исследования положены ежедневные значения температуры воздуха и атмосферных осадков в Киеве, полученные Гидрометеорологической службой Украины по результатам стандартных наблюдений, которые были очищены от детерминированной составляющей — годового хода. Из ежедневных значений температуры воздуха или атмосферных осадков вычитались среднегодовые значения температуры или осадков соответствующего дня, т. е. значения медианы. По температуре воздуха использованы ежедневные аномалии с 1900 по 2010 гг.; по атмосферным осадкам, учитывая их нерегулярность, использованы месячные суммы аномалий осадков с 1881 по 2010 гг.

Будущее состояния климата оценено не традиционно, а посредством прогнозирования характеристик климата: средних значений температуры и осадков, при помощи параметров статистических распределений температуры и осадков. Идентифицированные по ожидаемым параметрам законы (статистических распределений температуры и осадков) были соответственно сопоставлены с современными законами и с законами вековой давности, что позволило оценить существенность возможных изменений климата в рамках интервала предсказуемости. Законы идентифицировались трехпараметрической (μ , σ , ε) моделью

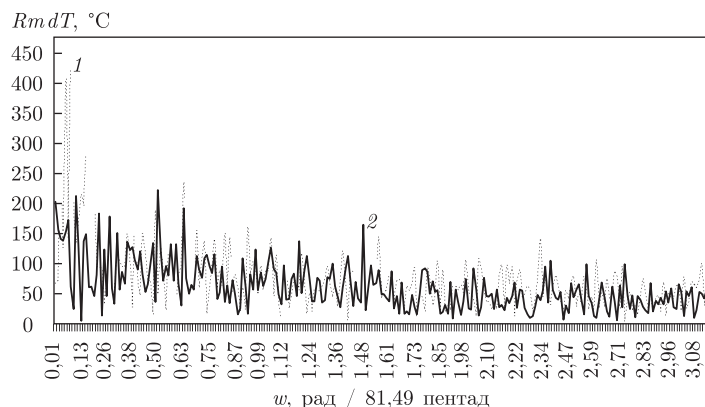


Рис. 1. Выборочная спектральная плотность ($Rm dT$ — амплитудно-частотная характеристика) аномалий температуры воздуха в Киеве: 1 — 1929–1935 гг.; 2 — 2003–2009 гг.

Гаусса [3] (generalized Gaussian distribution). Кроме того, были вычислены предшествовавшие и ожидаемые вероятности аномалий температуры воздуха и осадков по семи диапазонам, а именно: экстремально ниже нормы, значительно ниже нормы, ниже нормы, норма, выше нормы, значительно выше нормы, экстремально выше нормы.

Целостность климатического процесса исследовалась с привлечением гармонического анализа [3, 4].

На первом этапе к расчетам привлекались средне пятидневные аномалии температуры воздуха, подвергнутые скользящему гармоническому анализу по семилетиям, когда длина анализируемого временного ряда составляла 512 значений, что позволяло после каждого преобразования Фурье получать 255 гармоник. Затем вычислялись значения спектральной плотности амплитуд (амплитудно-частотные характеристики) и спектральной плотности фаз (фазово-частотные характеристики). После их анализа были выделены низко-(климатические), средне-(сезонные) и высоко-(синоптические) гармоники. Для оценки фазовых смещений были вычислены в скользящем режиме спектральные энергии фаз климатической, сезонной и синоптической составляющих колебаний температуры воздуха. Для оценки вклада каждой из групп гармоник в значения температуры были вычислены в скользящем режиме спектральные энергии амплитуд колебаний климатических, сезонной и синоптической составляющих аномалий температуры воздуха.

На втором — при скользящем гармоническом анализе месячных сумм аномалий осадков анализируемый временной ряд включал 21 год и 4 мес., что составляло 256 значений, а каждое преобразования Фурье давало 128 гармоник.

Обсуждение результатов исследований. Наиболее высокие значения спектральной плотности (нормированных амплитуд) аномалий температуры воздуха характерны для низкочастотных (0,012–0,086) гармоник климатической составляющей с периодом от 7-ми лет до 1-го года. Уменьшаются на десятки процентов амплитуды среднечастотных (0,087–1,031) гармоник сезонной составляющей с периодами от 1-го года до 3-х мес. и на сотни процентов уменьшаются амплитуды высокочастотных (1,032–3,129) гармоник синоптической составляющей с периодами от 3-х мес. до 10-ти сут (рис. 1).

Скользящие оценки спектральной энергии амплитуд, т. е. площади под кривой их спектральной плотности, которая может трактоваться, согласно Парсевалу [4], как дисперсия, показали, что дисперсии климатической, сезонной и синоптической составляющих имеют

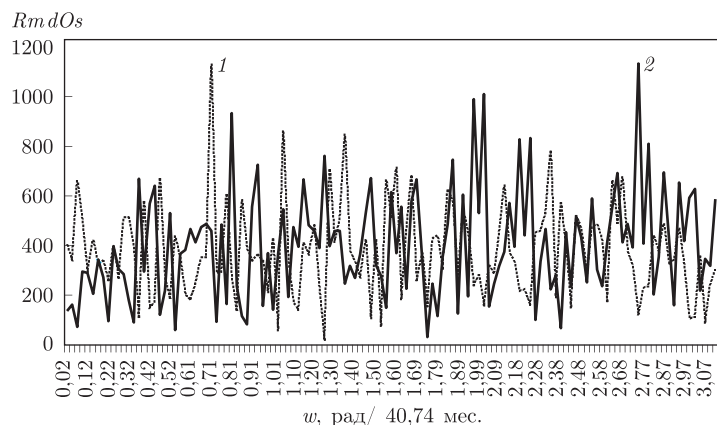


Рис. 2. Выборочная спектральная плотность ($Rm dOs$ — амплитудно-частотная характеристика) аномалий атмосферных осадков в Киеве: 1 — 1881–1902 гг.; 2 — 1986–2006 гг.

отрицательные тенденции. При этом доминировали дисперсии сезонной и синоптической составляющих над дисперсией климатической составляющей аномалий температуры. Дисперсии фаз климатической, сезонной и синоптической составляющих, симметричные относительно нуля, имеют отрицательные тенденции. Наименее слабую отрицательную тенденцию и незначительный размах колебаний имела климатическая составляющая, что свидетельствует о минимальном ее влиянии на смещения сезонностей. Размахи сезонной и синоптической составляющих были близки, частично асинхронны, тогда как синхронность, по-видимому, обуславливала сезонные смещения в хронологии аномалий температуры, т. е. смещения сроков сезонов. Проверка по средним значениям и стандартным отклонениям составляющих аномалий температуры подтвердила, что закон статистических распределений фактических аномалий температуры есть свертка законов климатической, сезонной и синоптической составляющих температуры: низко-, средне- и высокочастотные колебания температуры представляют собой единый климатический процесс.

Выборочные спектральные плотности аномалий осадков не подчинены столь однозначной изменчивости, как у аномалий температуры: напротив, с увеличением частоты, амплитуды могут расти на сотни процентов (рис. 2). Спектральная энергия климатической и сезонной составляющей аномалий осадков, как и аномалий температуры, со временем уменьшалась, но спектральная энергия синоптической составляющей аномалий осадков слабо росла. Дисперсии фаз климатической, сезонной и синоптической составляющих аномалий осадков были симметричны относительно нуля, не имели тенденций и были хаотичны, что не могло обуславливать смещения сроков сезонов. Проверка по статистическим моментам составляющих аномалий осадков также подтвердила, что закон статистических распределений аномалий осадков есть свертка законов климатической, сезонной и синоптической составляющих аномалий осадков. Климатический процесс един как по температуре, так и по осадкам.

Скользкий анализ параметров статистических распределений температурных аномалий показал, что дисперсия и эксцесс в течение века слабо уменьшались, тогда как математическое ожидание в течение последних десятилетий росло. Положительное смещение центра распределений, т. е. положительный тренд температуры в Киеве, по-видимому, обусловлен атмосферно-океаническими процессами в северных частях Атлантического, Индийского и Тихого океанов. Проверка гипотезы проведена на основе полувексовых ежедневных наблю-

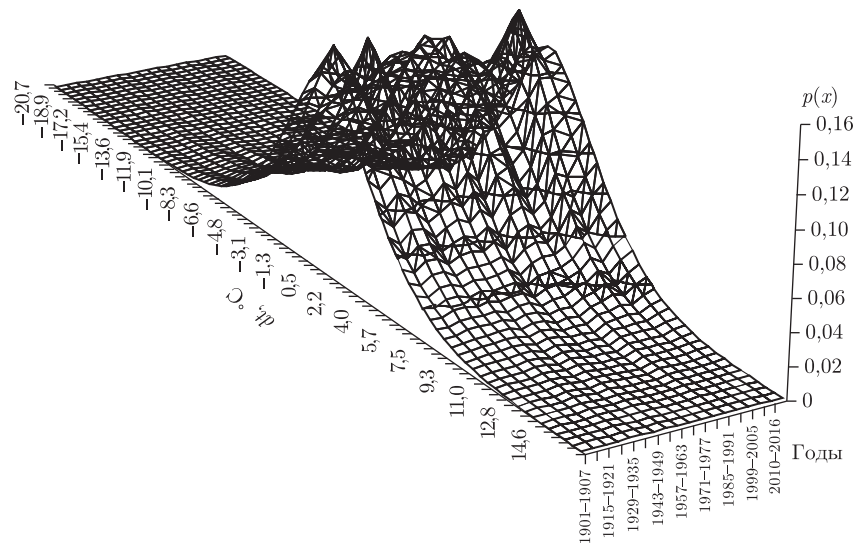


Рис. 3. Эволюция законов статистических распределений $p(x)$ аномалий температуры воздуха dT за 1901–2023 гг.

дений за температурой воздуха в Киеве, Мурманске, Петропавловске-Камчатском и Бомбее. Статистически значимой оказалась не только корреляционная матрица, но и синхронная регрессия между аномалиями температуры воздуха в Киеве и аномалиями температуры воздуха в Мурманске и Бомбее. Следовательно, в качестве интервала предсказуемости средней температурной аномалии в Киеве может быть принят минимальный период инерции атмосферно-океанических процессов, предположительно равный около 20 лет. На основании линейного прогноза математического ожидания и стандартного отклонения аномалий температуры до 2023 г. были вычислены плотности вероятностей температурных аномалий на периоды: 2010–2017 гг. и 2018–2023 гг.

Хотя эволюция плотности вероятности не может трактоваться, как значимое изменение климата (рис. 3), но она обуславливает существенные изменения вероятностей аномалий температуры по диапазонам. Повысились вероятности температурных аномалий: **экстремально выше нормы** ($+8,7 \dots + 12,0$ °C) с 0,008 до 0,016; **значительно выше нормы** ($+5,2 \dots + 8,6$ °C) с 0,05 до 0,10; **выше нормы** ($+1,8 \dots + 5,1$ °C) с 0,15 до 0,30. Несмотря на положительную тенденцию математического ожидания, понизилась за счет отрицательных тенденций дисперсии и эксцесса, вероятность температур **в пределах нормы** ($-3,0 \dots + 1,7$ °C) с 0,54 до 0,46. Понизились вероятности температур **ниже нормы** ($-9,3 \dots - 3,1$ °C) с 0,22 до 0,11; **значительно ниже нормы** ($-15,6 \dots - 9,4$ °C) с 0,015 до 0,005; **экстремально ниже нормы** ($-22,0 \dots - 15,7$ °C) с 0,007 до 0,0007. В целом с учетом размаха аномалий температур от -22 до $+12$ и повышения скользящей средней семилетней температуры на $1,6$ °C за период 1900–2010 гг. вековое потепление составило всего лишь 5%.

Скользящий анализ параметров статистических распределений осадков показал, что в течение века их математическое ожидание слабо росло с коэффициентом тренда $k_r = 0,0018$, тогда как дисперсия слабо убывала ($k_r = -0,0016$), и практически не имела тренда вариабельность эксцесса ($k_r = -0,0002$). Соответственно повысилась вероятность месячных аномалий осадков **в пределах нормы** ($-18 \dots + 25$ мм) с 0,574 до 0,581; немного повыси-

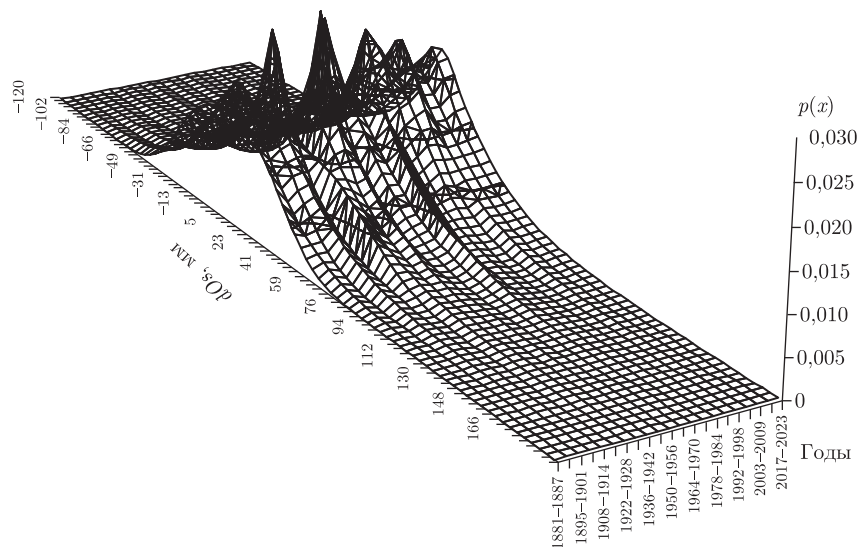


Рис. 4. Эволюция законов статистических распределений $p(x)$ аномалий атмосферных осадков dOs за 1881–2023 гг.

лись вероятности аномалий **выше нормы** (+25,1...+75 мм) с 0,183 до 0,187; **значительно выше нормы** (+75,1...+125 мм) с 0,015 до 0,0019. Не изменились вероятности (0,002) месячных аномалий осадков **экстремально выше нормы** (>125,1 мм). Понизилась вероятность аномалий осадков **ниже нормы** (–18,1...–53 мм) с 0,211 до 0,162, и не существенно повысились вероятности аномалий **значительно ниже нормы** (–53,1...–88,0 мм) с 0,032 до 0,036, а также **экстремально ниже нормы** (<–88,1 мм) с 0,004 до 0,007. Судя по вековой эволюции плотности вероятностей аномалий осадков (рис. 4), нет объективных оснований ожидать значимых изменений осадков в ближайшие два десятилетия.

Таким образом, анализ вековой динамики статистических распределений температуры воздуха и атмосферных осадков в Киеве свидетельствует о том, что потепление сопровождается значительными отрицательными аномалиями температуры воздуха, в то время как атмосферным осадкам свойственны межгодовые различия и вековая стабильность. Кроме того, спектры температуры и осадков изменчивы не только по амплитуде, но и по фазе, что подтверждает единство климатического процесса.

1. *Стихийні метеорологічні явища на території України за останнє двадцятиріччя (1986–2005 рр.)* / За ред. В. М. Ліпінського, В. І. Осадчого, В. М. Бабіченко. – Київ: Ніка-Центр, 2006. – 312 с.
2. *IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007. – (AR4).* – Geneva: World Meteorological Organization (WMO), 2008. – 1327 p.
3. *Булашев С. В.* Статистика для трейдеров. – Москва: Компания Спутник+, 2003. – 245 с.
4. *Тропченко А. Ю., Тропченко А. А.* Цифровая обработка сигналов. Методы предварительной обработки. – Санкт-Петербург: СПбГУ ИТМО, 2009. – 100 с.

Український науково-дослідницький
гідрометеорологічний інститут
НАН України і МЧС України, Київ

Поступило в редакцію 16.05.2013

Член-кореспондент НАН України **В. І. Осадчий, Л. А. Ковальчук**

Стохастичне оцінювання місцевого клімату на основі вікових спостережень за температурою повітря та атмосферними опадами

За допомогою трипараметричного розподілу Гауса ($G_{\mu,\sigma,\varepsilon}$) відтворено вікову динаміку статистичних розподілів температури повітря та атмосферних опадів на основі спостережень у Києві. Здійснено лінійні прогнози μ , σ , ε , що дозволило розрахувати щільність імовірності та ймовірності категорій температури й опадів на 2010–2016 рр., 2017–2023 рр. Вікове 5%-е потепління супроводжується також високими ймовірностями від'ємних аномалій температури. Статистичні параметри атмосферних опадів підпорядковані річним варіаціям та віковій стабільності. Кліматичний процес єдиний та неподільний: вибірковим спектром температури і опадів характерна мінливість не тільки за амплітудою, а й за фазою.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. I. Osadchiy, L. A. Kovalchuk**

Stochastic evaluation of a local climate on the basis of the secular watching of air temperature and rainfalls

By means of three-parameter Gauss distribution ($G_{\mu,\sigma,\varepsilon}$), the secular dynamics of the statistical distributions of air temperature and rainfalls is recreated based on supervisions in Kyiv. Linear prognoses of μ , σ , and ε are carried out, which allowed us to calculate the probability density and the probabilities of temperature categories and fallouts for 2010–2016 and 2017–2023. The secular 5% rise in temperature is accompanied by the high probabilities of temperature negative anomalies. The statistical parameters of atmospheric fallouts are inferior to interannual variations and the secular stability. The climatic process is single and not divisible: the changeability is characteristic of the selective spectra of temperature and fallouts not only in the amplitude, but also in the phase.



УДК 577.171.55

Т. А. Калачова, О. М. Яковенко, О. М. Бондаренко, В. С. Кравець

Регуляція рівня фенольних антиоксидантів у тканинах сої при дії саліцилової кислоти

(Представлено членом-кореспондентом НАН України А. І. Вовком)

*Досліджено регуляцію рівня фенольних сполук та динаміку відновної активності тканин сої (*Glycine max*) при дії саліцилової кислоти. Встановлено, що обробка саліциловою кислотою спричиняє зростання загальної відновної активності фотосинтетичних тканин та підвищення рівня загальних фенолів, α - і γ -токоферолів та флавоноїдів. Отримані результати вказують на перспективність використання саліцилової кислоти як індуктора нагромадження вторинних метаболітів з антиоксидантним потенціалом, що може підвищувати цінність продуктів з сої як природного джерела біологічно активних речовин.*

Швидкі темпи виробництва сої в Україні та світі зумовлені її особливостями порівняно з іншими сільськогосподарськими культурами. Головними з них є багатий і різноманітний хімічний склад насіння й вегетативної маси, висока поживна цінність продукції та можливість універсального використання в харчових, кормових і технічних галузях, зокрема як джерело біологічно активних речовин. З огляду на це актуальними є дослідження шляхів нагромадження фенольних антиоксидантів та їх метаболізму в тканинах рослин сої. Серед антиоксидантів фенольної природи особливу увагу привертають флавоноїди та токоферолі [1]. Розуміння ролі флавоноїдів у процесах адаптації рослин до стресових чинників набуває розвитку разом із визначенням механізмів регуляції вмісту та складу флавоноїдів, що продукуються рослинами у відповідь на сигнали середовища [2]. Концентрація флавоноїдів у насінні сої становить у середньому 72% вмісту загальних фенолів і змінюється залежно від генотипу та впливу зовнішніх факторів [3]. Ведеться активне обговорення механізмів взаємозв'язку синтезу і депонування специфічних флавоноїдів та змін вмісту і напрямів транспорту фітогормонів.

На сьогодні створюються сорти сої з підвищеним вмістом флавоноїдів, що забезпечується активацією їх синтезу у відповідь на дію стресових факторів. Біосинтез флавоноїдів в клітинах рослин відбувається фенілпропановим шляхом з депонуванням готових продуктів у цитоплазмі [4]. Ключові ферменти біосинтезу флавоноїдів — халконсинтаза, ізо-

© Т. А. Калачова, О. М. Яковенко, О. М. Бондаренко, В. С. Кравець, 2013

флавоносинтаза та флавонон-3-гідроксилаза — також задіяні у формуванні стійкості до бактеріальних та вірусних інфекцій [5]. Перекривання біосинтетичних шляхів флавоноїдів (сполук з антиоксидантними властивостями) та саліцилової кислоти (прооксидантного біорегулятора і медіатора резистентності) може бути основою для конструювання нових рослин з підвищеним вмістом антиоксидантів за умов біотичного стресу [6].

Мета нашого дослідження полягала у визначенні впливу саліцилової кислоти на рівень фенольних сполук як складової антиоксидантної системи тканин рослин, відповідальної за пролонговані адаптивні реакції. Для цього було досліджено регуляцію рівня фенольних сполук, зокрема флавоноїдів та токоферолів у тканинах сої *Glycine max* сорту Ворскла при дії саліцилової кислоти.

Визначення загального вмісту фенольних сполук у тканинах сої проводили на 1-у й 7-у добу після обробки сої на стадії трьох справжніх листків саліциловою кислотою (1 ммоль/л). Перед вимірюванням поверхню листкових пластинок відмивали у дистильованій воді. Наважку 20 мг розтирали в 2 мл 80% метанолу та екстрагували 48 год при 20 °С. До 0,25 мл екстракту додавали 1,25 мл дистильованої води та 75 мкл 5% розчину NaNO_2 . Далі після 6 хв додавали 150 мкл 10% розчину $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а через 5 хв вносили 0,5 мл розчину 1 моль/л NaOH та розмішували. Загальний вміст флавоноїдів визначали за допомогою спектрофотометричного аналізу. Вимірювали екстинкцію при довжині хвилі 510 нм. Результати перераховували в еквіваленті кверцетину (мг QE/г зразка) [7]. Визначення загального вмісту фенолів проводили з додаванням реактиву Фоліна-Чіолкалтеу [8]. Загальну відновну активність вимірювали в реакції з 2,2-дифеніл-1-пікрилгідразилом [9]. Для визначення вмісту токоферолів рослинний матеріал гомогенізували в 3 мл суміші метанол : хлороформ (об'ємне співвідношення 2 : 1) з додаванням іонолу 0,01%. Після 20 хв інкубації додавали 1 мл хлороформу і 1,8 мл води, перемішували та центрифугували. Нижню фазу висушували під током азоту та розчиняли у 150 мкл суміші дихлорометан : метанол (об'ємне співвідношення 1 : 5). Розділення токоферолів та їх визначення проводили за допомогою хромато-мас-спектрометричної системи Agilent 6890N/5973 inert 1100 у колонці C18 3 мкм $2,1 \times 100$ мм у системі розчинників метанол : вода (об'ємне співвідношення 95 : 5). Вміст вимірювали відповідно до стандартів α - і γ -токоферолів (Sigma-Aldrich) [10].

Отримані експериментальні дані демонстрували зростання загального вмісту фенолів на ~30% через 1 добу після дії фітогормону, а через 7 діб після введення саліцилової кислоти підвищення становило вже 50%. Водночас дія саліцилової кислоти спричиняла підвищення вмісту флавоноїдів на 25% у порівнянні з контролем (табл. 1). Ці дані свідчать про активацію біосинтетичних процесів, спрямованих на знешкодження окисного стресу та запобігання стрес-індукованим порушенням біомолекул. Імовірно, саме таким чином обробка саліциловою кислотою рослин аспарагусу (*Asparagus officinalis* L.) після збору врожаю істотно затримувала деградацію при зберіганні, запобігаючи руйнуванню хлорофілу та підтримуючи вміст фенолів і відновну активність тканин на рівні контролю та відповідно збільшуючи

Таблиця 1. Загальний вміст фенольних сполук та флавоноїдів у фотосинтетичних тканинах сої на 1-у та 7-у добу після екзогенної дії саліцилової кислоти (1 ммоль)

Показник, мкг/г сирової ваги	Контроль	1 доба	7 доба
Загальні феноли	61 ± 9	85 ± 5	100 ± 4
Флавоноїди	8,8 ± 0,2	9,7 ± 0,1	11,7 ± 0,2

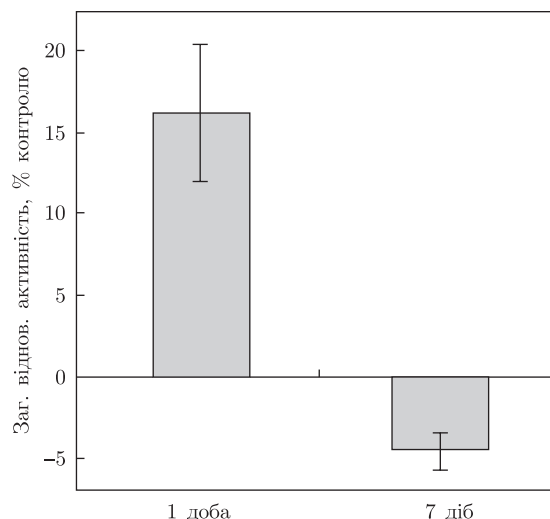


Рис. 1. Показник змін загальної відновної активності тканин сої через 1-у добу та 7 дб після екзогенної дії саліцилової кислоти (1 ммоль/л)

вміст флавоноїдів [11]. На культурі клітин кореневих волосків *Pueraria candollei* також було показано індукцію депонування флавоноїдів при дії елісаторів (метилжасмонату, хітозану, суспензії агробактерій, екстракту дріжджів та саліцилової кислоти). Цікаво, що дія метилжасмонату стимулювала продукцію флавоноїду дайдзеїну на 6-у добу обробки, в той час як ефект саліцилової кислоти спостерігався вже на 3-ю добу після внесення в культуральне середовище [12].

Незважаючи на інтенсивні дослідження метаболізму флавоноїдів та токоферолів сої, мало що відомо про взаємозв'язок між антиоксидантною активністю тканин та вмістом цих сполук. Нами було проаналізовано загальну відновну активність тканин сої після дії саліцилової кислоти (рис. 1). Було встановлено, що через 1 добу дії саліцилової кислоти спостерігається збільшення загальної відновної здатності тканин сої, однак через 7 дб після обробки рівень зв'язування 2,2-дифеніл-1-пікрилгідразилу вирівнявся з контрольним. На рослинах імбирю (*Zingiber officinale* Roscoe) раніше було показано, що обробка саліциловою кислотою підвищує загальну відновну активність, що корелюється з вмістом антоціаніну та фізетину. Разом з тим було виявлено зростання активності халконсинтази [13]. Таким чином, сплеск антиоксидантної активності може бути наслідком збільшення вмісту речовин з радикал-зв'язувальними властивостями, одночасно з прямою активацією ферментних систем детоксифікації активних форм кисню. Нами встановлено, що екзогенна дія саліцилової кислоти викликає підвищення антиоксидантної активності вегетативних тканин сої за добу після введення, що відповідає нагромадженню фенольних сполук, зокрема флавоноїдів, у той час як відносна частка токоферолів зменшується (рис. 2). У попередніх дослідженнях було показано акумуляцію пероксиду водню через 1 добу при дії саліцилової кислоти, при тому що рівень перекисного окиснення ліпідів залишався сталим, що свідчить про активацію антиоксидантних систем. Однак виявлені у вказаних умовах зміни активності каталази, пероксидази та супероксиддисмутази були недостатніми для повної компенсації ушкоджуючого впливу активних форм кисню [7]. Отже, саме дія фенольних сполук з антиоксидантними властивостями (флавоноїдів й токоферолів) видається ключовою ланкою у пролонгованих адаптивних реакціях рослин.

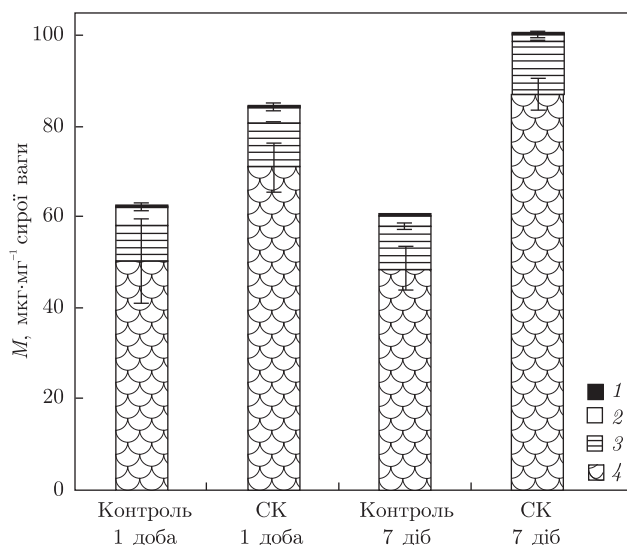


Рис. 2. Частка токоферолів, флавоноїдів та інших фенольних сполук у фотосинтетичних тканинах сої на 1-у й 7-у добу після екзогенної дії саліцилової кислоти (1 ммоль/л):

1 – γ -токоферол; 2 – α -токоферол; 3 – флавоноїди; 4 – інші фенольні сполуки

Проте через 7 днів після обробки саліциловою кислотою зростання загального вмісту фенольних сполук та власне флавоноїдів супроводжувалось зменшенням загальної відновної активності. Частка α - й γ -токоферолів серед загальних фенольних сполук зменшилась, що вказує на їх регуляторну та пряму антиоксидантну дію впродовж тривалих часових проміжків (див. рис. 2). Водночас у проростків сої рівень перекисного окиснення ліпідів на 7-у добу дії фітогормону залишався на рівні контролю, що свідчить про активацію компенсаторних механізмів забезпечення балансу активних форм кисню під час формування адаптивних реакцій рослинного організму на дію медіаторів біотичного стресу [7].

Таким чином, нами вперше було показано, що саліцилова кислота може виступати індуктором нагромадження вторинних метаболітів з антиоксидантним потенціалом у рослин, зокрема токоферолів і флавоноїдів, та, як наслідок, підвищувати цінність продуктів з сої як природного джерела біологічно активних речовин.

Дослідження виконано за підтримки грантів НАН України № 2.1.10.32-10, 8-13 та 9.1-06-13.

1. Chirumbolo S. Quercetin in cancer prevention and therapy // Integr. Cancer Therapies. – 2013. – **12**. – P. 97–102.
2. Brenda W.-S. Biosynthesis of flavonoids and effects of stress // Curr. Opin. Plant Biol. – 2002. – **5**. – P. 218–223.
3. Chennupati P., Seguin P., Chamoun R., Jabaji S. Effects of High-Temperature stress on soybean isoflavone concentration and expression of key genes involved in isoflavone synthesis // J. Agric. Food Chem. – 2012. – **60**. – P. 421–427.
4. Pavet V., Olmos E., Kiddle G. et al. Ascorbic acid deficiency activates cell death and disease resistance responses in Arabidopsis // Plant Phys. – 2005. – **139**. – P. 127–130.
5. Cheng H., Wang J., Chu S. et al. Diversifying selection on flavanone 3-hydroxylase and isoflavone synthase genes in cultivated soybean and its wild progenitors // PLoS ONE. – 2013. – **8**. – P. 154–158.
6. Xu M., Dong J., Wang H., Huang L. Complementary action of jasmonic acid on salicylic acid in mediating fungal elicitor-induced flavonol glycoside accumulation of Ginkgo biloba cells // Plant, Cell & Envir. – 2009. – **32**. – P. 960–967.

7. Kalachova T. A., Iakovenko O. M., Kretinin S. V., Kravets V. S. Effects of salicylic and jasmonic acid on phospholipase D activity and the level of active oxygen species in soybean seedlings // Biochem. (Moscow) Suppl. Ser. A: Membrane and Cell Biol. – 2012. – **6**. – P. 243–248.
8. González M., Guzmán B., Rudyk R. et al. Spectrophotometric determination of phenolic compounds in propolis // Acta Farm. Bonaerense. – 2003. – **22**. – P. 243–248.
9. Yousuf S., Choudhary M. I., Rahman A. U. Separation of phenylpropanoids and evaluation of their anti-oxidant activity // Adv. Prot. in Oxidative Stress II. Methods in Mol. Biol. – 2009. – P. 357–377.
10. Yang W., Cahoon R. E., Hunter S. C. et al. Vitamin E biosynthesis: Functional characterization of the monocot homogentisate geranylgeranyl transferase // Plant J. – 2011. – **65**. – P. 206–217.
11. Wei Y., Liu Z., Su Y. et al. Effect of salicylic acid treatment on postharvest quality, antioxidant activities, and free polyamines of asparagus // J. Food Sci. – 2011. – **76**. – P. 126–132.
12. Udomsuk L., Jarukamjorn K., Tanaka H., Putalun W. Improved isoflavonoid production in *Pueraria candollei* hairy root cultures using elicitation // Biotech. Lett. – 2011. – **33**. – P. 369–374.
13. Ghasemzadeh A., Jaafar H., Karimi E. Involvement of Salicylic Acid on Antioxidant and Anticancer Properties, Anthocyanin Production and Chalcone Synthase Activity in Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) Varieties // Int. J. Mol. Sci. – 2012. – **13**. – P. 828–844.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 15.05.2013

Т. А. Калачева, О. Н. Яковенко, О. Н. Бондаренко, В. С. Кравец

Регуляция уровня фенольных антиоксидантов в тканях сои при воздействии салициловой кислоты

*Исследована регуляция уровня фенольных соединений и динамика восстанавливающей активности тканей сои (*Glycine max*) при воздействии салициловой кислоты. Установлено, что обработка салициловой кислотой приводит к росту общей восстанавливающей активности фотосинтетических тканей и повышению уровня общих фенолов, α - и γ -токоферолов и флавоноидов. Полученные результаты указывают на перспективность использования салициловой кислоты в качестве индуктора накопления вторичных метаболитов с антиоксидантным потенциалом, что может повышать ценность продуктов из сои как природного источника биологически активных веществ.*

T. A. Kalachova, O. M. Iakovenko, O. M. Bondarenko, V. S. Kravets

Regulation of phenolic antioxidant level in soybean tissues under salicylic acid treatment

*The regulation of the phenolic compounds level and the dynamics of the total reducing activity of soybean tissues (*Glycine max*) under the influence of salicylic acid are investigated. The treatment by salicylic acid leads to an increase of the total reducing activity of photosynthetic tissues and the content of total phenolic compounds, α - and γ -tocopherols and flavonoids. The results indicate the prospects to use salicylic acid as an inducer of the secondary metabolites accumulation, which may increase the value of soy products as a natural source of biologically active substances.*

И. С. Мартынюк, Т. Т. Алексеева

Особенности кинетики образования последовательных взаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана и органо-неорганического сополимера

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)

Калориметрическим методом изучены особенности кинетики образования последовательных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера, синтезированного на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и изопропоксид титана. Показано, что с увеличением содержания изопропоксид титана в системе снижается скорость образования как исходных Ti-содержащих сополимеров, так и в составе ВПС. При формировании органо-неорганических ВПС значительно увеличивается время индукционного периода, что отражается на времени максимума приведенной скорости образования Ti-содержащего сополимера, что связано с замедлением процесса радикальной полимеризации при введении изопропоксид титана.

В последние годы представляет интерес исследование поведения полимерных молекул в ограниченном пространстве [1, 2]. Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС), полученные последовательным способом формирования, когда второй компонент полимеризуется в заранее синтезированной матрице, изучали в качестве примера указанных систем. Образование последовательных ВПС имеет свою специфику, так как один из компонентов ВПС формируется в матрице, уже сформированной вторым компонентом. Детальным изучением установлено [3, 4], что при последовательном способе образования линейных полимеров (полистирол, полибутилметакрилат, полиметакриловая кислота) в объеме ячеек полиуретановых сеток кинетические параметры полимеризации мономеров изменяются в зависимости от плотности сшивки матричной сетки, соотношения компонентов в системе и природы мономера. В публикациях [5, 6] исследовалась кинетика образования полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА) в заранее сформированных сетках на основе сополимеров метилметакрилата (ММА) с диметакрилатом тридекаэтиленгликоля и стирола с диметакрилатом этиленгликоля при фотополимеризации. Показано, что полимеризация ММА начинается сразу со стадии автоускорения в достаточно плотно сшитых полимерных сетках, в то время как при полимеризации стирола стадия автоускорения наступает сразу после включения источника инициирования в самых редких первичных сетках. Было установлено, что структура полу-ВПС представляет собой систему глобулярных включений линейного полимера в непрерывной фазе первичной сетки.

Кинетику радикальной термической полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), наполненного наночастицами SiO_2 с привитыми метакрилатными группами ГЭМА, оценивали авторы работы [7]. Показано, что гелеобразование исходного ГЭМА сопровождается эффектом Тромсдорфа. Введение функционализированных наночастиц SiO_2 замедляет скорость образования наполненных систем. При термической полимеризации экранированные радикалы не способны инициировать привитые метакрилатные группы на наночастицах SiO_2 .

© И. С. Мартынюк, Т. Т. Алексеева, 2013

Кинетические закономерности образования одновременных ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и Ti-содержащего сополимера демонстрируют авторы настоящего сообщения в [8]. Показано, что изопропоксид титана катализирует реакцию уретанообразования в составе ВПС, что приводит к формированию *in situ* последовательных ВПС. С увеличением содержания изопропоксид титана понижается скорость образования органо-неорганического сополимера (закономерности образования сохраняются при формировании органо-неорганических (ОН) ВПС).

Целью данной работы является изучение кинетических особенностей формирования последовательных ОН ВПС на основе сетчатого ПУ и Ti-содержащего сополимера.

Экспериментальная часть. Органо-неорганический сополимер (ОНС) синтезировали на основе ГЭМА и изопропоксид титана ($Ti(O^iPr)_4$) при мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4 = 16 : 1, 8 : 1, 4 : 1$ при температуре 60 °С (14 ч) и 100 °С (2 ч). Последовательные как исходные, так и ОН ВПС были получены в две стадии. На первой исследовались образцы сетчатых ПУ на основе макродиизоцианата (2,4–2,6 толуилендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль ММ 1000) и сшивающего агента — триметилолпропана. Полученные образцы ПУ вакуумировали до постоянного веса. На второй — в ПУ вводили второй компонент. Введение компонента осуществляли путем равновесного набухания полиуретановой сетки в ГЭМА (исходные ВПС) и в органо-неорганическом мономере (ОНМ) на основе ГЭМА и $Ti(O^iPr)_4$ с растворенным в нем инициатором — 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) и последующей полимеризацией при 60 °С (10 ч) и 100 °С (2 ч) до полного завершения реакции (контроль ИК спектроскопией). Полученные пленки последовательных исходных и ОН ВПС вакуумировали до постоянного веса. Значения соотношения компонентов ПУ/ПГЭМА/ TiO_2 соответствуют усредненным значениям не менее 5 опытов. Погрешность не превышает $\pm 5\%$.

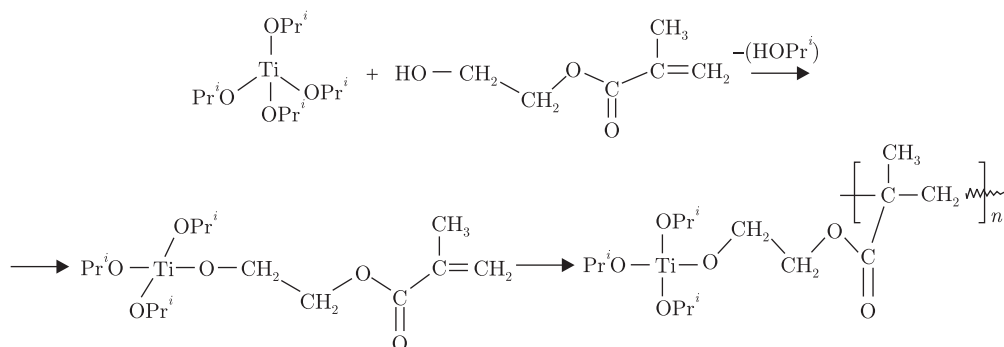
Кинетику полимеризации ГЭМА, ОНМ как исходных, так и в составе последовательных ОН ВПС изучали при температуре 60 °С на дифференциальном калориметре ДАК-1–1А. Из данных по кинетике образования полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и ОНС определяли следующие кинетические параметры: конверсию мономера в момент начала автоускорения α_a , время начала автоускорения τ_a , максимальное значение приведенной скорости образования $W_{\max пр}$ и время максимальной приведенной скорости образования $\tau_{\max пр}$ ГЭМА и ОНС, которые определяли из зависимости приведенной скорости образования $W_{пр}$ ($V/[M]$) от времени τ . Кинетические параметры представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение. Проведенные ранее ИК-исследования показали [9], что в результате реакции конденсации ГЭМА и $Ti(O^iPr)_4$ образуется ОНМ, радикальная

Таблица 1. Кинетические параметры образования ПГЭМА, ОНС, ВПС-П, ОН ВПС-П

Образец	ГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4$, моль	ПУ/ПГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4$, % (мас.)	α_a	τ_a , мин	$W_{\max пр} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\tau_{\max пр}$, мин
ПГЭМА	—	0/100/0	0,160	19,0	2,80	31
ОНС-1	16/1	0/88/12	0,012	26,0	1,10	37
ОНС-2	8/1	0/78/22	0,079	41,0	0,70	44
ОНС-3	4/1	0/65/35	0,058	55,0	0,47	75
ВПС-П	—	30/70/0	0,021	135,0	6,90	200
ОНВ-1П	16/1	17,7/72,5/9,8	0,040	325,0	1,98	400
ОНВ-2П	8/1	11,25/69,93/18,82	0,021	310,0	0,70	475
ОНВ-3П	4/1	21,87/49,66/28,47	0,014	290,0	0,36	330

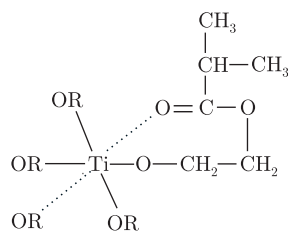
полимеризация которого приводит к формированию ОНС. При синтезе одновременных ОН ВПС на основе ПУ и сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов $(-\text{TiO}_2-)$ в полимерную цепь ПГЭМА. Предположительно схему 1 реакции образования ОНМ и ОНС можно представить следующим образом (в зависимости от мольного соотношения ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ возможны замещения 1–4 алкоксигрупп изопропоксид титана гидроксильными группами ГЭМА):



Вероятно, при взаимодействии $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ и ГЭМА образуется смесь ОНМ с различной степенью замещения алкоксигрупп $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$.

Кинетические данные образования ГЭМА и ОНС при варьировании мольного соотношения ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 = 16 : 1, 8 : 1, 4 : 1$ демонстрирует табл. 1, откуда следует, что значения $W_{\text{max пр}}$ образования исходного ПГЭМА почти в три раза выше, чем $W_{\text{max пр}}$ образования сополимера ОНС-1 с минимальным содержанием $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (молярное соотношение ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 = 16 : 1$). Степень конверсии α_a исходного ПГЭМА на порядок выше относительно полимеризации сополимера ОНС-1. Такая же закономерность сохраняется для всего ряда ОНС с различным содержанием $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$. При увеличении мольной доли $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ зависимость $W_{\text{max пр}}$ от $\tau_{\text{max пр}}$ расширяется и сдвигается в более позднюю временную область, при этом скорость образования ОНС уменьшается в ряду ОНС-1 > > ОНС-2 > ОНС-3 (см. табл. 1). Степень конверсии α_a изменяется немонотонно, а время до начала автоускорения увеличивается в ряду ОНС-1 < ОНС-2 < ОНС-3.

Известно [10], что атом титана имеет координационное число 6 (к.ч. = 6) и может образовывать кроме четырех ковалентных связей с гидроксильной группой ГЭМА две донорно-акцепторные связи с карбонильной группой ГЭМА, как представлено на схеме 2:



При этом возможно образование комплексного соединения с октаэдрическим расположением лигандов, что также может повышать общую плотность сшивки сетки. Это приводит к так называемому клеточному эффекту, при котором образовавшиеся радикалы окружены молекулами реакционной среды и поэтому не могут мгновенно разойтись. За это время часть радикальных пар рекомбинирует, а оставшаяся часть уходит в объем. Вследствие

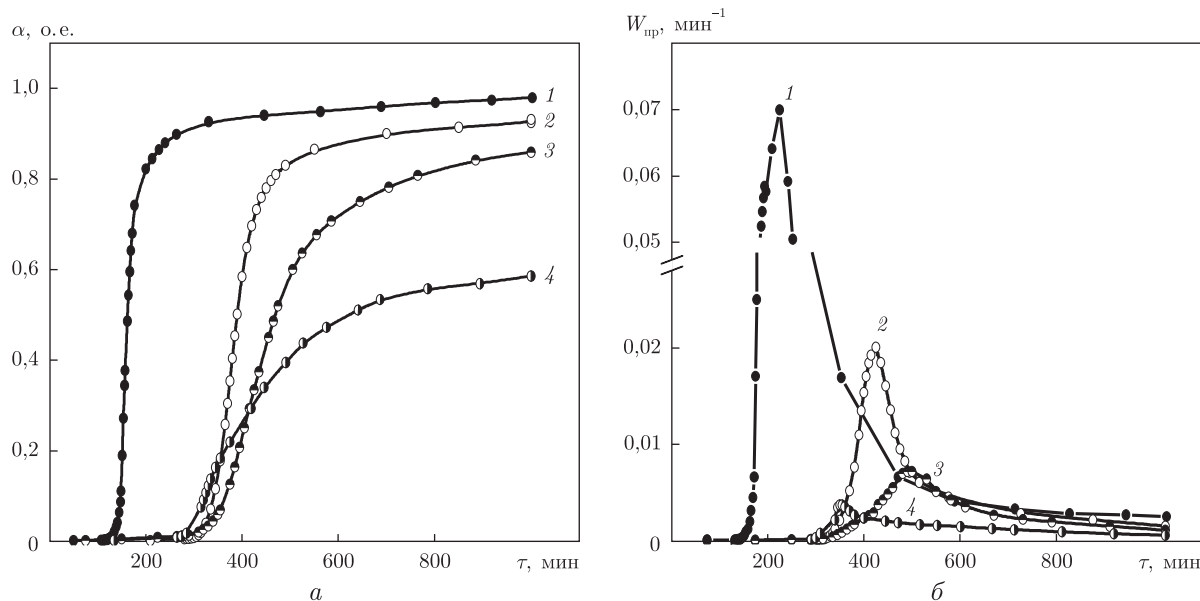


Рис. 1. Зависимость степени конверсии α (а) и приведенной скорости $W_{пр}$ полимеризации (б) от времени τ исходной последовательной ВПС и последовательной ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА 30 : 70 при разных соотношениях ГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4$: 1 — ВПС-П; 2 — ОНВ-1П; 3 — ОНВ-2П; 4 — ОНВ-3П

этого существенно снижается эффективность иницирования АИБН [11], что и отражается на кинетике образования ОНС с увеличением содержания $Ti(O^iPr)_4$. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работе [3], что может быть также связано с формированием более густосшитых систем за счет сшивания полимерных цепей ПГЭМА $Ti(O^iPr)_4$.

Рассмотрим кинетические закономерности образования ПГЭМА в последовательных ВПС на основе ПУ/ПГЭМА состава 30/70% по массе и ОНС в ОН ВПС при варьировании мольного соотношения $ГЭМА/Ti(O^iPr)_4 = 16 : 1, 8 : 1, 4 : 1$.

С увеличением содержания $Ti(O^iPr)_4$ в ОН ВПС максимальная степень конверсии за время эксперимента (1000 мин) снижается (рис. 1, а). При минимальном содержании $Ti(O^iPr)_4$ в ОН ВПС (образец ОНВ-1П) α_{max} составляет 0,92, а при максимальном содержании $Ti(O^iPr)_4$ в ОН ВПС-П (образец ОНВ-3П) $\alpha_{max} = 0,58$ (см. а на рис. 1). Аналогичная закономерность наблюдалась и в ряду исходных ОНС. Это, вероятно, связано с усилением клеточного эффекта при увеличении содержания $Ti(O^iPr)_4$ и замедления радикальной полимеризации вследствие стерических затруднений.

Максимум приведенной скорости образования ПГЭМА в сетчатом ПУ возрастает в 2,5 раза относительно полимеризации исходного ПГЭМА, однако достигается значительно позже ($\tau_{max пр} = 200$ мин) по сравнению с исходным ПГЭМА ($\tau_{max пр} = 31$ мин) (см. табл. 1). Вероятно, это связано с тем, что при полимеризации ПГЭМА в сетчатом ПУ диффузия лимитирует реакцию обрыва цепи.

Аналогичным образом начало автоускорения полимеризации в образце исходного ГЭМА происходит раньше (19 мин), чем в образце ВПС-П (135 мин), что, по-видимому, обусловлено повышенным значением вязкости системы при формировании ПГЭМА в твердой ПУ-составляющей. Показано что, введение $Ti(O^iPr)_4$ в ОН ВПС приводит к снижению $W_{max пр}$ образования ОН ВПС (см. б на рис. 1; табл. 1). Так, $W_{max пр}$ образования ОНВ-1П с ми-

нимальным содержанием $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (9,8% по массе) в три раза ниже $W_{\text{max пр}}$ образования ПГЭМА в исходной ВПС-П. При этом максимум приведенной скорости образования ОНВ-1П достигается значительно позже ($\tau_{\text{max пр}} = 400$ мин) относительно исходной ВПС-П ($\tau_{\text{max пр}} = 200$ мин). Начало автоускорения в образце ВПС-П происходит раньше (135 мин), чем в образце ОНВ-1П (325 мин), что указывает на торможение радикальной полимеризации при введении $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$.

С увеличением содержания $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ $W_{\text{max пр}}$ образования ОНВ снижается в ряду ОНВ-1П > ОНВ-2П > ОНВ-3П, а $\tau_{\text{max пр}}$ образования изменяется немонотонно, при этом время τ_a и α_a также снижается в ряду ОНВ-1П < ОНВ-2П < ОНВ-3П (см. б на рис. 1; табл. 1). Полученные результаты, вероятно, связаны (как и для ряда образцов ОНС) с повышением значений эффективной плотности сшивки в ряду ОНВ-1П > ОНВ-2П > ОНВ-3П, что в свою очередь ведет к затруднению выхода радикалов из “клетки”, и диффузия может лимитировать не только реакции обрыва цепи, но и реакции инициирования. “Клеточные эффекты” [11] повышают вероятность рекомбинации первичных радикалов и понижают эффективность инициирования.

Таким образом, проведенные исследования кинетики формирования последовательных ОН ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера показали, что закономерности образования ОНС сохраняются и при формировании последовательных ОН ВПС. С увеличением содержания $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ в системе снижается скорость образования как исходных ОНС, так и в составе ОН ВПС. Однако при формировании ОН ВПС значительно повышается время индукционного периода, что отражается на времени $W_{\text{max пр}}$ и связано с замедлением процесса радикальной полимеризации при введении $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$.

1. Klatter J., Drake J. M. *Molecular Dynamics in Restricted Geometries*. – New York: Wiley, 1985. – 437 p.
2. Liu G., Li Y., Jonas J. Reorientation dynamics of molecular liquids in confined geometries // *J. Chem. Phys.* – 1989. – **61**, No 9. – P. 5881.
3. Lipatov Y. S., Alekseeva T. T., Sorochinska L. A., Dudarenko G. V. Confinement effects on the kinetics of formation of sequential semi-interpenetrating polymer networks // *Polym. Bull.* – 2008. – **59**, No 6. – P. 739–747.
4. Алексеева Т. Т., Сорочинская Л. А., Дударенко Г. В., Липатов Ю. С. Особенности формирования линейных полимеров в условиях ограниченного внутрисеточного пространства при синтезе последовательных полувзаимопроникающих полимерных сеток // *Высокомолекул. соединения. Б.* – 2009. – **51**, № 7. – С. 1224–1232.
5. Токарева Н. Н., Дуфлот В. Р. Полимеризация виниловых мономеров в трехмерных сетках // *Высокомолекул. соединения. А.* – 1990. – **32**, № 6. – С. 1250–1255.
6. Большит Н. М., Дуфлот В. Р. Сравнение теории гель-эффекта с экспериментом применительно к радиационной полимеризации мономеров в сетках // *Там же.* – 2002. – **44**, № 3. – С. 394–400.
7. Kaddami H., Gerard J. F., Hajjl P. Silica-Filled Poly(HEMA) from HEMA/Grafted SiO₂ Nanoparticles: Polymerization Kinetics and Rheological Changes // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – **73**. – P. 2701–2713.
8. Мартынюк И. С., Алексеева Т. Т. Кинетические закономерности образования органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера // *Полимер. журн.* – 2013. – № 2. – С. 171–179.
9. Алексеева Т. Т., Менжерес Г. Я., Мартынюк И. С. та ін. Спектральні дослідження формування взаємопроникних полімерних сіток на основі сітчастого поліуретану та органо-неорганічного кополімеру // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 3. – С. 54–59.
10. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. *Наночастицы металлов в полимерах.* – Москва: Химия, 2000. – 672 с.
11. Гладышев Г. П., Попов В. А. *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения.* – Москва: Наука, 1974. – 242 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 09.04.2013

I. С. Мартинюк, Т. Т. Алексєєва

Особливості кінетики утворення послідовних взаємопроникних полімерних сіток на основі сітчастого поліуретану і орґано-неорґанічного кополімеру

Калориметричним методом вивчено особливості кінетики утворення послідовних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) на основі сітчастого поліуретану і Тi-вмісного кополімеру, синтезованого на основі 2-гідроксіетилметакрилату та ізопропоксид титану. Показано, що зі збільшенням вмісту ізопропоксид титану в системі знижується швидкість утворення як вихідних Тi-вмісних кополімерів, так і у складі ВПС. При формуванні орґано-неорґанічних ВПС значно збільшується час індукційного періоду, що впливає на час максимуму приведеної швидкості утворення Тi-вмісного кополімеру, що пов'язано з уповільненням процесу радикальної полімеризації при введенні ізопропоксид титану.

I. S. Martynyuk, T. T. Alekseeva

Kinetic peculiarities of the formation of sequential interpenetrating polymer networks based on crosslinked polyurethane and organic-inorganic copolymer

Kinetic features of the sequential interpenetrating polymer networks (IPN) based on crosslinked polyurethane and Ti-containing copolymer based on 2-hydroxyethylmethacrylate and titanium isopropoxide have been studied by the method of calorimetry. It is shown that an increase of the content of titanium isopropoxide in the system leads to a decrease of the formation rate for the initial Ti-containing copolymers and Ti-containing copolymers in composition IPN. The duration of the induction period considerably increases at the formation of the organic-inorganic IPN, and this affects the time of a maximum of the reduced formation rate of Ti-containing copolymer, which is connected with decelerating the radical polymerization process at the introduction of titanium isopropoxide.

Член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний,
Р. С. Бойко, О. М. Заславський

Синтез та структура фосфатів лужних металів і галію

Проведено дослідження процесів утворення кристалічних фаз у розплавлених оксидних системах $Me_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$ ($Me - Li, Na, K$). Зафіксовано утворення простих та подвійних фосфатів лужних металів і галію $Ga(PO_3)_3, GaPO_4, MeGaP_2O_7$ ($Me - Li, Na, K$). Для отриманих сполук було встановлено межі мольних співвідношень Me_2O/P_2O_5 , концентрацію оксиду галію, а також температури кристалізації індивідуальних речовин. Методами фізико-хімічного аналізу доведено їх склад, встановлено температури їх плавлення та фазових переходів.

Подвійні фосфати лужних та полівалентних металів мають ряд особливих нелінійно-оптичних та електрофізичних властивостей. Вони використовуються як у вигляді полікристалічних керамічних зразків, так і у вигляді монокристалів [1]. Серед різноманітних методів синтезу подвійних фосфатів одним з найпоширеніших є синтез із розплавів системи $Me_2O-P_2O_5$ ($Me - Li, Na, K$ тощо) [2–4], який дає змогу шляхом варіювання умов синтезу отримувати кристалічні зразки різного розміру.

Мета даної роботи полягала у встановленні можливості й оптимальних умов синтезу подвійних дифосфатів галію, що утворюються при взаємодії компонентів у розплавах потрійних систем $Li(Na, K)_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$, та дослідженні їх структури і поліморфізму.

Вивчення розчинності та взаємодії оксиду галію в фосфатних системах натрію та калію проводили із застосуванням методу ізотермічного насичення розплавів з подальшим повільним охолодженням гомогенних розплавів з обраною швидкістю до певної температури. Для цього використовували розчини–розплави фосфатів лужних металів із мольними співвідношеннями оксидів Me_2O/P_2O_5 від 0,5 до 2,0. Системи нагрівали в межах від 550 до 1000 °С.

Гомогенні розплави поступово охолоджували (швидкість охолодження змінювали залежно від співвідношення компонентів у системі та густини розчинів–розплавів), періодично перемішуючи їх платиновими мішалками. Отримані кристалічні фази відмивали розчинами мінеральних кислот дистильованою водою, спиртом та сушили на повітрі при кімнатній температурі. В подальшому їх досліджували фізико-хімічними методами аналізу.

Склад отриманих сполук, а також вміст тривалентних металів у рідких фазах визначали елементним аналізом. Вміст оксиду галію в склоподібних та кристалічних зразках визначали об'ємним методом аналізу [5]. Атомно-абсорбційний аналіз на вміст натрію й калію в подвійних фосфатах проводили за допомогою спектрофотометра С-302. Вміст фосфору встановлювали за методикою [6].

Рентгенофазовий аналіз кристалічних зразків проводили на дифрактометрі “Дрон-3.0” (CuK_α -випромінювання, швидкість сканування — 1 град/хв). Параметри кристалічної ґратки уточнювали за програмою “INDEX”. ІЧ-спектри зразків знімали на приладі UR-10 й UR-20 (Carl Zeiss Iena) у таблетках з KBr в області 400–1600 cm^{-1} . Диференціально-термічні дослідження проводили на дериватографі Q-1500 “квазі” у температурному інтервалі від 20 до 1000 °С у динамічному режимі.

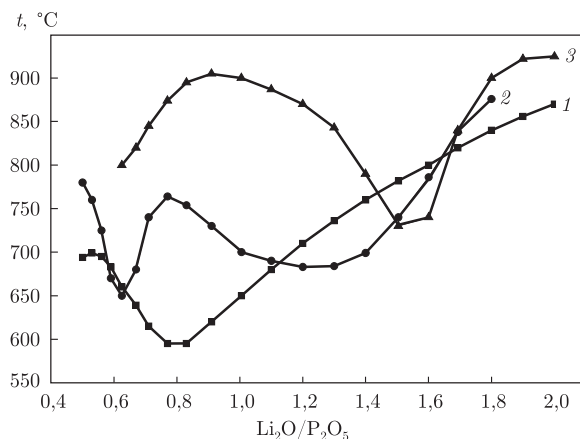
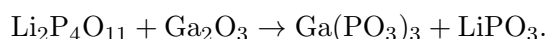


Рис. 1. Залежність температури початку кристалізації сполук від мольного співвідношення $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$: 1 — 5% за масою Ga_2O_3 ; 2 — 15% за масою Ga_2O_3 ; 3 — 25% за масою Ga_2O_3

Взаємодію в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$ вивчали в широкому діапазоні мольних співвідношень $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,5 до 2,0 з різними вихідними кількостями оксиду галію Ga_2O_3 , які становили 5, 15 й 25% за масою. Залежність температури початку кристалізації сполук із гомогенних розчинів–розплавів від співвідношення $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ ілюструє рис. 1. Як видно з рисунку, криві залежності початку кристалізації для систем з різним вмістом оксиду галію значно відрізняються одна від одної, що вказує на різний характер взаємодії. При збільшенні кількості оксиду галію в межах співвідношень $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ від 1,5 до 1,7 проявляється дещо аномальне зменшення температури початку кристалізації розчину–розплаву. Це можна пояснити, по-перше, різною в'язкістю розплавів та тенденцією останніх до утворення пересичених розчинів зі збільшенням вмісту Ga_2O_3 , і, по-друге, утворенням у кожному окремому випадку різних сполук, розчинність яких також відповідно буде різною. Вказані криві мають ряд екстремумів. Максимуми кривих належать до областей співвідношень $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$, де утворюються індивідуальні сполуки, та відповідають розчинам–розплавам з найменшою розчинністю сполук.

Згідно з даними хімічного аналізу твердих фаз (табл. 1) у системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$, що містить 5% за масою Ga_2O_3 , утворюється сполука $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ у діапазоні мольних співвідношень $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,5 до 0,83, що можна описати реакцією:



При збільшенні кількості Li_2O у системі з розчинів–розплавів кристалізується подвійний дифосфат LiGaP_2O_7 . Температури початку кристалізації сполуки рівномірно збільшуються із збільшенням співвідношення $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (див. криву 1 на рис. 1).

Таблиця 1. Дані хімічного аналізу сполук у системах $\text{Me}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} - \text{Li, Na, K}$)

Сполука	Масовий вміст Me_2O , %		Масовий вміст P_2O_5 , %		Масовий вміст Ga_2O_3 , %	
	теорет.	практ.	теорет.	практ.	теорет.	практ.
$\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$	—	—	69,38	67,80	30,62	29,77
GaPO_4	—	—	43,03	41,30	56,97	55,12
LiGaP_2O_7	5,98	5,72	56,57	54,45	37,45	37,60
NaGaP_2O_7	11,44	10,67	52,40	53,31	34,69	34,12
KGaP_2O_7	16,38	15,92	49,48	49,93	32,75	32,87

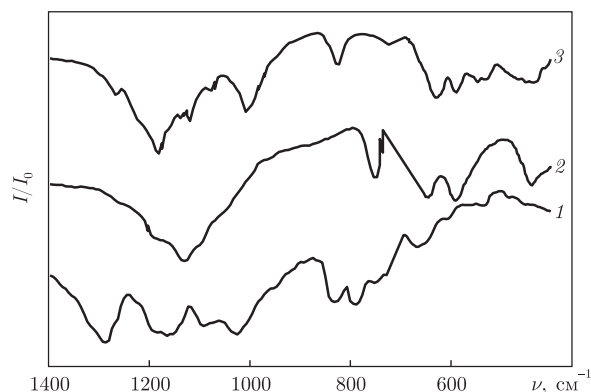
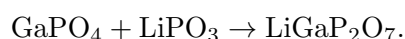
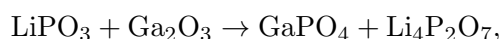


Рис. 2. ІЧ-спектри фосфатів. Криві: 1 — $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$; 2 — GaPO_4 ; 3 — LiGaP_2O_7

При масовому вмісті у вихідних шихтах 15% оксиду галію області існування сполук у системі зміщуються порівняно з системою, яка містила 5% Ga_2O_3 . У діапазоні співвідношень $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,5 до 0,63 утворюються голчасті кристали метафосфату галію $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$. При збільшенні співвідношення до 1,4 з розчинів-розплавів викристалізовується подвійний дифосфат LiGaP_2O_7 , який формується також у вигляді голок. Подальше збільшення вмісту Li_2O у системі призводить до різкого збільшення в'язкості розплавів, що, в свою чергу, ускладнює процес кристалізації речовин із таких розплавів. У результаті утворюється скло, яке після повного охолодження до кімнатної температури частково кристалізується з утворенням, за даними рентгенофазового аналізу, дифосфату літію $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Наслідком збільшення кількості Ga_2O_3 у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ до 25% за масою є утворення під час швидкої кристалізації (у порівнянні з попередніми системами) однієї сполуки — GaPO_4 . Ортофосфат галію, який виділено з розплавів з мольним співвідношенням $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,63 до 1,5, найкраще кристалізується в області співвідношень 0,8–1,2.

При повільному охолодженні розплавів (поряд з GaPO_4) нами зафіксовано утворення дифосфату LiGaP_2O_7 , кількість якого збільшується зі зменшенням швидкості охолодження. Це можна пояснити таким чином. Спочатку в розчині-розплаві утворюється сполука GaPO_4 , яка поступово реагує з фосфатним розплавом, утворюючи подвійний дифосфат:



Отже, на кристалізацію тієї або іншої сполуки впливає, як один із багатьох чинників, густина розчину-розплаву та швидкість кристалізації.

Будову фосфатних аніонів отриманих сполук встановлено за допомогою ІЧ спектроскопічного методу аналізу (рис. 2). Так, у спектрі ортофосфату GaPO_4 спостерігаються валентні коливання тетраедричного аніона PO_4^{3-} в області 1030–1080 cm^{-1} .

Характеристичне коливання ν_s зв'язків $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ на ІЧ-спектрі подвійного дифосфату LiGaP_2O_7 проявляється при 772 cm^{-1} . Валентні симетричні та асиметричні коливання PO_3 -груп спостерігаються при 1040, 1087, 1105 cm^{-1} (ν_s) та при 1130, 1150, 1240 cm^{-1} (ν_{as}). Деформаційні коливання PO_3 -груп проявляються в області 415–585 cm^{-1} .

ІЧ-спектр метафосфату $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ характеризується наявністю двох смуг поглинання при 720 й 770 cm^{-1} , які відповідають області симетричних валентних коливань груп $\text{P}-\text{O}-\text{P}$. Наявність двох піків вказує на присутність у кристалічному каркасі двох нерів-

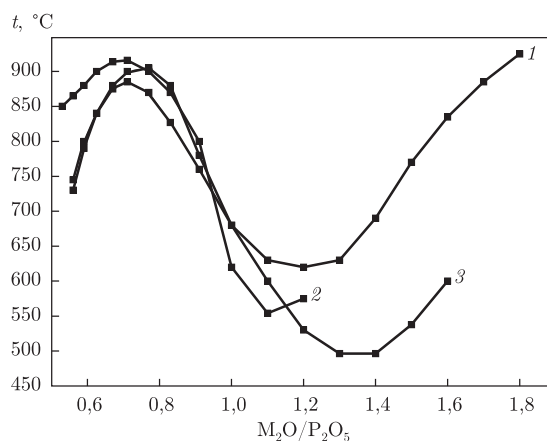


Рис. 3. Залежність температури початку кристалізації сполук від мольного співвідношення Me_2O/P_2O_5 (Me — Na, K).

Криві: Na_2O/P_2O_5 : 1 — 15% за масою Ga_2O_3 , 2 — 25% за масою Ga_2O_3 ; K_2O/P_2O_5 : 3 — 15% за масою Ga_2O_3

ноцінних кутів $\angle POP$. Асиметричні коливання зв'язків P—O—P проявляється в діапазоні від 890 до 1050 cm^{-1} . Симетричні та асиметричні валентні коливання груп O—P—O спостерігаються в областях 1090–1160 cm^{-1} та 1230–1310 cm^{-1} відповідно. Смуги поглинання від 430 до 580 cm^{-1} відповідають деформаційним коливанням фосфатного аніона та коливанням кристалічної ґратки.

Результати рентгенографічного дослідження отриманих сполук наведені в табл. 2. Аналіз рентгенографічних даних вказує на те, що ортофосфат галію $GaPO_4$ кристалізується в модифікації високотемпературного кварцу $\alpha-SiO_2$ та ізоструктурного берлініту $AlPO_4$ [7, 8].

Кристалотворення в системах $Na_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$ досліджували в двох концентраційних розрізах з вихідним масовим вмістом Ga_2O_3 , що становив 15 й 25% (рис. 3).

За результатами хімічного аналізу (див. табл. 1) встановлено, що з розчинів-розплавів систем $Na_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$, які містять 15% за масою Ga_2O_3 , кристалізується сполука, що має склад подвійного дифосфату $NaGaP_2O_7$. Сполука утворюється в межах мольних співвідношень Na_2O/P_2O_5 від 0,5 до 1,1. При співвідношеннях Na_2O/P_2O_5 від 1,1 до 1,6 розплави не кристалізуються навіть при 600 °С, густина розплавів при цьому досить висока і при подальшому охолодженні вони склюються.

Внесення в натрійфосфатну систему 25% за масою Ga_2O_3 підвищує в'язкість розчинів і також призводить до утворення (за результатами хімічного аналізу) дифосфату $NaGaP_2O_7$, який, на відміну від попередньої системи, при співвідношеннях Na_2O/P_2O_5

Таблиця 2. Кристаліграфічні характеристики отриманих сполук

Сполука	Сингонія	Просторова група	Параметри кристалічної ґратки, нм			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β , град
$GaPO_4$	Тригон.	$P3_121$	0,4902	—	1,1021	—
$Ga(PO_3)_3$	Монокл.	C/c_1	1,3011	1,8901	0,9315	126,9
$LiGaP_2O_7$	Монокл.	$P2_1$	0,4757	0,7940	0,6868	109,0
$NaGaP_2O_7$	Монокл.	$P2_1/c$	0,7305	0,9802	0,8139	106,8
$KGaP_2O_7$	Монокл.	$P2_1/c$	0,7298	0,9796	0,8148	106,8

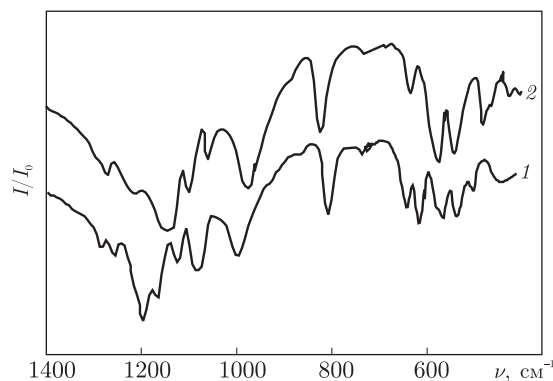


Рис. 4. ІЧ-спектри фосфатів. Криві: 1 — NaGaP_2O_7 ; 2 — KGaP_2O_7

від 0,5 до 0,95 кристалізується при більш високих температурах, а в діапазоні 0,95 — 1,15 температури його кристалізації нижчі. Кристалізація відбувається лавиноподібно в усьому об'ємі розплаву.

У системах $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$ дослідження проводили в одному концентраційному розрізі з масовим вмістом Ga_2O_3 15% (рис. 3), що пов'язано зі збільшенням в'язкості трикомпонентних оксидних розплавів в ряду лужних металів. Калійфосфатна система відзначається дуже високою густиною розчинів-розплавів, які склуються при підвищенні вмісту оксиду галію, тому вказана вище концентрація Ga_2O_3 є оптимальною для взаємодії в розплавах.

У системах $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$ в області мольних співвідношень $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,5 до 1,2 також утворюється дифосфат KGaP_2O_7 .

ІЧ-спектри отриманих сполук, що наведені на рис. 4, практично ідентичні один до одного та відрізняються тільки значеннями хвильових чисел коливань тієї або іншої групи.

За результатами рентгенографічних досліджень розраховано параметри кристалічних ґраток подвійних дифосфатів (див. табл. 2).

Дослідження термічної поведінки отриманих у системах $\text{Li}(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$ фосфатів проводили в інтервалі температур від 20 до 1000 °С. Швидкість нагрівання зразків становила 10 град/хв. Всі подвійні дифосфати MeGaP_2O_7 ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) плавляться до 1000 °С; температури плавлення та температури зворотних фазових переходів наведені в табл. 3. У ряду $\text{LiGaP}_2\text{O}_7-\text{NaGaP}_2\text{O}_7-\text{KGaP}_2\text{O}_7$ проявляється закономірність зростання температур плавлення подвійних дифосфатів із збільшенням іонного радіуса лужного металу (див. табл. 3).

Орто- та метафосфат галію мають температури плавлення понад 1000 °С. Для кожного з них зафіксовано зворотні перетворення різних модифікацій.

Енантіотропні поліморфні перетворення спостерігаються також для подвійних фосфатів з лужними металами натрієм та калієм.

Таблиця 3. Температури плавлення та фазових переходів сполук у системах $\text{Me}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Сполука	$t_{\text{ф.п.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Сполука	$t_{\text{ф.п.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
LiGaP_2O_7	—	795	$\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$	590	> 1000
NaGaP_2O_7	840	860	GaPO_4	460	> 1000
KGaP_2O_7	820	895	—	—	—

Таким чином, за допомогою методів хімічного елементного аналізу, рентгенофазового аналізу, ГЧ спектроскопії встановлено діапазони кристалізації фосфатних сполук та підбрано оптимальні умови для їх отримання. Показано, що на склад синтезованих фосфатів впливають такі фактори: вихідні мольні співвідношення Me_2O/P_2O_5 , концентрація оксиду галію, температура та швидкість охолодження розчинів-розплавів. Утворення сполуки $Ga(PO_3)_3$ у літій-фосфатній системі було зафіксовано при вихідних масових концентраціях Ga_2O_3 5 та 15%, сполуки $GaPO_4$ при масовій концентрації Ga_2O_3 25%. Утворення подвійних дифосфатів $MeGaP_2O_7$ (Me — Li, Na, K) є характерним для всіх досліджених систем.

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. — Київ: Наук. думка, 1998. — 297 с.
2. Авалиани М. А. Синтез и исследование фосфатов галлия и индия: Автореф. дис. . . . канд. хим. наук. — Москва, 1982. — 21 с.
3. Нагорный П. Г. Синтез, будова, властивості фосфатів та фторфосфатів лужних та 3d-металів: Дис. . . . д-ра хім. наук. — Київ, 1998. — 290 с.
4. Бойко Р. С., Корнієнко З. І., Нагорний П. Г., Слободяник М. С. Кристалотворення в розплавах системи $Li_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$ // Доп. НАН України. — 2006. — № 7. — С. 144–148.
5. Дымов А. М., Савостин А. П. Аналитическая химия галлия. — Москва: Наука, 1968. — 256 с.
6. Гиллебрандт В. Ф., Лендель Г. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. — Москва: Химия, 1996. — 1111 с.
7. Powder Diffraction File, Card 10–423, JCPDS. — Swartmore: Int. Center for Diffraction Data.
8. Powder Diffraction File, Card 8–497, JCPDS. — Swartmore: Int. Center for Diffraction Data.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Національний університет біоресурсів
і природокористування України, Київ

Надійшло до редакції 20.03.2013

Член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, П. Г. Нагорный,
Р. С. Бойко, А. М. Заславский**

Синтез и структура фосфатов щелочных металлов и галлия

Проведено дослідження процесів утворення кристалічних фаз в розплавлених оксидних системах $Me_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$ (Me — Li, Na, K). Зафіксовано утворення простих і подвійних фосфатів щелочних металів і галію $Ga(PO_3)_3$, $GaPO_4$, $MeGaP_2O_7$ (Me — Li, Na, K). Для отриманих сполук були визначені області мольних співвідношень Me_2O/P_2O_5 , концентрація оксиду галію, а також температура кристалізації індивідуальних речовин. Методами фізико-хімічного аналізу встановлено їх склад, температури плавлення і фазових переходів.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanyk, P. G. Nagorny,
R. S. Boiko, O. M. Zaslavskyi**

Synthesis and structure of alkali metals and gallium phosphates

The study of the crystalline phase formation is carried out for molten oxide systems $Me_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$ ($Me = Li, Na, K$). Crystallization of simple and double phosphates of alkali metals and gallium, $GaPO_4$ and $MeGaP_2O_7$ ($Me = Li, Na, K$), is observed. Ranges of Me_2O/P_2O_5 molar ratio, concentrations of gallium oxide, and the temperature of crystallization are determined for the compounds obtained. The chemical composition, temperatures of phase transitions, and melting points are studied by physical and chemical methods.

Д. М. Хоменко, Р. О. Дорощук, Р. Д. Лампека

ЯМР спектроскопічне та рентгеноструктурне дослідження координаційних сполук аргентуму (I) з похідними 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Синтезовано два нових комплекси на основі етилового естеру (HL^1) та амідю (HL^2) 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти. Молекулярна та кристалічна будови сполуки $Ag(HL^2)_2NO_3$ доведені методом РСА. Аргентум у цій сполуці має нехарактерне координаційне оточення — викривлений плоский квадрат. Ліганди координовані через піридиновий азот, а також N^2 й N^4 триазолу. Таким чином, HL^2 утворює два різних хелатних цикли. Цікавою особливістю кристалічної структури $Ag(HL^2)_2NO_3$ є незначна відстань (0,32 нм) між молекулярними шарами. Це може бути результатом значних π -стекингових взаємодій між сусідніми частинками $[Ag(HL^2)_2]^+$. На підставі даних ЯМР-спектрів, записаних в ДМСО, зроблено висновки щодо можливої структури отриманих комплексів у розчині.

Аргентум у ступені окиснення +1 вступає в реакції комплексоутворення з багатьма класами органічних і неорганічних лігандів та, як правило, утворює лінійні комплекси. Це зумовлює невелику поширеність хелатних комплексів, де в ролі центрального атома виступає іон аргентуму [1–5]. Тому, оскільки координаційні сполуки аргентуму (I) з тетраедричним та плоскочватратним оточенням центрального атома маловідомі, їх синтез та дослідження представляє як теоретичний, так і практичний інтерес.

Мета роботи полягає в синтезі та дослідженні будови нових комплексів аргентуму на основі етилового естеру (HL^1) та амідю (HL^2) 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти.

Об'єкти та методи дослідження. Етиловий естер та амід 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти було синтезовано, згідно з раніше описаними методиками [6].

Комплекси отримували змішуванням метанольних розчинів двох еквівалентів відповідного ліганду та одного еквівалента солі нітрату аргентуму.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ були записані на приладі “Spectrum BX Perkin Elmer” (таблетки KBr). Віднесення коливальних частот виконувалося на підставі порівняльного дослідження ІЧ-спектрів комплексу та ліганду.

ЯМР-спектри синтезованих сполук були записані в $DMSO-d_6$ на приладі “Mercury 400” фірми “Varian” при кімнатній температурі.

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур було отримано на автодифрактометрі “Bruker Apex II CCD”. Усі розрахунки виконано за програмою SHELX [7, 8].

Результати та їх обговорення. Отримані координаційні сполуки аргентуму досліджували за допомогою ІЧ спектроскопії. Характерні для складнофірної групи смуги $\nu(C=O)$ та $\nu(C-O-C)$ у сполуці $Ag(HL^1)_2NO_3$ майже не зміщуються в порівнянні з некоординованим лігандом, що свідчить про відсутність координації через атом кисню карбонільної групи. В ІЧ-спектрі $Ag(HL^2)_2NO_3$ смуги амід I та амід II зливаються в одну, що спостерігається при 1678 см^{-1} . Амід III і деякі смуги поглинання від триазольного кільця ви-

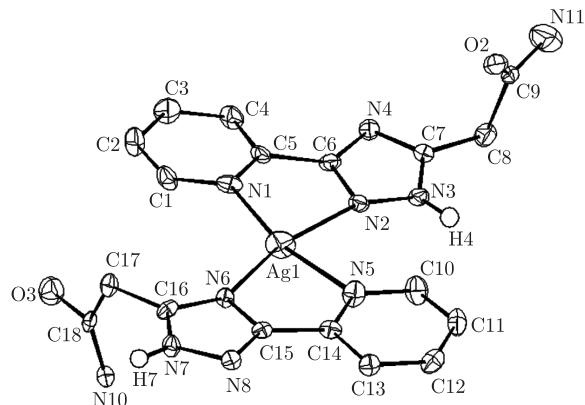


Рис. 1. Будова комплексного катіона $[Ag(HL^2)_2]^+$

ділити в спектрі важко, оскільки вони маскуються за більш інтенсивними коливаннями нітрат аніона. Смуги, що відповідають коливанням $\nu(C=C, C=N)$ піридинового гетероциклу в комплексах зміщуються в порівнянні з некоординованими лігандами, що пояснюється зв'язуванням іона аргентуму з атомом азоту піридинового циклу.

Будову $Ag(HL^2)_2NO_3$ було встановлено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 1, табл. 1, 2). Комплекс має моноядерну будову, координаційне оточення аргентуму близьке до плоскочватратного. Обидва ліганди утворюють хелатні п'ятичленні металоцикли. Один ліганд координується через піридиновий азот та N^4 триазолу. Відстані $Ag-N$ становлять 0,238 й 0,236 нм відповідно, кут $N(6)Ag(1)N(5)$ $71,43^\circ$. Другий ліганд координується через піридиновий азот та N^2 триазолу. Відстані $Ag-N$ становлять 0,228 й 0,258 нм відповідно, кут $N(1)Ag(1)N(2)$ $70,13^\circ$. Отже, можна бачити, що відстань $Ag(1)-N(2)$ більша в середньому на 0,025 нм у порівнянні з іншими зв'язками $Ag-N$. Але, виходячи з літературних даних [4, 5], для подібних систем цей зв'язок також можна вважати координаційним.

Таблиця 1. Величини довжин деяких зв'язків у сполуці $Ag(HL^2)_2NO_3$

Зв'язок	Довжина зв'язків, нм	Зв'язок	Довжина зв'язків, нм
Ag(1)–N(1)	2,279(6)	C(6)–N(2)	1,315(8)
Ag(1)–N(2)	2,576(5)	N(2)–N(3)	1,341(8)
Ag(1)–N(5)	2,376(6)	C(16)–N(6)	1,332(8)
Ag(1)–N(6)	2,358(5)	C(15)–N(6)	1,343(8)
N(1)–C(5)	1,346(8)	C(15)–C(14)	1,471(9)
C(5)–C(6)	1,486(9)	C(14)–N(5)	1,325(8)

Таблиця 2. Величини деяких валентних кутів у сполуці $Ag(HL^2)_2NO_3$

Валентний кут	Значення валентного кута, град	Валентний кут	Значення валентного кута, град
N(1)–Ag(1)–N(6)	121,0(2)	C(6)–N(2)–Ag(1)	108,7(4)
N(6)–Ag(1)–N(5)	71,44(19)	N(3)–N(2)–Ag(1)	147,1(4)
N(1)–Ag(1)–N(2)	71,44(19)	C(1)–N(1)–Ag(1)	122,1(4)
N(5)–Ag(1)–N(2)	97,79(19)	C(5)–N(1)–Ag(1)	121,1(5)
C(16)–N(6)–Ag(1)	142,1(4)	C(14)–N(5)–Ag(1)	116,4(5)
C(15)–N(6)–Ag(1)	113,9(4)	C(10)–N(5)–Ag(1)	125,9(5)

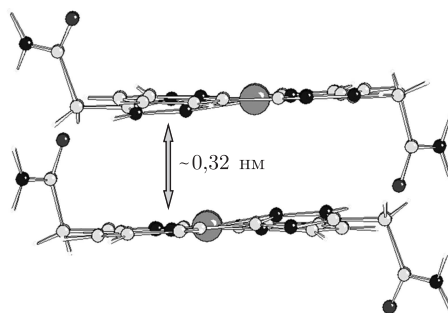


Рис. 2. Кристалічна упаковка сполуки $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$. Проекція вздовж осі C

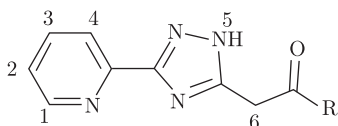
Моноядерні одиниці $[\text{Ag}(\text{HL}^2)_2]^+$ і NO_3^- у кристалі утворюють паралельні шари, відстань між якими становить приблизно 0,32 нм (рис. 2), що, очевидно, є результатом існування значної π -стекингової взаємодії між молекулами сусідніх шарів [3].

ПМР-спектри отриманих комплексів аргентуму мають деякі спільні риси, що відрізняють їх від спектрів вільних лігандів (табл. 3). α -Піридинові протони при координації зсуваються в сильне поле на 0,11–0,14 м. ч., що свідчить про утворення координаційного зв'язку через піридиновий атом азоту. Найбільшого зсуву (0,15–0,20 м. ч.) у слабке поле зазнають сигнали протона 4 піридинового циклу, а також протони метиленової групи, що може свідчити про координацію триазольного циклу. Протони в азиновому циклі, що не знаходяться в безпосередній близькості до центрів координації, зазнають незначного зсуву в слабке поле. В ПМР-спектрах обох координаційних сполук присутній сигнал триазольного протона.

За даними ПМР спектроскопії (див. табл. 3) можна зробити висновки, що в обох досліджуваних координаційних сполуках реалізується схожий спосіб координації лігандів центральним атомом.

Слід відзначити, що результати ПМР спектроскопічного дослідження сполуки $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$ певною мірою не корелюють із даними РСА для цієї сполуки. Ліганди в $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$ координовані по-різному, а отже, в спектрі ^1H ЯМР може спостерігатися подвійний набір сигналів. Але насправді кількість сигналів у спектрі така, як і у вільному ліганді. За будовою координаційного поліедра та способом координації лігандів спо-

Таблиця 3. ПМР спектральні характеристики сполук $\text{Ag}(\text{HL}^1)_2\text{NO}_3$ та $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$



де $R = \text{OEt}, \text{NH}_2$

Сполука	Хімічні зсуви протонів та їх мультиплетності					
	1	2	3	4	5	6
HL^1	8,69(д.)	7,51(м.)	7,97(м.)	8,04(д.)	14,60	3,83(с.)
$\text{Ag}(\text{HL}^1)_2\text{NO}_3$	8,58(д.)	7,58(м.)	8,06(м.)	8,21(д.)	14,85	4,04(с.)
HL^2	8,67(д.)	7,48(м.)	7,94(м.)	8,04(д.)	14,40	3,58(с.)
$\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$	8,53(д.)	7,57(м.)	8,07(м.)	8,24(д.)	14,74	3,82(с.)

Примітка. Спектри записано в DMSO-d_6 . Умовні позначення: с. — синглет, д. — дублет, м. — мультиплет.

лука $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$ нагадує сполуку $\text{Pd}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2$ [9], тому правдивим є припущення, що їх спектри ^1H ЯМР будуть мати спільні риси. Але нами зазначено протилежне, зокрема сигнали α -протонів піридинового гетероциклу в комплексі срібла зсунуті в сильне поле, а в паладієвому — в слабе порівняно з некоординованим лігандом. Виходячи з цих розбіжностей, імовірно було б припустити, що в розчині ДМСО сполука $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$ частково дисоціює. Наслідком цього є усереднення сигналів в ПМР-спектрі суміші комплексів, що при цьому утворюються та співіснують у динамічній рівновазі. Загалом величини зсувів у протонному спектрі сполуки $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$ більш близькі до тих, що спостерігались для сполуки $\text{Zn}(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)_2$ [6].

Таким чином, нами синтезовано два нових комплекси на основі етилового естера (HL^1) та аміду (HL^2) 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти. В сполуці $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$ аргентум має нехарактерне координаційне оточення — викривлений плоский квадрат. Цікавою особливістю кристалічної будови даної сполуки є незначна відстань (0,32 нм) між молекулярними шарами, що може бути результатом значних π -стекингових взаємодій між сусідніми частинками $[\text{Ag}(\text{HL}^2)_2]^+$.

1. Шрайвер Д., Эткінс П. Неорганическая химия: В 2 т. Т. 1. — Москва: Мир, 2004. — 679 с.
2. Шрайвер Д., Эткінс П. Неорганическая химия: В 2 т. Т. 2. — Москва: Мир, 2004. — 486 с.
3. Студ Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия: В 2 т. Т. 1. — Москва: ИКЦ “Академкнига”, 2007. — 480 с.
4. Shao S.-C., You Z.-L., Zhang S.-P. et al. Ng Bis[-3,5-bis(2-pyridyl)-4-(4-isopropylphenyl)-4H-1,2,4-triazole] disilver (I) diperchlorate acetonitrile solvate // Acta Cryst. E. — 2005. — **61**, No 2. — P. 265–267.
5. Shao S.-C., Zhu D.-R., Zhu X.-H. et al. [4-(4-Methylphenyl)-3,5-bis(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole]bis(triphenyl-phosphine)silver(I) perchlorate // Acta Cryst. C. — 1999. — **55**, No 9. — P. 1412–1413.
6. Органикум. — Москва: Мир, 1992. — Т. 2. — 474 с.
7. Sheldrick G. M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. — Göttingen: University of Göttingen, 1996.
8. Carruthers J. R., Watkin D. J. A weighting scheme for least-squares structure refinement // Acta Crystallogr. A. — 1979. — **35**, No 3. — P. 698–699.
9. Хоменко Д. Н., Дорощук Р. А., Лампека Р. Д. Синтез и строение координационных соединений палладия с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол- α -илуксусной кислоты // Укр. хим. журн. — 2009. — **75**. — С. 30–34.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 20.03.2013

Д. Н. Хоменко, Р. А. Дорощук, Р. Д. Лампека

ЯМР спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование координационных соединений серебра (I) с производными 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола

Синтезированы два новых комплекса на основе этилового эстера (HL^1) и амида (HL^2) 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты. Молекулярное и кристаллическое строение соединения $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$ определены методом РСА. Серебро в данном соединении имеет нехарактерное координационное окружение — искривленный плоский квадрат. Лиганды

координированы через пиридиновый азот, а также N² и N⁴ триазола. Таким образом, HL² образует два разных хелатных цикла. Интересной особенностью кристаллической структуры Ag(HL²)₂NO₃ является незначительное расстояние (0,32 нм) между молекулярными слоями. Это может быть результатом значительных π-стекинговых взаимодействий между соседними частицами [Ag(HL²)₂]⁺. По данным ЯМР-спектров, записанных в ДМСО, сделаны выводы о возможной структуре полученных комплексов в растворе.

D. M. Khomenko, R. O. Doroschuk, R. D. Lampeka

NMR-spectroscopic and X-ray studies of Ag(I) complexes with 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole derivatives

Two new argentum(I) complexes with 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazoleylacetic acid ethyl ether (HL¹) and amide (HL²) have been synthesized. Ag(HL²)₂NO₃ was characterized by single crystal X-ray diffraction. In this compound, argentum has an indistinctive distorted square planar N₄ coordination sphere. Ligands are coordinated through nitrogen of pyridyl moiety and N² or N⁴ of triazole. So HL² forms two different N, N bidentate chelates. As an interesting peculiarity of the crystal structure Ag(HL²)₂NO₃, one should note the small distance (0.32 nm) between molecular layers. It could be a result of the strong π-stacking interaction between neighbor [Ag(HL²)₂]⁺ parts. Probable structures of the obtained compounds in a DMSO solution are proposed by means of NMR-spectroscopy.



УДК 58.04:546.47/56:581.174:582.661.15

М. В. Водка, О. В. Поліщук, Н. О. Білявська, О. К. Золотарьова

Реакція фотосинтетичного апарату шпинату на дію важких металів, інгібіторів карбоангідрази

(Представлено академіком НАН України К. М. Ситником)

Досліджено вплив важких металів (іонів Cu^{2+} та Zn^{2+}), інгібіторів карбоангідрази, на мембранну систему ізольованих хлоропластів шпинату. Виявлено, що за умов обробки препаратів хлоропластів іонами Zn^{2+} знижується вміст бікарбонату на 20%, збільшується товщина тилакоїдів гран на 35% та міжтилакоїдних проміжків на 34% порівняно з контролем. Під дією іонів Cu^{2+} порівняно з контролем неістотно знижується рівень бікарбонату, тоді як товщина тилакоїдів гран збільшується на 15%, а товщина міжтилакоїдних проміжків — на 10%. Відмічено, що вплив іонів Zn^{2+} на структуру гранальної системи і рівень бікарбонату є більш значущим, ніж іонів Cu^{2+} . Отримані дані можуть вказувати на зниження активності тилакоїдної карбоангідрази, інгібування електронного транспорту та процесу фотосинтезу в цілому в присутності інгібіторів карбоангідрази.

Однією з проблем фотобіології рослин є визначення організації первинних процесів асиміляції CO_2 , до якої належать поглинання, трансмембранне переміщення та внутрішньоклітинне накопичення неорганічного вуглецю (C_H), а також концентрування CO_2 в зонах карбоксилювання. Оскільки провідна роль в первинних процесах асиміляції C_H належить ензиматичним реакціям за участю карбоангідраз, то вищезазвану проблему досліджують, вивчаючи саме цю групу ферментів.

Як відомо, фотосинтез відбувається за участю C_H . Його надходження у фотосинтезуючі клітини активно вивчається протягом останніх 20 років [1].

Вже встановлено форми, в яких C_H надходить у клітини, кінетика його транспорту, залежність транспорту від ряду параметрів навколишнього середовища. Транспорт C_H відбувається проти градієнта концентрації, а отже, потребує енергії для свого здійснення, тобто є активним транспортом.

Призначенням механізмів активного транспорту, які здатні накопичувати в клітинах неорганічний вуглець у концентраціях, що в сотні й тисячі разів перевищують його концентрацію в навколишньому середовищі, є створення оптимальних умов для фотосинтетичної

© М. В. Водка, О. В. Поліщук, Н. О. Білявська, О. К. Золотарьова, 2013

фіксації вуглецю [2]. Такі механізми з урахуванням речовини, що транспортується, називаються CO_2 -концентруючими, або C_n -концентруючими механізмами.

CO_2 -концентруючий механізм є результатом злагодженої роботи карбоангідрази та системи переносників сполук C_n , які створюють в зоні активного сайту рибулозобіфосфаткарбоксилази/оксигенази (РБФК/О) необхідну концентрацію CO_2 . Карбоангідраза (КА, карбонат гідролаза, ЄС 4.2.1.1.) — фермент, який широко розповсюджений у всіх живих організмах від прокариот до людини [3]. КА бере участь у всіх процесах C_n -концентруючого механізму (поглинання C_n , запобігання витоку C_n з клітини, внутрішньоклітинне перетворення форм C_n). C_n , що поглинається клітиною, накопичується у вигляді пулу HCO_3^- . Внаслідок існування різних форм C_n , у яких він накопичується і фіксується в клітині, для перебігу реакцій карбоксилювання є необхідним перетворення HCO_3^- в CO_2 . Це відбувається за участю КА в умовах її тісної кооперації з РБФК/О. Останнє є важливим у зв'язку з тим, що внутрішньоклітинне підвищення вмісту CO_2 неминуче призведе до його відтоку з клітини за градієнтом концентрації [4, 5].

Виявлено, що рослинна КА інгібується деякими важкими металами; ця властивість обумовлена наявністю в її складі великої кількості цистеїнових залишків [6].

На сьогодні велику кількість публікацій присвячено біохімічному вивченню КА, проте залишаються мало дослідженими механізми дії її інгібіторів (зокрема, важких металів) на структурні компоненти рослини, де відбувається фотосинтез, на їх фотосинтетичний апарат, а саме на мембранну систему хлоропластів.

Тому ми ставили за мету дослідження впливу іонів Cu^{2+} та Zn^{2+} на мембранну систему ізольованих хлоропластів шпинату.

Хлоропласти класу "С" виділяли з листків 15-добових проростків шпинату (*Spinacea oleracea* L.) методом диференційного центрифугування [7] в середовищі, що містило 300 мМ сорбітолу, 10 мМ NaCl, 15 мМ аскорбату натрію, 10 мМ *трис*-HCl (pH 7,8). Час інкубації зразків з металами і без них становив 1,5 год за темнових умов.

Структурні характеристики будови гранальних тилакоїдних мембран вивчали методом трансмісійної електронної мікроскопії. Виділені хлоропласти, які були оброблені інгібіторами і не оброблені, поміщали в середину агарових блоків. Проби фіксували 2,5% глутаровим альдегідом. Після промивки здійснювали дофіксацію розчином 1% OsO_4 . Зневоднення і заливку в епон-аралдитну смолу проводили за стандартною методикою. Ультратонкі зрізи виготовляли на ультрамікротомі LKB-V (LKB, Швеція), досліджували і фотографували у трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1300 (JEOL, Японія). Розміри тилакоїдної системи гран на зображеннях зрізів визначали за допомогою комп'ютерної програми ImageTool 3.0 (UTHSCSA, США).

Для визначення змін вмісту зв'язаного бікарбонату суспензію хлоропластів шпинату з концентрацією хлорофілу 4 мг/мл інкубували протягом 3 год при 0 °C з інгібіторами КА (80 мкМ Cu^{2+} , 200 мкМ Zn^{2+}). Вміст бікарбонату в тилакоїдах визначали за допомогою інфрачервоного газоаналізатора Q-S151 ("Qubit systems", Канада) за різницею виходу CO_2 із суспензії та відповідного супернатанту після додавання HCl до концентрації 1 М.

Як нами було визначено, в контрольних хлоропластах вміст бікарбонату становив 225 нмоль/мг хлорофілу, що в молярному співвідношенні відповідає одній молекулі бікарбонату на кожні п'ять молекул хлорофілу, а після обробки інгібіторами КА його вміст знижувався (рис. 1). В присутності 80 мкМ Cu^{2+} спостерігалася незначна тенденція до його зниження. Після обробки хлоропластів 200 мкМ Zn^{2+} вміст бікарбонату становив 185 нмоль/мг хлорофілу, або приблизно 80% контрольної величини. З урахуванням отриманих даних бу-

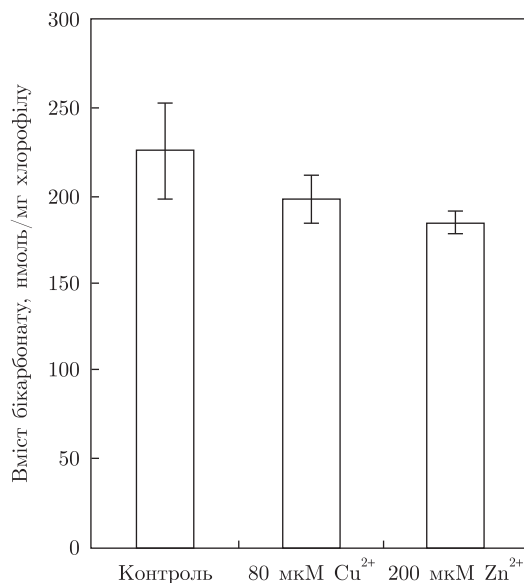


Рис. 1. Вміст бікарбонату в тилакоїдах шпинату в контролі та після обробки інгібіторами КА

ло досліджено структуру гранальної системи хлоропластів шпинату під впливом металів, інгібіторів карбоангідраз.

На рис. 2, *a* зображено фрагменти хлоропластів з контрольного варіанта, які позбавлені оболонки, де чітко вирізняються окремі грани, пластоглобули, тилакоїди строми. Інтактна грана складається з 42 тилакоїдів, від кінцевих ділянок яких відходять тилакоїди строми (див. рис. 2, *б*). Підрахунки виявили, що товщина тилакоїдів гран у середньому досягала 9,7 нм, тоді як проміжок між ними становив 12 нм (рис. 3).

Порушення фотосинтетичного апарату, що відбувалися під впливом інгібіторів карбоангідрази, іонів Cu^{2+} або Zn^{2+} , чітко виявлялися у вигляді змін ультраструктури гран.

За умов дії іонів Cu^{2+} спостерігалася збереження загальної структури гран, рівномірне пакування тилакоїдів у гранах (див. рис. 2, *в*). Однак порівняно з контролем змінювалися параметри гран (див. рис. 2, *г*): товщина тилакоїдів гран збільшувалася на 15%, а ширина міжтилакоїдних проміжків — на 10% (див. рис. 3).

На відміну від впливу іонів Cu^{2+} за умов обробки препаратів хлоропластів іонами Zn^{2+} спостерігалася неоднорідність пакування тилакоїдів гран, змінювався характер будови гран (див. рис. 2, *д*, *е*). Це виявлялося в різкому збільшенні порівняно з контролем ширини міжтилакоїдних проміжків на 34%, особливо в центральній частині гран, при цьому зовнішні ділянки тилакоїдів залишалися попарно з'єднаними; товщина тилакоїдів гран також збільшувалася на 35% порівняно з контролем (див. рис. 3).

Слід зазначити, що деякими дослідниками показано зменшення кількості гран і порушення їх структури під дією іонів інших важких металів, зокрема кадмію [8, 9]. Грани мали неправильну форму і містили меншу кількість тилакоїдів. Відбувалася також деградація тилакоїдів строми [10].

Зниження активності карбоангідрази може бути безпосередньою або опосередкованою причиною порушень фотосинтезу. Так негативними проявами впливу Zn^{2+} і Cu^{2+} є пригнічення росту та розвитку листків і коренів, поява у рослин хлорозу, що є наслідком змін на рівні фотосинтезу. Відомо, що фотосинтетичний апарат рослин дуже чутливий до підви-

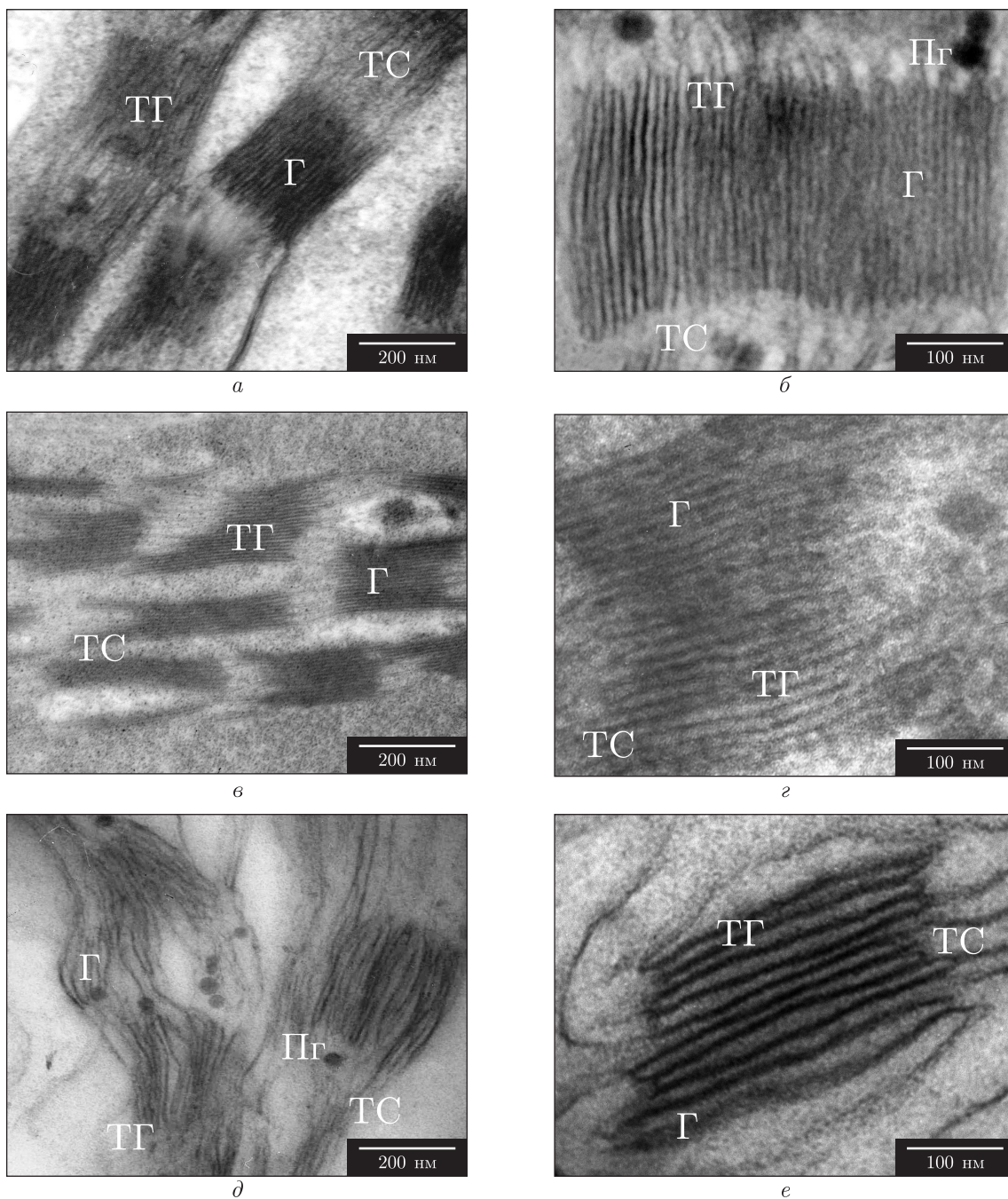


Рис. 2. Ультраструктура виділених хлоропластів шпинату та їх гран. *a, б* — контроль; *в, г* — обробка Cu^{2+} ; *д, е* — Zn^{2+} . Позначення: Г — грана, ТГ — тилакоїди грани, Пг — пластоглобули, ТС — тилакоїди строми

щення вмісту важких металів у навколишньому середовищі, що виявляється в порушенні багатьох параметрів його функціонування [11]. Серед основних причин цього явища можна назвати такі: зниження активності ферментів синтезу хлорофілу і каротиноїдів, руйнування пігментів інгібуванням електрон-транспортного ланцюга фотосинтезу, а також опосередковано через вплив на обмін заліза.

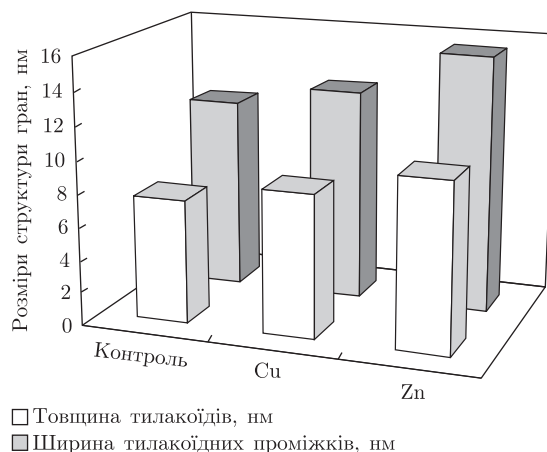


Рис. 3. Вплив інгібіторів КА на розміри структури гран — товщину тилакоїдів та ширину міжтилакоїдних проміжків

Нааявні дані щодо впливу Cu^{2+} та Zn^{2+} на рівні фотосинтетичного електрон-транспортного ланцюга свідчать про те, що найбільш уразливою його ділянкою є фотосистема II (ФСII). Зокрема, іони Cu^{2+} та Zn^{2+} можуть зв'язуватися в межах Fe^{2+} -сайта між Q_A і Q_B , викликаючи зсув негемового заліза, який реєструється як зникнення сигналу ЕПР, що належить $\text{Q}_A - \text{Fe}^{2+}$ в частках ФСII [12]. Модифікації акцепторної сторони ФСII під впливом іонів важких металів підтверджуються також методами релаксації флуоресценції хлорофілу і визначення відносного вмісту Q_B -невідновлювальних реакційних центрів ФСII [12]. Порушення в структурі хлоропластів під впливом важких металів призводять до зниження вмісту хлорофілів у листках рослин, а також викликають інактивацію кисневиділяючого центру ФСII і уповільнення електронного транспорту [13].

Результати структурних досліджень дають можливість припустити, що зміна кінетичних характеристик фотохімічних процесів у хлоропластах в присутності іонів Cu^{2+} та Zn^{2+} , яка спостерігалася раніше [11], може бути наслідком саме перебудов мембранної системи хлоропластів (набухання тилакоїдних мембран, руйнування гран та структури тилакоїдів). Слід зазначити, що вплив іонів Zn^{2+} на структуру гранальної системи виявився більш вираженим, ніж іонів Cu^{2+} , що збігається з даними про більший ступінь інгібування активності КА іонами Zn^{2+} , ніж Cu^{2+} [14].

Функції КА багатогранні, і всі вони засновані на швидкому обміні CO_2 і HCO_3^- . Разом з тим, як свідчать наші результати, у тилакоїдах цей фермент консервує C_n і запобігає його втраті. Тилакоїдна КА, ймовірно, є важливою частиною нещодавно описаного базального C_n -концентруючого механізму [15], притаманного всім фотосинтезуючим організмам. Роль рослинної γ -КА комплексу I мітохондрій полягає в перетворенні CO_2 на HCO_3^- з подальшою транслокацією в цитоплазму для запобігання втрати клітиною CO_2 , що утворився при декарбоксилюванні, і його подальшого використання при фотосинтезі. Тилакоїдна КА β -типу, у свою чергу, зв'язує бікарбонат, і перетворює його на CO_2 за умови дефіциту останнього [15]. Проте ми вважаємо, що не менш важливою є каталітична, а не субстратна функція бікарбонатного пулу. Він, включаючись у структуру тилакоїдної мембрани, полегшує латеральне перенесення протонів до АТФ-синтази і, регулюючи ефективність синтезу АТФ, забезпечує координування світлової та темної фаз фотосинтезу, тобто виступає в ролі сигнальної молекули.

Отримані дані можуть вказувати на важливу роль тилакоїдної КА у підтриманні бікарбонатного пулу в хлоропластах, як поблизу РБФК/О, так і в тилакоїдах, а також на істотне значення бікарбонатного пулу в підтриманні ультраструктури тилакоїдних мембран. Разом з тим не можна виключати безпосередній вплив металів-інгібіторів (Cu^{2+} та Zn^{2+}) на ультраструктуру тилакоїдних мембран.

Отже, на підставі одержаних нами експериментальних даних можна висловити припущення про участь КА в організації та підтримці інтактної структури гранальної системи хлоропластів.

Аналіз впливу інгібіторів КА на ультраструктуру тилакоїдів гран може становити значний інтерес, оскільки він несе інформацію про стан гран і хлоропластів у цілому. Ультраструктурні характеристики тилакоїдів гран можна також використовувати як маркери при вивченні впливу на рослини несприятливих факторів навколишнього середовища, зокрема іонів важких металів.

1. *Giordano M., Beardall I., Raven J. A.* CO₂ Concentrating Mechanisms in Algae: Mechanisms, Environmental Modulation, and Evolution // *Ann. Rev. Plant Biol.* – 2005. – **56**. – P. 99–131.
2. *Raven J. A.* CO₂-Concentrating Mechanism: A Direct Role for Thylakoid Lumen Acidification? // *Plant Cell Environ.* – 1997. – **20**, No 2. – P. 147–154.
3. *Игнатова Л. К., Руденко Н. Н.* Гетерогенная природа карбоангидразной активности тилакоидных мембран. – Пушино, 2006. – 21 с.
4. *Badger M. R.* Effect of carbonic anhydrase inhibition of photosynthesis by leaf pieces of C₃ and C₄ plants // *Austral. J. Plant Physiol.* – 1995. – **22**, No 1. – P. 45–49.
5. *Camm E. L., Green B. R.* Wide spread distribution of the same minor chlorophyll-protein complexes in some plants and algae // *Plant Physiol.* – 1981. – **67**, No 5. – P. 1061–1064.
6. *Алиев Д. А., Гулиев Н. М.* Карбоангидраза растений. – Москва: Наука, 1990. – 175 с.
7. *Гавриленко В. Ф., Жигалова Т. В.* Большой практикум по фотосинтезу. – Москва: Академия, 2003. – 256 с.
8. *Molas J.* Changes in morphological and anatomical structure of cabbage (*Brassica oleracea* L.) outer leaves and in ultrastructure of their chloroplasts caused by an in vitro excess of nickel // *Photosynthetica.* – 1997. – **34**, No 4. – P. 513–522.
9. *Siedlecka A., Krupa Z.* Cd/Fe interaction in higher plants – its consequences for the photosynthetic apparatus // *Photosynthetica.* – 1999. – **36**, No 3. – P. 321–331.
10. *Skorzynska E., Baszynski T.* The changes in PSII complex polypeptides under cadmium treatment are they of direct or indirect nature? // *Acta Physiol. Plant.* – 1993. – **15**, No 4. – P. 263–269.
11. *Титов А. Ф., Таланова В. В., Казнина Н. М., Лайдинен Г. Ф.* Устойчивость растений к тяжелым металлам. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. – 172 с.
12. *Jegerschöld C., MacMillan F., Lubitz W.* Effects of copper and zinc ions on photosystem II studied by EPR spectroscopy // *Biochemistry.* – 1999. – **38**, No 38. – P. 12439–12445.
13. *Atal N., Saradhi P. P., Mohanty P.* Inhibition of the chloroplast photochemical reactions by treatment of wheat seedlings with low concentrations of cadmium. Analysis of electron transport activities and changes in fluorescence yield // *Plant Cell Physiol.* – 1991. – **32**, No 7. – P. 943–951.
14. *Hakan S., Beydemir S.* The impact of heavy metals on the activity of carbonic anhydrase from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) kidney // *Toxicol. Indust. Health.* – 2011. – **27**, No 1. – P. 1–10.
15. *Zabaleta E., Martin M. V., Braun H.-P.* A basal carbon concentrating mechanism in plants? // *Plant Sci.* – 2012. – **187**. – P. 97–104.

М. В. Водка, А. В. Полищук, Н. А. Белявская, Е. К. Золотарева

Реакция фотосинтетического аппарата шпината на действие тяжелых металлов, ингибиторов карбоангидразы

Исследовано влияние тяжелых металлов (ионов Cu^{2+} и Zn^{2+}), ингибиторов карбоангидразы, на мембранную систему изолированных хлоропластов шпината. Установлено, что при обработке препаратов хлоропластов ионами Zn^{2+} снижается содержание бикарбоната на 20%, увеличивается толщина тилакоидов гран на 35% и межтилакоидных промежутков на 34% по сравнению с контролем. В условиях действия ионов Cu^{2+} по сравнению с контролем несущественно снижается уровень бикарбоната, тогда как толщина тилакоидов гран увеличивается на 15%, а толщина межтилакоидных промежутков — на 10%. Отмечено, что влияние ионов Zn^{2+} на структуру гранальной системы и уровень бикарбоната более выражено, чем ионов Cu^{2+} . Полученные данные могут указывать на снижение активности тилакоидной карбоангидразы, ингибирование электронного транспорта и процесса фотосинтеза в целом в присутствии ингибиторов карбоангидразы.

M. V. Vodka, O. V. Polishchuk, N. O. Bilyavs'ka, E. K. Zolotareva

Response of spinach photosynthetic apparatus to the action of heavy metals, carbonic anhydrase inhibitors

The effects of heavy metals (Cu^{2+} and Zn^{2+}), carbonic anhydrase inhibitors, on the membrane system of isolated chloroplasts of spinach are investigated. Following the treatment of chloroplast preparations with zinc ions, a decline in the bicarbonate content by 20% occurred, the thickness of the granal thylakoids increased by 35%, and the interspace between thylakoids did by 34% as compared with control. As a result of the Cu^{2+} treatment, the bicarbonate level decreased by 20%, the thickness of granal thylakoids enhanced by 15%, and the interspace between thylakoids increased by 10% in comparison to control. It is shown that the effects of zinc ions on the structure of the chloroplast granal system and the bicarbonate level are more evident than those of copper ions. The data obtained can indicate a decrease in the activity of thylakoid carbonic anhydrase and the inhibition of the electron transport and the photosynthetic process as a whole in the presence of carbonic anhydrase inhibitors.

Ю. Е. Колупаев, А. А. Луговая, А. И. Обозный, Т. О. Ястреб,
Ю. В. Карпец, член-корреспондент НАН Украины Л. И. Мусатенко

Сигнальные посредники при индуцировании антиоксидантных ферментов растительных клеток жасмоновой кислотой

Показано, что обработка изолированных coleoptилей пшеницы жасмоновой кислотой (ЖАК) в концентрации 1 мкМ вызывает транзиторное усиление образования супероксидного анион-радикала ($O_2^{\cdot-}$), последующее увеличение активности антиоксидантных ферментов — супероксиддисмутазы (СОД) и каталазы — и повышение устойчивости к повреждающему прогреву. Все эти эффекты угнетает предварительная обработка coleoptилей ингибитором НАДФН-оксидазы имидазолом. Антагонист зависимого от фосфолипазы D образования фосфатидной кислоты бутанол-1 также нивелирует вызываемое ЖАК усиление генерации $O_2^{\cdot-}$, активацию СОД и каталазы и развитие теплоустойчивости coleoptилей. Его неактивный изомер бутанол-2 не влияет на исследуемые показатели. Сделано заключение, что повышение активности антиоксидантных ферментов и теплоустойчивости coleoptилей пшеницы экзогенной ЖАК опосредовано усилением генерации активных форм кислорода, связанным с активацией НАДФН-оксидазы. При этом посредником, задействованным в ее регуляции, может быть фосфатидная кислота.

Жасмоновая кислота (ЖАК) относится к фитогормонам, участвующим в развитии защитных реакций растений на биотические и абиотические стрессоры. В условиях последних механизмы физиологических эффектов ЖАК остаются малоизученными. Имеются сведения, указывающие на роль активных форм кислорода (АФК) в жасмонатном сигналинге [1]. Полагают, что некоторые эффекты ЖАК, в частности, индуцирования ею закрытия устьиц [2], повышения активности фенилаланинаммонийлиазы [3] связаны с усилением генерации АФК, обусловленным активацией НАДФН-оксидазы, поскольку данные явления нивелировались ингибиторами этого фермента. Установлена способность экзогенной ЖАК индуцировать ферментативную антиоксидантную систему растений, что может быть важно для развития устойчивости к абиотическим стрессорам [4, 5].

Недавно было показано, что при действии экзогенного метилжасмоната на клетки *Capsicum chinense* в них происходит повышение активности фосфолипазы D (ФЛД) [6], которая участвует в образовании фосфатидной кислоты — важного вторичного мессенджера липидного сигналинга. Известно, что фосфатидная кислота может принимать участие в активации НАДФН-оксидазы — одного из основных источников АФК, образующихся на клеточной поверхности [7]. Можно полагать, что существует взаимодействие между фосфатидной кислотой и АФК как сигнальными посредниками. Однако о том, участвуют ли эти посредники в процессах индуцирования стресспротекторных систем, задействованных в формировании устойчивости растений к абиотическим стрессорам под влиянием экзогенной ЖАК, почти ничего не известно.

В связи с изложенным наша цель состояла в выяснении методом ингибиторного анализа возможной роли НАДФН-оксидазы и ФЛД в индуцировании экзогенной ЖАК антиоксидантных ферментов растительных клеток и их теплоустойчивости.

Материалы и методы исследования. В работе использовали отрезки базальной части coleoptилей пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Элегия, которые отделяли от 4-суточных этиолированных проростков, выращенных при 20 °С. Coleoptили являются адекватной моделью для исследования действия экзогенных соединений на устойчивость растений, определяющуюся преимущественно клеточными механизмами [8].

Отрезки coleoptилей инкубировали на простерилизованном 2%-м растворе сахарозы с добавлением пенициллина (Na-соль, 100 000 ед.) (контроль). Обработку coleoptилей ЖАК в конечной концентрации 1 мкМ проводили в течение 24 ч внесением ее в среду инкубации. Предварительно ЖАК растворяли в небольшом объеме этанола. В среду вариантов без ЖАК вносили эквивалентное количество этанола. Оптимальная концентрация ЖАК, в наибольшей степени повышающая теплоустойчивость coleoptилей, была установлена нами ранее [9]. В соответствующих вариантах опыта coleoptили обрабатывали в течение 26 ч ингибитором НАДФН-оксидазы имидазолом [10] в концентрации 1 мкМ или ингибитором ФЛД-зависимого образования фосфатидной кислоты 0,2%-м бутанолом-1 либо его неактивным аналогом бутанолом-2 в такой же концентрации [11]. В вариантах с комбинированной обработкой coleoptилей ЖАК и имидазолом или ЖАК и бутанолом-1 (бутанолом-2) соответствующие эффекторы добавляли в среду инкубации coleoptилей за 2 ч до внесения в нее ЖАК. Концентрации эффекторов были выбраны на основании предварительных опытов.

После завершения инкубации coleoptилей на растворах исследуемых соединений часть отрезков каждого варианта подвергали потенциально летальному прогреву в водяном ультратермостате в стерильной дистиллированной воде при $43 \pm 0,1$ °С в течение 10 мин. Затем coleoptили помещали в чашки Петри с простерилизованным 2%-м раствором сахарозы с добавлением пенициллина. Через 2 сут после прогрева оценивали их повреждения по появлению специфического оттенка и потере тургора.

Выделение супероксидных анион-радикалов из отрезков coleoptилей во внешний раствор определяли по восстановлению нитросинего тетразолия (НСТ) до формазана как описано ранее [8]. Для проверки специфичности определяемой генерации $O_2^{\cdot-}$ в специальных опытах в пробы добавляли супероксиддисмутазу (СОД) (50 ед./мл). СОД угнетала образование формазана не менее чем на 90%. В связи с этим считали, что количество восстановленного НСТ определяется содержанием $O_2^{\cdot-}$. Супероксидпродуцирующую активность оценивали как изменение светопоглощения реакционной смеси за единицу времени инкубации в расчете на один отрезок. За 100% принимали величину в контрольном варианте в первой временной точке наблюдений.

Для определения активности СОД (КФ 1.15.1.1) и каталазы (КФ 1.11.1.6) навеску растительного материала гомогенизировали на холоде в 0,15 М К,Na-фосфатном буфере (рН 7,6) с добавлением ЭДТА (0,1 мМ), дитиотреитола (1 мМ), фенолметилсульфонилфторида (0,5 мМ) и детергента Тритона X-100 (конечная концентрация 0,1%). Для анализа использовали супернатант после центрифугирования гомогената при 8000 g в течение 10 мин при 4 °С. Активность СОД определяли, используя метод, основанный на способности фермента конкурировать с нитросиним тетразолием за супероксидные анионы, образующиеся вследствие аэробного взаимодействия НАДН и феназинметасульфата [8]. Активность каталазы определяли по количеству разложившегося пероксида водорода за единицу времени как описано ранее [8]. Содержание белка анализировали по методу Бредфорд, используя в качестве стандарта бычий сывороточный альбумин [12]. Опыты проводили в трехкратной биологической повторности и каждый воспроизводили независимо три раза. На рисунках приведены средние величины и их стандартные отклонения.

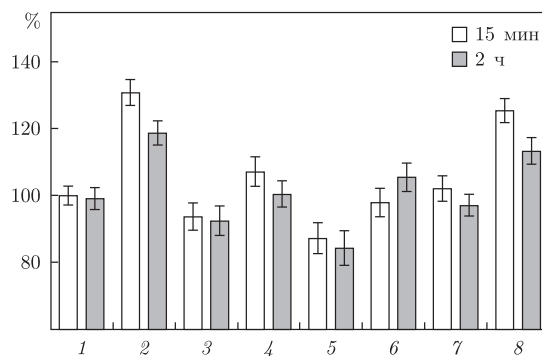


Рис. 1. Генерация супероксидного анион-радикала (% к контролю в начале эксперимента) колеоптилями пшеницы.

Здесь и на рис. 2, 3: 1 — контроль; 2 — ЖАК (1 мкМ); 3 — имидазол (1 мкМ); 4 — ЖАК (1 мкМ) + имидазол (1 мкМ); 5 — бутанол-1 (0,2%); 6 — ЖАК (1 мкМ) + бутанол-1 (0,2%); 7 — бутанол-2 (0,2%); 8 — ЖАК (1 мкМ) + бутанол-2 (0,2%)

Результаты исследования и их обсуждение. Как было установлено ранее, под действием ЖАК в колеоптилях пшеницы происходит транзиторное усиление генерации супероксидного анион-радикала, отмечающееся в течение первых двух часов после начала обработки [9]. В связи с этим влияние ингибитора НАДФН-оксидазы и антагониста ФЛД-зависимого образования фосфатидной кислоты на ЖАК-индуцируемую генерацию супероксидного анион-радикала исследовали через 15 мин и 2 ч после начала обработки колеоптилей ЖАК. Генерация $O_2^{\cdot -}$ колеоптилями пшеницы через 15 мин после начала обработки ЖАК увеличивалась более чем на 30%, а через 2 ч этот эффект снижался до 19% (рис. 1). Ингибитор НАДФН-оксидазы имидазол сам по себе вызывал тенденцию к снижению продукции супероксидного анион-радикала колеоптилями пшеницы и почти полностью нивелировал усиление образования АФК, индуцируемое ЖАК. Генерация $O_2^{\cdot -}$ снижалась и под влиянием ингибитора образования фосфатидной кислоты бутанола-1, который также снимал эффект повышения продукции супероксида, вызываемый ЖАК (см. рис. 1). Обработка колеоптилей бутанолом-2 (неактивным изомером бутанола-1) не оказывала влияния на образование $O_2^{\cdot -}$ и достоверно не изменяла проявление эффекта ЖАК.

Таким образом, можно полагать, что ключевым ферментом генерации супероксидного анион-радикала, активируемым действием на колеоптили ЖАК, является НАДФН-оксидаза. Повышение ее активности, по-видимому, зависит от образования фосфатидной кислоты, катализируемого ФЛД, поскольку оно нивелировалось действием бутанола-1.

Есть основания полагать, что вызываемое ЖАК транзиторное усиление генерации АФК колеоптилями пшеницы должно приводить к последующему увеличению активности антиоксидантных ферментов. Если этот процесс индуцируется АФК как сигнальными посредниками, ингибирование ферментов, прямо или опосредованно задействованных в их генерации, должно модифицировать активность ферментативных компонентов антиоксидантной системы. Под влиянием ЖАК происходило повышение активности СОД и каталазы в колеоптилях пшеницы, которое отмечалось как через 2, так и через 24 ч после начала обработки (рис. 2). Имидазол сам по себе существенно не влиял на активность этих ферментов, однако частично снимал повышение их активности, вызываемое действием ЖАК.

Обработка колеоптилей бутанолом-1 незначительно увеличивала активность СОД и практически не влияла на активность каталазы (см. рис. 2). При этом в сочетании

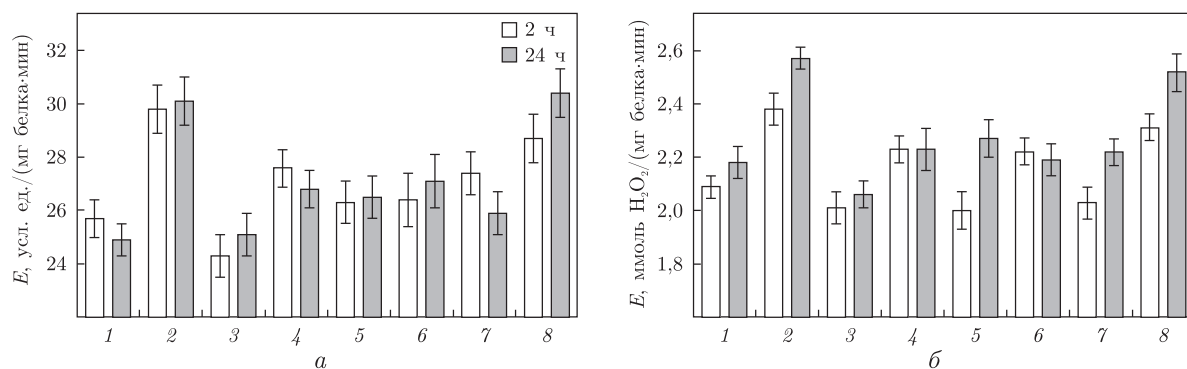


Рис. 2. Активность СОД (а) и каталазы (б) в coleoptилях пшеницы

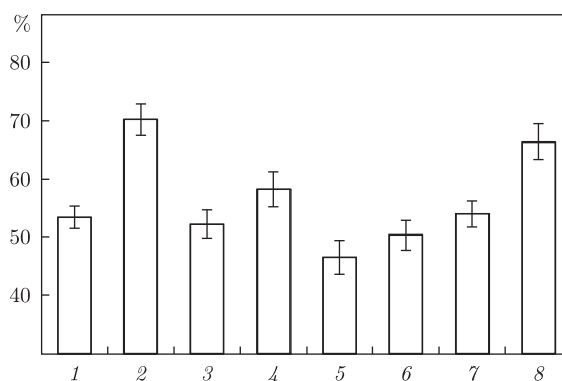


Рис. 3. Выживание (%) coleoptилей пшеницы после повреждающего прогрева (43 °С, 10 мин)

с ЖАК данный спирт, по крайней мере, частично снимал активирующее действие ЖАК на указанные ферменты. Под влиянием бутанола-2 в coleoptилях происходило незначительное (недостойное при $p \leq 0,05$) повышение активности СОД, связанное, по-видимому, с его неспецифическим действием на coleoptили пшеницы, при этом активность каталазы не изменялась. Бутанол-2 не влиял на проявление эффекта активации СОД и каталазы, вызываемого обработкой coleoptилей ЖАК (см. рис. 2).

Активация или ингибирование антиоксидантных ферментов, являющихся компонентами стресспротекторной системы, может сказываться на устойчивости coleoptилей пшеницы к стрессорам, в частности к повреждающему прогреву. В наших экспериментах под влиянием ЖАК теплоустойчивость coleoptилей повышалась, ингибитор НАДФН-оксидазы имидазол существенно не влиял на теплоустойчивость отрезков, но в значительной степени уменьшал положительное влияние ЖАК (рис. 3). Бутанол-1 заметно не влиял на устойчивость coleoptилей к прогреву, но в то же время существенно угнетал повышение их теплоустойчивости, вызываемое ЖАК. Его неактивный аналог бутанол-2 не вызывал изменения теплоустойчивости coleoptилей пшеницы и не влиял на ее индуцирование ЖАК.

Таким образом, есть основания полагать, что стресспротекторное влияние ЖАК на coleoptили пшеницы опосредовано образованием АФК, зависимым от НАДФН-оксидазы, поскольку вызываемые ЖАК повышение теплоустойчивости coleoptилей пшеницы и активация антиоксидантных ферментов угнетались ингибитором НАДФН-оксидазы имидазолом (см. рис. 2, 3). В регуляции активности НАДФН-оксидазы могут принимать участие различ-

ные посредники, в частности ионы кальция [13] и фосфатидная кислота [7]. Известно, что в системе *in vitro* фосфатидная кислота стабилизирует НАДФН-оксидазный комплекс мембранной фракции, выделенной из растительных клеток, и тем самым усиливает генерацию АФК [7]. Показано участие фосфатидной кислоты в усилении продуцирования АФК растительными клетками в условиях холодового стресса [14]. Вполне возможно, что ЖАК-индуцированное повышение активности НАДФН-оксидазы опосредовано участием фосфатидной сигнальной системы. В пользу этого предположения свидетельствует снятие бутанолом-1 (антагонистом ФЛД-зависимого образования фосфатидной кислоты) влияния ЖАК на генерацию колеоптилями АФК, активность антиоксидантных ферментов и теплоустойчивость. Предположение о влиянии ЖАК на образование фосфатидной кислоты согласуется с данными [6], полученными путем непосредственного определения активности ФЛД в растительных клетках.

1. Ozawa R., Berteaux C. M., Foti M. et al. Exogenous polyamines elicit herbivore-induced volatiles in *Lima bean* leaves: involvement of calcium, H₂O₂ and jasmonic acid // *Plant Cell Physiol.* – 2009. – **50**. – P. 2183–2199.
2. Suhita D., Raghavendra A. S., Kwak J. M., Vavasseur A. Cytoplasmic alkalization precedes reactive oxygen species production during methyl jasmonate – and abscisic acid-induced stomatal closure // *Plant Physiol.* – 2004. – **134**. – P. 1536–1545.
3. Луц Ю., Пан Ц. Х., Ян Х. Р. и др. Взаимосвязь между H₂O₂ и жасмоновой кислотой в ответной реакции листьев гороха на поранение // *Физиология растений.* – 2008. – **56**, № 6. – С. 851–862.
4. Kumari G. J., Reddy A. M., Naik S. T. et al. Jasmonic acid induced changes in protein pattern, antioxidative enzyme activities and peroxidase isozymes in peanut seedlings // *Biol. Plant.* – 2006. – **50**. – P. 219–226.
5. Shana C., Liang Z. Jasmonic acid regulates ascorbate and glutathione metabolism in *Agropyron cristatum* leaves under water stress // *Plant Sci.* – 2010. – **178**. – P. 130–139.
6. Altúzar-Molina A. R., Muñoz-Sánchez J. A., Vázquez-Flota F. et al. Phospholipidic signaling and vanillin production in response to salicylic acid and methyl jasmonate in *Capsicum chinense* J. cells // *Plant Physiol. Biochem.* – 2011. – **49**. – P. 151–158.
7. Sang Y., Cui D., Wang X. Phospholipase D and phosphatidic acid-mediated generation of superoxide in *Arabidopsis* // *Plant Physiol.* – 2001. – **126**. – P. 1449–1458.
8. Карпец Ю. В., Колупаев Ю. Е., Ястреб Т. О. Влияние нитропрусида натрия на теплоустойчивость колеоптилей пшеницы: связь эффектов с образованием и обезвреживанием активных форм кислорода // *Физиология растений.* – 2011. – **58**, № 6. – С. 883–890.
9. Карпец Ю. В., Колупаев Ю. Е., Мусатенко Л. И. и др. Жасмоновая кислота индуцирует теплоустойчивость колеоптилей пшеницы и их ферментативную антиоксидантную систему // *Вісн. Харків. нац. аграрн. ун-ту.* – 2012. – Вип. 3(27). – С. 22–30.
10. Hung K. T., Hsu Y. T., Kao C. H. Hydrogen peroxide is involved in methyl jasmonate-induced senescence of rice leaves // *Physiol. Plant.* – 2006. – **127**. – P. 293–303.
11. Lanteri M. L., Laxalt A. M., Lamattina L. Nitric oxide triggers phosphatidic acid accumulation via phospholipase D during auxin-induced adventitious root formation in *Cucumber* // *Plant Physiol.* – 2008. – **147**. – P. 188–198.
12. 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**. – P. 248–254.
13. Глянько А. К., Ищенко А. А. Структурные и функциональные особенности НАДФН-оксидазы растений (обзор) // *Прикл. биохимия и микробиология.* – 2010. – **46**. – С. 509–518.
14. Gupta K. J., Hincha D. K., Mur L. A. J. NO way to treat a cold // *New Phytol.* – 2011. – **189**. – P. 360–363.

Харьковский национальный аграрный
университет им. В. В. Докучаева
Институт ботаники им. Н. Г. Холодного
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 12.04.2013

Ю. Є. Колупаєв, Г. А. Лугова, О. І. Обозний, Т. О. Ястреб, Ю. В. Карпець,
член-кореспондент НАН України Л. І. Мусатенко

Сигнальні посередники при індукуванні антиоксидантних ферментів рослинних клітин жасмоновою кислотою

Показано, що обробка ізольованих колеоптилів пшениці жасмоновою кислотою (ЖАК) у концентрації 1 мкМ спричиняє транзиторне посилення утворення супероксидного аніон-радикала ($O_2^{\cdot-}$), наступне збільшення активності антиоксидантних ферментів — супероксиддисмутази (СОД) і каталази — і підвищення стійкості до ушкоджуючого прогріву. Всі ці ефекти пригнічує попередня обробка колеоптилів інгібітором НАДФН-оксидази імідазолом. Антагоніст залежного від фосфоліпази D утворення фосфатидної кислоти бутанол-1 також нівелює спричинювані ЖАК посилення генерації $O_2^{\cdot-}$, активацію СОД і каталази та розвиток теплостійкості колеоптилів. Його неактивний ізомер бутанол-2 не впливає на досліджувані показники. Зроблено висновок, що підвищення активності антиоксидантних ферментів і теплостійкості колеоптилів пшениці екзогенною ЖАК опосередковано посиленням генерації активних форм кисню, пов'язаним з активацією НАДФН-оксидази. При цьому посередником, задіяним в її регуляції, може бути фосфатидна кислота.

Yu. E. Kolupaev, G. A. Lugova, A. I. Oboznyi, T. O. Yastreb, Yu. V. Karpets,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine L. I. Musatenko

Signal intermediates at the induction of antioxidant enzymes of plant cells by jasmonic acid

It is shown that the treatment of wheat isolated coleoptiles with jasmonic acid (JA) in a concentration of 1 μ M causes the transitional intensifying of the generation of superoxide anion-radical ($O_2^{\cdot-}$), the subsequent rise of activity of antioxidant enzymes — superoxide dismutase (SOD) and catalases — and the increase of resistance to damaging heating. All these effects were suppressed by the preliminary treatment of coleoptiles with imidazole, the inhibitor of NADPH oxidase. Butanol-1, the antagonist of phosphatidic acid formation dependent on phospholipase D, also leveled the intensifying of the generation $O_2^{\cdot-}$, activation of SOD and catalase, and development of coleoptiles heat resistance caused by JA. Its inactive isomer butanol-2 did not influence the investigated parameters. The conclusion is made that the increase of the activity of antioxidant enzymes and the heat resistance of wheat coleoptiles by exogenous JA is mediated by the intensifying of the generation of reactive oxygen species related to the NADPH oxidase activation. Thus, phosphatidic acid can be the intermediate involved in its regulation.



УДК 636.09:[615.244:577.115]

Академік НАН України Д. О. Мельничук, В. А. Грищенко

Комплексний підхід у визначенні ефективності застосування ліпосом при дії іонізуючої радіації

Із застосуванням методу головних компонент систематизовано та комплексно оцінено молекулярно-біохімічні процеси в організмі щурів при дії іонізуючої радіації та коригувальний ефект ліпосомальної форми біологічно активної добавки FLP-MD. Показано, що за допомогою багатofакторного аналізу вдається вирішувати питання щодо доцільності використання того чи іншого препарату в конкретній клінічній ситуації.

Використання традиційних підходів варіаційної статистики не завжди сприяє створенню цілісного уявлення про характер змін в організмі при патології. Адекватну відповідь можна отримати при застосуванні методу факторного статистичного аналізу [1–3]. За допомогою цього методу можливе виявлення прихованих показників (факторів), які відповідають за наявність лінійних статистичних зв'язків (кореляцій) між ними. Крім того, встановлення більш значущих за умов проведення досліджень факторів серед первинно обраних параметрів, а також виявлення статистичного зв'язку визначає обґрунтованість висновків щодо ефективності тих чи інших впливів на досліджувану систему (прогнозування розвитку процесу).

При використанні методу головних компонент (факторів) результати досліджень необхідно представляти в геометричній інтерпретації [2]. Для цього на основі початкової вибірки (статистичного набору отриманих значень показників, класифікованих за відношенням до певної підмножини об'єктів) формується вибіркова кореляційна матриця і будується модель головних компонент. Показники, близькі за сукупністю характеристик, будуть групуватися в побудованому таким чином просторі і утворювати область, яка належить до виділеного класу. Центр ваги кожної такої групи, який називається центроїдом, характеризує середнє значення коефіцієнтів розкладу для об'єктів із подібними характеристиками.

Мета дослідження полягала в проведенні комплексної оцінки ефективності застосування ліпосом на основі фосфоліпідів молока (БАД FLP-MD) [4, 5] при дії на організм іонізуючої радіації за допомогою багатofакторного аналізу.

Комплексну оцінку ефективності застосування ліпосом при дії на організм щурів іонізуючої радіації проводили за методом головних компонент із використанням біохімічних і біофізичних показників, числові значення яких характеризують стан досліджуваних об'єк-

тів. Для корекції виявлених змін було застосовано ліпосомальну форму БАД FLP-MD на основі фосфоліпідів молока.

При обробці результатів досліджень усі дані попередньо нормували до відповідного значення в контрольній групі, тобто всі змінні для неї мають значення 1,0. Результати при використанні методу головних компонент (факторів) наведено в геометричній інтерпретації [2].

Дослідження проводили на безпородних щурах-самцях масою тіла 180–200 г, яких утримували на стандартному раціоні віварію. Тварин-аналогів розділяли на групи по 5 особин у кожній: перша група — контрольні тварини; друга — тварини, яких тотально одноразово опромінювали рентгенівськими променями в дозі 2,0 Гр; третя — тварини, яким протягом 5 днів вводили 1%-й розчин ліпосомальної форми БАД FLP-MD (у подальшому в тексті ліпосомальна форма БАД FLP-MD) у дозі 13,5 мг/кг маси тіла і яких потім піддавали рентгенівському опроміненню в дозі 2,0 Гр. Щурів декапітували через 2 доби. Відразу після забою було проведено патолого-анатомічний розтин тварин та відібрано біологічний матеріал (кров, зразки печінки та тонкої кишки).

Опромінення здійснювали на установці РУМ-17 з тубусом за таких умов: потужність дози 0,17 Гр/ хв, фільтри 0,5 мм Cu та 1 мм Al, сила струму 10 mA, напруга 200 кВ, шкіро-фокусна відстань 50 см.

Для аналізу отриманих результатів методом головних компонент використовували 76 біохімічних показників, що характеризують стан клітин печінки, тонкої кишки та крові, які систематизовано в табл. 1.

На першому етапі проводили діагоналізацію повної коваріаційної матриці всіх показників для визначення кількості головних компонент, які відображають стан досліджуваного об'єкта. Власні значення коваріаційної матриці λ_i наведені в табл. 2. Отримані результати свідчать про те, що перша головна компонента (A_1) вичерпує 41%, друга (A_2) — 25, а третя (A_3) — вже тільки 6% сумарної дисперсії.

Встановлено, що серед досліджених показників основним внеском у розділення на групи характеризується 31 показник.

Для компоненти A_1 основні факторні навантаження вносять показники, які характеризують: стан про-антиоксидантної системи печінки, ентероцитів тонкої кишки та сироватки крові; процеси окисного фосфорилування в мітохондріях гепатоцитів і структурний стан внутрішньої мембрани мітохондрій. Для компоненти A_2 основні факторні навантаження вносять показники, які характеризують ліпідний склад внутрішньої мембрани мітохондрій гепатоцитів та ентероцитів, процеси окисного фосфорилування в мітохондріях ентероцитів.

На рис. 1 подано результати групування ознак у просторі проєкцій головних компонент A_1 і A_2 при дії іонізуючої радіації та ефективність коригування виявлених змін за допомогою ліпосомальної форми БАД FLP-MD. Встановлено чітке групування (здорові тварини — контроль; тварини, опромінені в дозі 2 Гр; тварини, яких опромінювали та яким вводили ліпосомальну форму БАД FLP-MD) на перші дві головні компоненти при використанні всіх показників.

За умов опромінення найбільші зміни спостерігаються по A_1 , а основний внесок у це групування здійснюють показники, які характеризують про-антиоксидантну рівновагу та структурно-функціональний стан внутрішньої мембрани мітохондрій гепатоцитів.

Стан об'єкта, що зумовлює групу опромінених тварин із застосуванням ліпосомальної форми БАД FLP-MD, наближений до контрольної групи, хоча незначні відмінності спостерігаються по A_1 та дещо більші по A_2 (див. рис. 1). Тобто введення хворим тваринам ліпосомальної форми БАД FLP-MD сприяє швидкому відновленню функціонального стану

клітин печінки та тонкої кишки. Цей лікувальний засіб здатний підвищувати радіорезистентність організму. Однак для вирішення питання про можливість радіопротекторної дії ліпосомальної форми БАД FLP-MD необхідні додаткові дослідження.

Отже, використання методу головних компонент дало можливість систематизувати та комплексно оцінити функціональний стан організму опромінених тварин та коригувальний ефект дії ліпосомальної форми БАД FLP-MD. За умов опромінення найбільших змін зазнають показники, які характеризують про-антиоксидантну рівновагу та структурно-функціональний стан внутрішньої мембрани мітохондрій гепатоцитів. Введення опроміненим тваринам ліпосомальної форми БАД FLP-MD сприяє швидкому відновленню функціональ-

Таблиця 1. Біохімічні показники крові та тканин щурів при дії опромінення та при застосуванні ліпосомальної форми БАД FLP-MD

№ п/п	Печінка	№ п/п	Ентероцити тонкої кишки	№ п/п	Сироватка крові
1	ТБК-активні продукти	29	ТБК-активні продукти	57	ТБК-активні продукти
2	СОД	30	СОД	58	СОД
3	Кат	31	Кат	59	Кат
4	ГТ	32	ГТ	60	ГТ
5	ГП	33	ГП	61	ГП
6	ВГЛ	34	ВГЛ	62	ВГЛ
7	ЗЛ	35	ЗЛ	63	Загальний білок
8	ФЛ	36	ФЛ	64	Альбумін
9	ВХС	37	ВХС	65	Сечовина
10	ЕХС	38	ЕХС	66	Креатинін
11	ФХ	39	ФХ	67	Глюкоза
12	ФЕ	40	ФЕ	68	АлАТ
13	СМ	41	СМ	69	АсАТ
14	ФС+ФІ	42	ФС+ФІ	70	ЛФ
15	КЛ	43	КЛ	71	ГГТП
16	F _{АНС}	44	F _{АНС}	72	ТАГ
17	K _{АНС}	45	K _{АНС}	73	ХС
18	N _{АНС}	46	N _{АНС}	74	ЛПДНЩ
19	N ₃₃₅	47	N ₃₃₅	75	ЛПВЩ
20	N ₂₈₀	48	N ₂₈₀	76	ЛПНЩ
21	Триптофанова F	49	Триптофанова F	—	—
22	Частка, доступна гасінню триптофанілів	50	Частка, доступна гасінню триптофанілів	—	—
23	Константа Штерна–Фольмера (K _{SV})	51	Константа Штерна–Фольмера (K _{SV})	—	—
24	НАДН-КоQ-оксидоредуктаза	52	НАДН-КоQ-оксидоредуктаза	—	—
25	Сукцинат-КоQ-оксидоредуктаза	53	Сукцинат-КоQ-оксидоредуктаза	—	—
26	КоQ-цитохром c-оксидоредуктаза	54	КоQ-цитохром c-оксидоредуктаза	—	—
27	Цитохром c-оксидоредуктаза	55	Цитохром c-оксидоредуктаза	—	—
28	H ⁺ -АТФаза	56	H ⁺ -АТФаза	—	—

Таблиця 2. Власні значення коваріаційної матриці досліджуваних показників при дії іонізуючої радіації та при застосуванні ліпосомальної форми БАД FLP-MD

Головні компоненти	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
λ	0,41	0,25	0,06	0,05	0,03

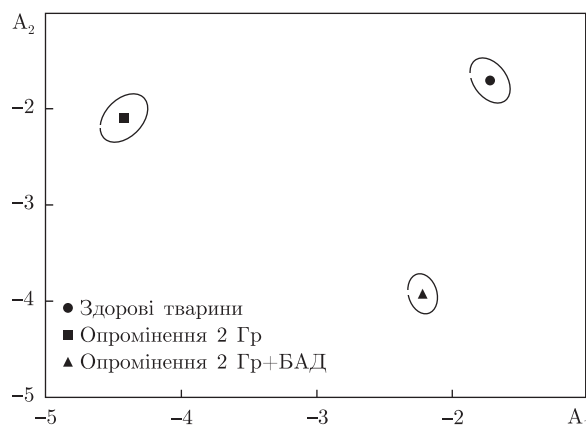


Рис. 1. Групування ознак у просторі проєкції головних компонентів A_1 – A_2 при дії опромінення та застосуванні ліпосомальної форми БАД FLP-MD

ного стану клітин печінки та тонкої кишки, поліщує молекулярно-біохімічні процеси в пошкоджених тканинах та підвищує радіорезистентність їх організму.

Таким чином, ліпосомальна форма БАД FLP-MD за визначеними показниками є перспективним лікувальним засобом при опроміненні тварин.

1. Грищенко В. А. Метод головних компонент у визначенні ефективності застосування фосфоліпидовмісних препаратів при експериментальному гепатозі // Вісн. Житомир. нац. агрокол. ун-ту: Зб. наук. праць. – 2012. – № 1(32), т. 3, ч. 1. – С. 310–314.
2. Иберла К. Факторный анализ. – Москва: Мир, 1972. – 316 с.
3. Кучеренко М. Є., Бабенюк Ю. Д., Войціцький В. М. Метод багатofакторного аналізу обробки результатів експерименту // Сучасні методи біохімічних досліджень. – Київ: Фітосоціоцентр, 2001. – С. 134–149.
4. Литвиненко О. М., Степанова Л. І., Грищенко В. А. та ін. Дослідження дії добавки БАД FLP-MD на фосфоліпиди мембран гепатоцитів // Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Біологія. – 2008. – Вип. 52. – С. 10–12.
5. Пат. 86516 Україна, МПК А 61К 35/20 А 23К 1/00. Ветеринарна біологічно активна добавка ліпосомальної форми та спосіб репаративної терапії в гепатології / Д. О. Мельничук, В. А. Грищенко, О. М. Литвиненко; заявник і патентовласник НУБіП України. – № а 200710252; Заявл. 14.09.2007; Опубл. 27.04.2009, Бюл. № 8.

Український навчально-науковий інститут
якості біоресурсів та безпеки життя
Національного університету біоресурсів
і природокористування України, Київ

Надійшло до редакції 14.03.2013

Академик НАН Украины Д. А. Мельничук, В. А. Грищенко

Комплексный подход в определении эффективности применения липосом при действии ионизирующей радиации

С использованием метода главных компонент систематизированы и комплексно оценены молекулярно-биохимические процессы в организме крыс при действии ионизирующей радиации и корректирующий эффект липосомальной формы биологически активной добавки FLP-MD. Показано, что с помощью многофакторного анализа удастся решить вопрос относительно целесообразности использования того или иного препарата в конкретной клинической ситуации.

Academician of the NAS of Ukraine **D. O. Melnychuk, V. A. Grishchenko**

Complex approach to determining the efficiency of liposomes application at the ionizing radiation effect

Using the method of principal components allowed us to systematize and to do the integrated assessment of molecular and biochemical processes in organism of rats at the effect of ionizing radiation and the corrective effect of the liposomal form of dietary supplement (DS) FLP-MD. Multivariate analysis allowed us to solve the question about whether a preparation can be used in a particular clinical situation.

Л. П. Урвант, Є. М. Макогоненко, М. О. Пидюра,
І. М. Колеснікова, Н. Е. Луговська,
член-кореспондент НАН України Е. В. Луговської,
академік НАН України С. В. Комісаренко

Локалізація епітопу фібринспецифічного моноклонального антитіла І-3с у В β 118–134 фрагменті фібрину людини

Уточнено локалізацію неоантигенної детермінанти фібрину людини в межах його фрагмента В β 118–134. Порівняльний аналіз інгібіторної дії пептидів В β 109–126 і В β 121–138 на полімеризацію фібрину та імуноферментний аналіз зв'язування монАТ І-3с з фібрином людини, бика, коня, щура та кроля вказали на локалізацію епітопу у фрагменті В β 126–135 фібрину людини. На основі біоінформативного аналізу молекул фібриногену і фібрину висловлено припущення, що експонування неоантигенної детермінанти при переході фібриногену у фібрин відбувається внаслідок ослаблення взаємодії між β -, α - та γ -ланцюгами у фрагменті суперспіралі, що включає В β 73–138 ділянку молекули фібрину.

Раніше нами було встановлено, що епітоп фібринспецифічного моноклонального антитіла (монАТ) І-3с експонується в ділянці В β 118–134 фібрину [1]. Було виявлено, що експозиція епітопу монАТ І-3с пов'язана зі структурними перетвореннями в Е-регіоні і суперспіральній ділянці молекули фібриногену після відщеплення фібринопептидів А у процесі трансформації її у фібрин [2]. Оскільки ділянка В β 118–134 має великий для епітопу розмір, ми ставили за мету більш точно локалізувати епітоп монАТ І-3с та дослідити механізм його експонування.

Фібриноген людини й бика отримували з плазми крові людини і бика шляхом фракційного висолоювання сульфатом натрію [3], фібриноген коня використовували виробництва фірми "Sigma". Тромбін виділяли за методом Fenton [4]. Пептиди QTSSSSQFVMVLLKDLWQ та LKDLWQKRQKQVKDNENV, які відповідають В β 109–126 та В β 121–138 послідовності молекули фібрину, були синтезовані в лабораторії хімії пептидів Інституту молекулярної біології ім. О. В. Енгельгарда РАН.

Забір крові кроля проводили з вушної вени за допомогою катетера. Кров щура лінії Wistar отримували з яремної вени після декапітації. Свіжоотриману кров кроля та щура одразу змішували з антикоагулянтом (0,02 М ϵ -АКК та 3,8% цитрат Na) у співвідношенні 9 : 1. Плазму отримували шляхом центрифугування крові при 1500 об/хв протягом 15 хв. До плазми додавали тромбін до концентрації 1 НН/мл і витримували протягом 30 хв. Сформований фібриновий згусток вимотували за допомогою скляної палички, промивали в 0,15 М NaCl та розчиняли в 20 мМ оцтовій кислоті.

Електрофорез у поліакриламідному гелі в присутності SDS здійснювали за методом Laemmli [5].

© Л. П. Урвант, Є. М. Макогоненко, М. О. Пидюра, І. М. Колеснікова, Н. Е. Луговська, Е. В. Луговської, С. В. Комісаренко, 2013

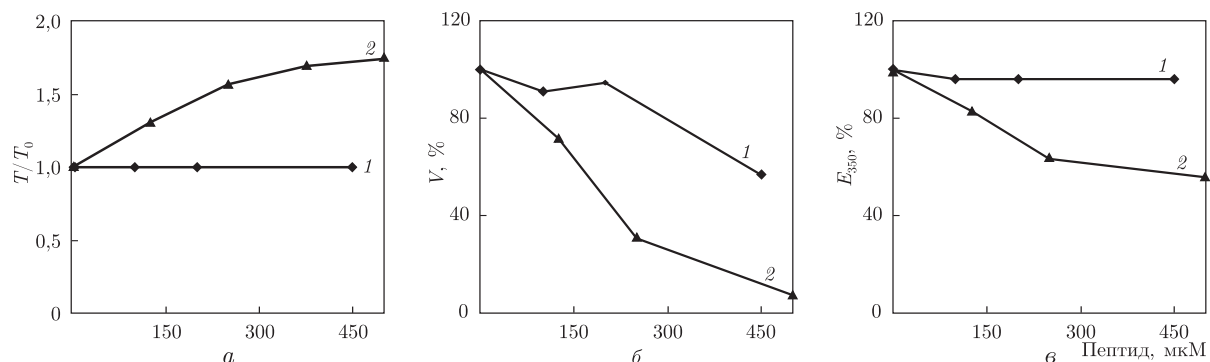


Рис. 1. Вплив синтетичних пептидів Vβ109–126 (1) та Vβ121–138 (2) на різні стадії полімеризації фібрину: швидкість самоскладання протофібрил (а); швидкість латеральної асоціації протофібрил (б); кінцеву мутність згустка (в)

Полімеризацію фібрину досліджували турбідиметричним методом при довжині хвилі 350 нм. Концентрація desAB фібрину становила 0,1 мг/мл. Реакцію полімеризації проводили в 0,05 М амоній-ацетатному буфері, рН 7,4, що містив 0,1 М NaCl і 0,1 мМ CaCl₂.

Імуноферментний аналіз проводили у мікропланшетах ("Sarstedt", Німеччина) за загальною методикою для розчинних білків [6]. Фібриноген людини, бика та коня, а також фібрин щура та кроля вносили в лунки мікропланшета по 100 мкл кожного при концентрації 0,01 мг/мл в 0,02 М HEPES, рН 7,4, з 0,15 М NaCl. В лунки з фібриногеном людини, бика та коня додавали тромбін до концентрації 1 NIH/мл. Зв'язування монАТ І-3с, специфічних до фібрину людини, з фібринами досліджуваних видів тварин детектували, використовуючи як вторинні антитіла овечі антимишині IgG-HRP кон'югати.

Комп'ютерні моделі молекул Х-фрагментів фібриногену та фібрину було отримано в програмі Modeller [7]. Надалі дані моделі були досліджені методом конформаційного аналізу за допомогою програми CONCOORD [8]. Комп'ютерний аналіз моделей та візуалізацію виконано з використанням програм VMD [9] та PyMol [10].

Вплив пептидів Vβ109–126 та Vβ121–138 на полімеризацію фібрину людини.

Раніше нами було показано, що епітоп для монАТ І-3с і сайт латеральної асоціації протофібрил фібрину розташовані в ділянці Vβ118–134 фібрин(ген)у людини. Для більш точної локалізації сайту латеральної асоціації в цій ділянці фібрину людини досліджували інгібуючий вплив на полімеризацію фібрину синтетичних пептидів QTSSSSQFVMVLLKDLWQ та LKDLWQKRQKQVKDNENV, які ідентичні відповідно N-термінальній (Vβ109–126) та C-термінальній (Vβ121–138) частині послідовності Vβ118–134 молекули фібрину. За допомогою методу турбідиметричного аналізу ми встановили, що пептид Vβ109–126 у концентрації до 0,5 мМ не впливав на полімеризацію фібрину (рис. 1). Водночас синтетичний пептид, що відповідав послідовності Vβ121–138, при тих самих концентраціях інгібував полімеризацію фібрину. При цьому його дія на окремі етапи полімеризації була різною за величиною. Так, він майже в 2 рази гальмував швидкість самоскладання протофібрил і в 2 рази зменшував кінцеву мутність згустка, що вказувало на зменшення товщини фібрил (див. рис. 1, а, б). Найбільшу гальмівну дію цей пептид чинив на швидкість латеральної асоціації протофібрил, яка зменшувалася більш ніж у 20 разів (див. рис. 1, б). Пептид Vβ121–138 також зв'язувався з монАТ І-3с, що свідчило про ідентичність структури пептиду в розчині з його структурним аналогом в молекулі фібрину [2]. Останній результат свідчить про те, що ділянка Vβ121–138 містить сайт латеральної взаємодії протофібрил

і підтверджує отримані раніше дані про інгібування полімеризації фібрину монАТ І-Зс [1]. Наявність у пептиду В β 121–138 і монАТ І-Зс подібної інгібуючої дії на процес латеральної асоціації протофібрил і відсутність такої у пептиду В β 109–126 дає можливість припустити, що епітоп моноклонального антитіла і, можливо, сайт латеральної асоціації сформовано тими ж самими амінокислотними залишками, які зосереджені в ділянці В β 126–138 фібрину.

Зв'язування монАТ І-Зс з фібрином людини і тварин. Для визначення більш точної локалізації епітопу монАТ І-Зс у ділянці В β 118–134 фібрину ми дослідили зв'язування монАТ І-Зс з фібрином людини, бика, коня, щура та кроля, первинна структура яких з'ясована. За допомогою методу ELISA встановлено, що монАТ І-Зс зв'язувалося з фібрином людини, кроля й коня, іммобілізованими в лунках мікроплашки, і не зв'язувалося з фібрином бика і щура (рис. 2). Величина зв'язування монАТ І-Зс з фібрином коня і кроля була відповідно в 1,2 і 1,4 раза більша за таку з фібрином людини.

Порівняння первинної структури ділянки В β 121–138 фібрину людини і фібринів тварин показало, що найбільша гомологія для цих послідовностей спостерігається у фрагменті В β 118–125. Розглянемо первинну структуру В β 121–138 ділянки фібрину людини і гомологічних їй ділянок фібрину кроля, коня, щура та бика:

Фібрин	126										130			134							
людини	М	У	Л	Л	К	Д	Л	В	Q	К	Р	Q	К	Q	В	К	Д	Н	Е	Н	В
кроля	М	Т	Л	Л	К	Д	М	В	Q	К	Р	Q	К	Q	А	К	Д	Н	Е	Н	А
коня	І	Т	А	Л	К	Е	М	В	К	К	Р	Е	К	Q	Л	К	Д	Н	Е	Н	В
щура	Л	Т	Л	Л	К	Д	М	В	К	К	К	Q	А	Q	В	К	Д	Н	Е	Н	В
бика	І	Т	Л	Л	К	Н	М	В	К	Г	Р	Q	Н	Q	В	Q	Д	Н	Е	Н	В

Очевидно, що ділянка В β 118–125 не є важливою для взаємодії монАТ І-Зс з фібрином. Навпаки, в ділянці В β 126–138 фібрину людини мають місце відмінності в амінокислотних послідовностях фібринів, які зв'язують і не зв'язують монАТ І-Зс. Провідну роль у процесі зв'язування монАТ І-Зс зі своїм епітопом, імовірно, відіграє К130, який присутній у фібрині людини, кроля та коня і заміщений у фібрині бика та щура на аспарагін та аланін відповідно. Важливими для зв'язування монАТ І-Зс можуть бути також К127, R128, Q131, K133, D134 і N135 амінокислотні залишки, положення яких у фібрині людини, коня і кроля повністю збігаються. Це підтверджує припущення про локалізацію епітопу в ділянці В β 126–135 фібрину. Оскільки ділянка В β 126–138 утворює α -спіраль, то висловлене припущення узгоджується з тим фактом, що вказані амінокислотні залишки розташовані на поверхні α -спіралі, оберненій до водного середовища, що оточує молекулу, і є типовим для взаємодії антиген–антитіло (рис. 3, б).

Механізм експозиції неоантигенної детермінанти в ході трансформації фібриногену у фібрин. Механізм експонування неоантигенної детермінанти, до якої були отримані фібринспецифічні монАТ І-Зс, досліджено з використанням комп'ютерного моделювання структури молекули фібриногену і фібрину [11, 12]. На основі структурного аналізу ділянки В β 126–138 в моделях фібриногену і фібрину, проведеного із застосуванням методу конформаційної динаміки CONCOORD, показано, що в молекулі фібриногену амінокислотні залишки D134 і N135, а також K130 екрановані сусідньою частиною

Фібрин	людини	бика	коня	щура	кроля
Поглинання при 492 нм	0,306 ± 0,014	0,001 ± 0,001	0,36 ± 0,012	0,019 ± 0,014	0,428 ± 0,018

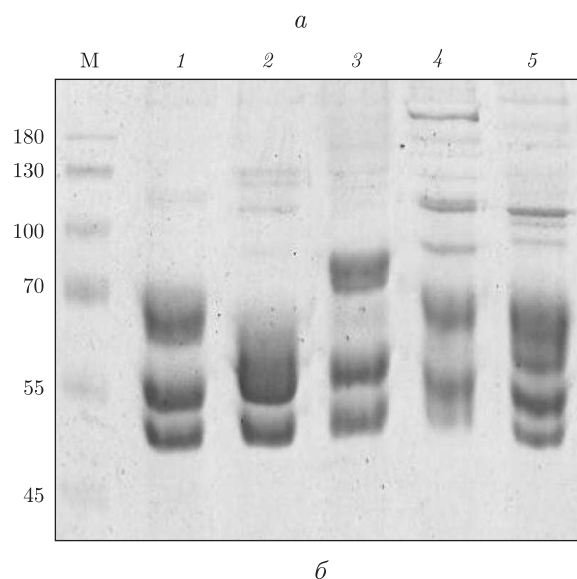


Рис. 2. Імуноферментний аналіз зв'язування монАТ I-3с з фібрином людини і різних видів тварин, іммобілізованим у лунках мікроплашки (а). Електрофоретичний аналіз (б) фібриногену людини (1), бика (2), коня (3) і фібрину щура (4), кроля (5) у відновлюючих дисульфідні зв'язки умовах. М — маркери молекулярної маси

α -спіралі В β 137–140 (див. рис. 3, б). З рисунка видно, що в цьому місці існує перегин в α -спіралі В β -ланцюга. Було визначено та порівняно доступність амінокислотних залишків В β 126–138 для розчинника (води) у молекулах фібриногену та фібрину під час конформаційної динаміки (див. рис. 3, а). Після трансформації фібриногену у фібрин, що ініціюється відщепленням фібринопептидів А [1], доступність до розчинника амінокислотних залишків В β 126–128 у N-кінцевій частині ділянки зменшується, а в центральній — В β 129–133 і С-кінцевій частині — В β 134–136 вона збільшується (див. рис. 3, а). Це вказує на те, що в молекулі фібрину відбуваються конформаційні зміни, направлені на випрямлення перегину α -спіралі в ділянці В β 126–135 у напрямку розчинника, що, в свою чергу, призводить до зміни доступності до розчинника радикалів амінокислот, форми поверхні ділянки, перерозподілу зарядів і, як наслідок, формування неоантигенної детермінанти монАТ I-3с.

Для з'ясування можливої причини зміни конформації α -спіралі ділянки В β 121–138 фібрину за допомогою програми VMD було проведено комп'ютерний аналіз ймовірності утворення нековалентних зв'язків між амінокислотними залишками пар ланцюгів β - α , β - γ та α - γ фібриногену і фібрину в ділянці суперспіралі, яка відповідає області В β 73–138 молекули (рис. 4). Виявлено, що ймовірність міжланцюгової взаємодії в парах β - α та β - γ зменшується на 14 та 15% відповідно, а в парі α - γ — зростає на 36% (див. рис. 4). Ці дані вказують на послаблення взаємодії між β -, α - та γ -ланцюгами фібрину, що може призводити до зміни конформації в В β 126–135 ділянці α -спіралі В β -ланцюга молекули фібрину.

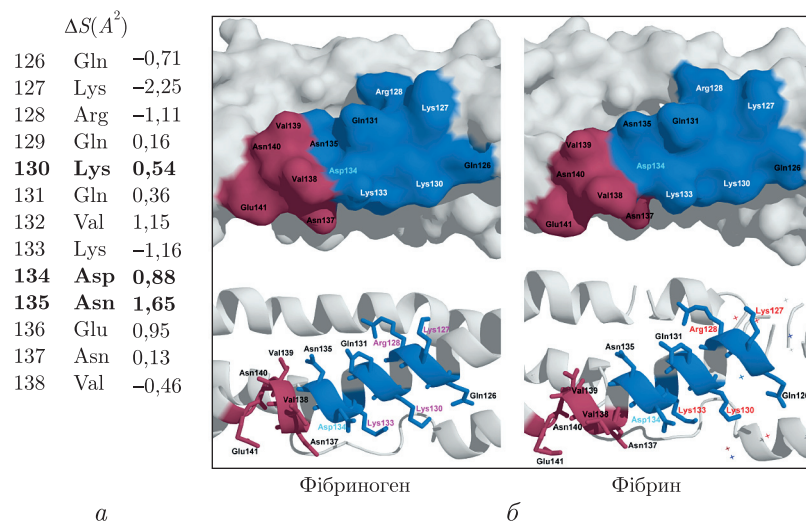


Рис. 3. Зміна доступності до розчинника поверхні амінокислотних залишків ділянки Вβ126–138 молекули фібриногену до і після її трансформації у молекулу фібрину (*a*). Атомна модель поверхні та поліпептидного ланцюга ділянки Вβ126–138 в молекулі фібриногену до і після її трансформації у молекулу фібрину (*б*). Синім зображено епітоп монАТ І-Зс, вишневим — ділянка, що, ймовірно, частково екранує даний епітоп

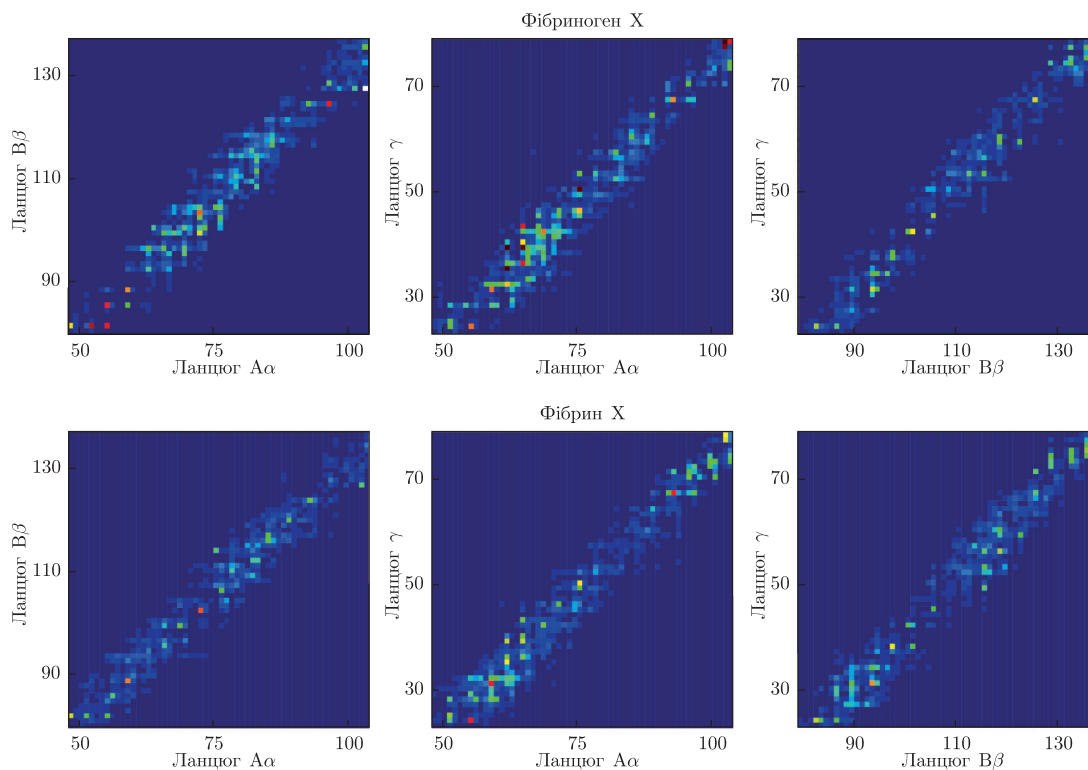


Рис. 4. Ймовірність утворення нековалентних зв'язків між амінокислотними залишками β і α, β і γ та α і γ ланцюгів у молекулі фібриногену до і після її трансформації у фібрин в області суперспіралі, яка включає Вβ73–138 ділянку молекули

Таким чином, отримані нами дані вказують на те, що неоантигенна детермінанта, до якої отримано фібринспецифічне моАТ І-Зс, і пов'язаний з нею сайт латеральної асоціації протофібрил розташовані в ділянці В β 126–135 фібріну.

1. *Lugovskoy E. V., Gritsenko P. G., Kolesnikova I. N. et al.* A neoantigenic determinant in coiled coil region of human fibrin β -chain // *Thromb. Res.* – 2009. – **123**, No 5. – P. 765–770.
2. *Урвант Л. П., Макогоненко Є. М., Березницький Г. К. та ін.* Відщеплення фібринопептиду А викликає структурні перебудови в 118–138 ділянці В β -ланцюга молекули фібрин(оген)у // *Доп. НАН України.* – 2012. – № 7. – С. 170–175.
3. *Варецька Т. В.* Мікрогетерогенність фібриногену. Кріофібриноген // *Укр. біохім. журн.* – 1960. – **32**, № 1. – С. 13–24.
4. *Thompson A. R., Enfield D. L., Ericsson L. H. et al.* Human thrombin: partial primary structure // *Arch. Biochem. Biophys.* – 1977. – **178**, No 2. – P. 356–367.
5. *Laemmli U. K.* Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4 // *Nature.* – 1970. – **227**, No 5259. – P. 680–685.
6. *Harlow E., Lane D.* Antibodies. A laboratory manual. – New York: Cold Spring Harbor Laboratory, 1988. – 726 p.
7. *Eswar N., Webb B., Marti-Renom M. A. et al.* Comparative protein structure modelling using Modeller // *Curr. Protoc. Bioinformatics.* – 2006. – Chapter 5, Unit 5.6.
8. *de Groot B. L., van Aalten D. M., Scheek R. M. et al.* Prediction of protein conformational freedom from distance constraints // *Proteins.* – 1997. – **29**, No 2. – P. 240–251.
9. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* VMD: visual molecular dynamics // *J. Mol. Graph.* – 1996. – **14**, No 1. – P. 33–38.
10. *DeLano W. L.* The PyMOL Molecular Graphics System. – San Carlos, CA: DeLano Scientific, 2002.
11. *Yang Z., Mochalkin I., Doolittle R. F.* A model of fibrin formation based on crystal structures of fibrinogen and fibrin fragments complexed with synthetic peptides // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2000. – **97**, No 26. – P. 14156–14161.
12. *Kollman J. M., Pandi L., Sawaya M. R. et al.* Crystal structure of human fibrinogen // *Biochemistry.* – 2009. – **48**, No 18. – P. 3877–3886.

*Інститут біохімії ім. О. В. Палладіна
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 23.04.2013

**Л. П. Урвант, Є. М. Макогоненко, Н. А. Пыдюра, И. Н. Колесникова,
Н. Э. Луговская, член-корреспондент НАН Украины Э. В. Луговской,
академик НАН Украины С. В. Комисаренко**

Локализация эпитопа фибринспецифического моноклонального антитела І-Зс в В β 118–134 фрагменте фибрина человека

Уточнена локалізація неоантигенної детермінанти фібрина людини в межах його фрагмента В β 118–134. Сравнительный анализ ингибирующего действия пептидов В β 109–126 и В β 121–138 на полимеризацию фибрина и иммуноферментный анализ связывания моАТ І-Зс с фибрином человека, быка, лошади, крысы и кролика указали на локализацию эпитопа во фрагменте В β 126–135 фибрина человека. На основе биоинформативного анализа молекул фибриногена и фибрина высказано предположение, что экспонирование неоантигенной детермінанти при переходе фибриногена в фибрин происходит вследствие ослабления взаимодействия между β -, α - и γ -цепями во фрагменте суперспирали, который включает В β 73–138 участок молекулы фибрина.

L. P. Urvant, E. M. Makogonenko, N. A. Pydura, I. N. Kolesnikova,
N. E. Lugovskaya, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **E. V. Lugovskoi,**
Academician of the NAS of Ukraine **S. V. Komisarenko**

**Localization of epitope of fibrin specific monoclonal antibody I-3c
within B β 118–134 fragment of human fibrin**

Localization of the neoantigenic determinant within B β 118–134 fragment of human fibrin has been clarified. Comparative analysis of the inhibitory influence of B β 109–126 and B β 121–138 peptides on fibrin polymerization, immuno-enzyme assay of mAb I-3c to human, bovine, horse, rat and rabbit fibrins binding indicated the location of epitope within B β 126–135 part of B β 118–138 fragment of a molecule. Based on the bioinformatic analysis of fibrinogen and fibrin molecules, we suggested that the neoantigenic determinant exposure at the fibrinogen-to-fibrin transition occurred due to weakening the interaction between β -, α -, and γ -chains of the coiled-coil region, including B β 73–138 fragment of a fibrin molecule.



УДК 616-006.07

В. Е. Орел, А. Д. Шевченко, О. Ю. Рихальський, А. П. Бурлака,
С. М. Лукін, І. Б. Щепотін

Нелінійні магнітні властивості магнетомеханохімічно синтезованого наноконплексу з магнетиту та протипухлинного антибіотика доксорубіцину

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. Б. Молодкіним)

Проведено дослідження впливу постійного магнітного поля (ПМП) та електромагнітного поля (ЕМП) під час магнетомеханохімічного синтезу наноконплексу з наночастинок Fe_3O_4 і протипухлинного антибіотика доксорубіцину за допомогою методу магнітометрії й спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Показано, що за умов проведення досліджень величина коерцитивної сили підвищується, а кількість парамагнітних центрів, величина магнітного моменту та ширина ліній ЕПР має нелінійний характер змін. В умовах експерименту 8 мТл ПМП та 2 Вт вихідної потужності ЕМП магнітний момент насичення, кількість парамагнітних центрів та ширина ліній ЕПР досягають максимальних величин. Результати дослідження перспективні для практичного застосування при магнітній нанотерапії раку.

Нанотехнології в останні роки стали однією з найбільш перспективних областей знань, що динамічно розвиваються. Підвищений інтерес до наноматеріалів обумовлений тим, що при переході в нанорозмірний стан відбувається зміна ряду фундаментальних властивостей речовини. Одним з головних чинників, що визначають фізичні характеристики нанорозмірних об'єктів, виступає розвинена поверхня. В результаті у твердому тілі виникають нові фізичні явища та властивості, яких не було раніше і які неможливо передбачити, виходячи з будови і властивостей речовини. Істотно змінюються і його магнітні характеристики, внаслідок чого наночастинки набувають феро- і суперпарамагнітних властивостей. У даний час синтезований широкий спектр магнітних наночастинок: на основі металів Co, Fe, Ni, оксидів заліза та феритів [1].

Наночастинки оксидів мають менші за величиною магнітні моменти, ніж наночастинки на основі металів, проте вони більш стійкі до окислення. Завдяки цьому найбільш широкого застосування в медицині набули наночастинки оксиду заліза, що обумовлено їх низькою токсичністю і стабільністю магнітних характеристик. Вони складаються з ядра оксиду металу,

© В. Е. Орел, А. Д. Шевченко, О. Ю. Рихальський, А. П. Бурлака, С. М. Лукін, І. Б. Щепотін, 2013

укладеного в оболонку з органічної речовини. Це робить наночастинки більш стабільними при застосуванні в біології та медицині [2].

Магнетомеханохімічна технологія синтезу в нанореакторі — це новий метод, заснований на інтеграції двох відомих методів: механохімічного синтезу і синтезу в мікрореакторі з магнітними елементами [3]. Принцип механохімічного синтезу включає фрагментацію окремих елементів та ініціацію парамагнітних центрів (вільних радикалів) у структурі наноконплексу (НК). Одночасне опромінення неоднорідними постійним магнітним полем (ПМП) та електромагнітним полем (ЕМП) призводить до виникнення вихрових струмів та магнітних вихорів в областях контактів між наночастинками оксидів заліза та органічними сполуками [4].

На сьогодні найкраще дослідженим експериментально є магнетомеханохімічно синтезований (ММХС) протипухлинний НК, що складається з магнетиту Fe_3O_4 та протипухлинного антибіотика антрациклінового ряду доксорубіцину (ДР). За нормальних умов іони заліза потрапляють до клітин зв'язаними з білком феритином і здатні залежно від різних факторів впливу нейтралізувати або, навпаки, ініціювати гідроксильні радикали [5]. Магнетит є м'яким феромагнетиком з високим магнітним моментом насичення в широкому діапазоні температур. У процесі магнетомеханохімічної активації його магнітні властивості змінюються. ДР є цитостатичним препаратом, який широко застосовується для лікування різних видів злоякісних захворювань. Вплив зовнішніх магнітних та електромагнітних полів на хімічні реакції обумовлений магнітно-спіновими ефектами, які можуть виявлятися в радикальних реакціях за участю речовин з парамагнітними та феромагнітними властивостями. Це реакції рекомбінації радикалів, що відбуваються з утворенням бірадикалів, реакції радикалів з триплетними молекулами, парамагнітними комплексами тощо. Тому природне утворення комплексу ДР—оксид заліза під час комбінованої терапії хіміопрепарату та електромагнітного опромінення (ЕО) ініціює ефект цитотоксичності внаслідок формування гідроксильних радикалів у злоякісній пухлині. Якщо локальна протипухлинна дія препарату є лікувальним фактором, то разом з цим можливі й побічні ефекти в інших органах (наприклад, кардіотоксичність) [6]. ДР у звичайному стані є діаманетиком та діелектриком. Магнетомеханохімічна активація ДР призводить до керованого виникнення у препараті додаткових носіїв заряду і зростання кількості парамагнітних центрів (вільних радикалів). Завдяки цьому виникає можливість штучного керування ефектом цитотоксичності за рахунок зовнішнього ЕО.

При ЕО в наночастинках металів, а особливо на їх поверхні, ініціюються нелінійні електромагнітні ефекти. Специфіка нелінійності полягає у визначальній ролі магнітної компоненти електромагнітного поля. Магнітна компонента, яка набагато більша за електричну, може істотно змінити траєкторію електрона. Якщо довжина вільного пробігу електронів перевищує характерні розміри електронних траєкторій в магнітному полі, провідність металу стає функцією просторового розподілу цього поля, що і є причиною нелінійності [7].

Нелінійні магнітні властивості відіграють важливу роль для можливості дистанційного керування ПМП, ЕМП та протипухлинною активністю НК. І не лише його феромагнітним ядром з магнетиту, а і зовнішньою оболонкою з парамагнітними властивостями ДР [3]. Виходячи з цього, нашою метою було дослідження нелінійності магнітних характеристик магнетомеханохімічно синтезованого НК на основі Fe_3O_4 та ДР при різних за величиною ПМП та ЕМП під час ММХС.

Досліджували НК на основі наночастинок оксиду заліза Fe_3O_4 з КСІ діаметром 20–40 нм, отриманих із застосуванням технології електронно-променевого випаровування та

конденсації у вакуумі неорганічних матеріалів [8] й ДР виробництва Пфайзер Італія С. р. л., Італія. Масова частка ДР у НК — 65%. ММХС НК у сухому вигляді проводили за допомогою магнетомеханохімічного нанореактору “ММР1” (НІР). НК піддавали постійній механічній активації з інтенсивністю підводу механічної енергії 20 Вт/г з частотою 35 Гц за допомогою просторового коливання камери з кульками та одночасній дії радіочастотного випромінювання від індуктора при змінних параметрах ЕМП з частотою 40 МГц і ПМП постійних неодимових магнітів протягом 5 хв [9].

Магнітні характеристики препарату досліджували методом магнітометрії на вібраційному магнітометрі “Vibrating Magnetometer 7404 VSM” (“Lake Shore Cryotronics, Inc. ”, США) у магнітних полях з напруженістю до 13000 Е. Чутливість магнітометра становила 10^{-7} емо, що давало можливість виконувати виміри магнітного моменту на зразках масою до одиниць міліграм. Масу досліджуваних зразків визначали за допомогою електронних мікроваг АВ135-S/ФАСТ з автокомпенсацією (“METTLER TOLEDO”, Швейцарія). Чутливість ваг становила 10^{-5} г.

Для дослідження стабільних вільних радикалів аналізували спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), які реєстрували на модернізованому спектрометрі марки РЕ1307 (ЗЕПС АН) при температурі рідкого азоту (≈ 77 К) у циліндричному резонаторі з модою Н011 на частоті близько 9,15 ГГц. Потужність надвисокочастотного випромінювання становила 40 мВт. Використовували модуляцію магнітного поля частотою 100 кГц. Пробу розміщували у кварцовому дьюарі з внутрішнім діаметром 4,5 мм. Об’єм проби становив 0,5 мл.

Аналіз магнітних характеристик (рис. 1) та спектрів ЕПР (рис. 2) свідчить про те, що всі досліджені зразки НК були магнітом’якими феромагнетиками. Сумісний вплив ПМП та ЕМП при 2 Вт вихідної потужності підвищували величину коерцитивної сили в усіх проведених дослідях, крім варіанту, коли досліджували НК без впливу ПМП. При цьому кількість парамагнітних центрів у зразках також збільшувалася, за винятком експерименту при 18 мТл ПМП. Величина магнітного моменту насичення зменшувалася в усіх експериментах, за винятком варіанту при 8 мТл ПМП й 2 Вт вихідної потужності ЕМП та постійній механічній вібрації. В умовах останнього експерименту магнітний момент насичення, кількість парамагнітних центрів та ширина лінії ЕПР досягали максимальних величин (рис. 3). Посилення сигналів вищезазначених параметрів при 8 мТл ПМП та 2 Вт вихідної потужності ЕМП, як ми припускаємо, було обумовлено тим, що параметри ПМП, ЕМП та механічної вібрації впливали на спінову динаміку спін-корельованих пар та носили резонансний характер. Тому посилення сигналів зареєстрованих магнітних параметрів, імовірно, було обумовлено резонансним магнетомеханохімічним ефектом.

Отримані результати свідчать про те, що для магнітних властивостей ММХС НК притаманні нелінійні ефекти. Добре відомо, що навіть малі збурення можуть викликати великі наслідки в нелінійних системах. Це підтверджує раніше розроблені теоретичні моделі та експериментальні дослідження стосовно магнетодинамічної нелінійності [10]. Механізми цього процесу можуть базуватися на ефектах перенесення електронів між наночастинками магнетиту і ДР під впливом ПМП та ЕМП. Одним з можливих механізмів перенесення електронів є виникнення циркуляційних (вихрових) струмів та магнітних вихорів при сумісному опроміненні ПМП та ЕМП за рахунок нерівномірного намагнічування матеріалу НК [11]. Інший механізм перенесення електронів, так званий спінтронний механізм, пов’язаний з виникненням явищ гігантського та колосального магнеторезистивного ефектів [12].

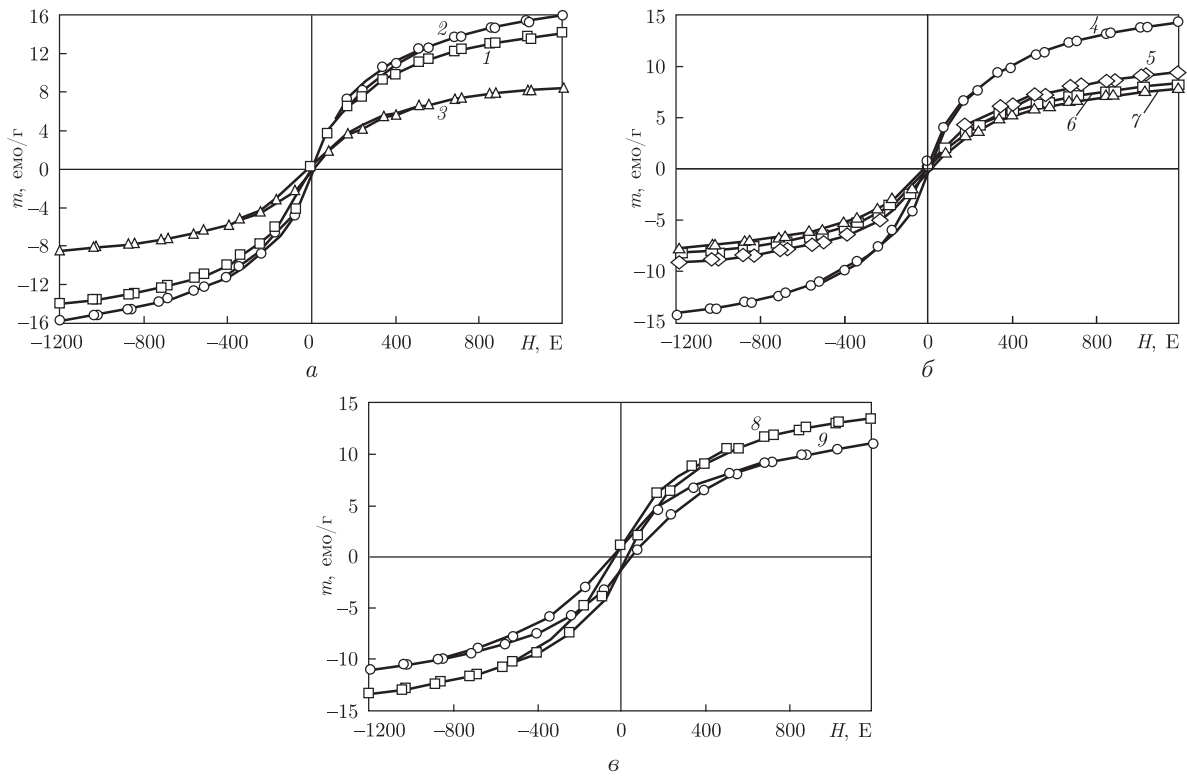


Рис. 1. Залежність питомого магнітного моменту m від напруженості магнітного поля H при кімнатній температурі.

W — вихідна потужність ЕМП; B — магнітна індукція ПМП; T — температура при ММХС.

a — $W = 2$ Вт; $T = 293$ К; $B = 0$ мТл (1); $B = 8$ мТл (2); $B = 5$ мТл (3);

$б$ — $B = 12$ мТл; $T = 293$ К; $W = 2$ Вт (4); $W = 50$ Вт (5); $W = 160$ Вт (6); $W = 270$ Вт (7);

$в$ — $W = 2$ Вт; $B = 30$ мТл; $T = 293$ К (8); $T \approx 77$ К (9)

У гетероструктурі Fe_3O_4 -ДР джерелом спін-поляризованих електронів є магнетит. У зовнішньому ПМП виникає зеєманівське розщеплення зони провідності з формуванням двох зеєманівських енергетичних підрівнів. При сумісній дії ПМП та ЕМП виникає інжекція спін-поляризованих електронів, що дає можливість реалізувати керовані переходи як на верхній, так і на нижній рівні в НК та створити інверсії їх заселення. В ряді експериментальних даних при ММХС змінювався g -фактор від 2,3 до 2,46, що свідчить про збільшення внеску в магнітний момент саме спінів неспарених електронів, що є непрямим свідченням збільшення кількості парамагнітних центрів (вільних радикалів).

Підвищення вихідної потужності змінного ЕМП від 50 до 160 Вт при ПМП 12 мТл знижувало магнітний момент насичення до мінімальної у всій серії дослідів величини — 7,8388 емо/г. Це пов'язано з ефектами, коли при ММХС одночасна дія механічного чинника, ПМП і ЕМП приводила до розмагнічування магнітних доменів. Але при цьому кількість парамагнітних центрів у досліджених зразках зростала до $2,02 \cdot 10^{19} \text{ мг}^{-1}$. Виходячи з того, що наночастинки Fe_3O_4 мають у своєму складі іони з неспареними електронами на внутрішній оболонці (3d оболонка іонів Fe у Fe_3O_4), які обумовлюють магнітні властивості магнетиту [13], можна припустити виникнення умов переходу електронів при ММХС між внутрішніми та частково заповненими зовнішніми орбіталями, що призводить до збільшення парамагнітних центрів у гетероструктурі Fe_3O_4 — ДР.

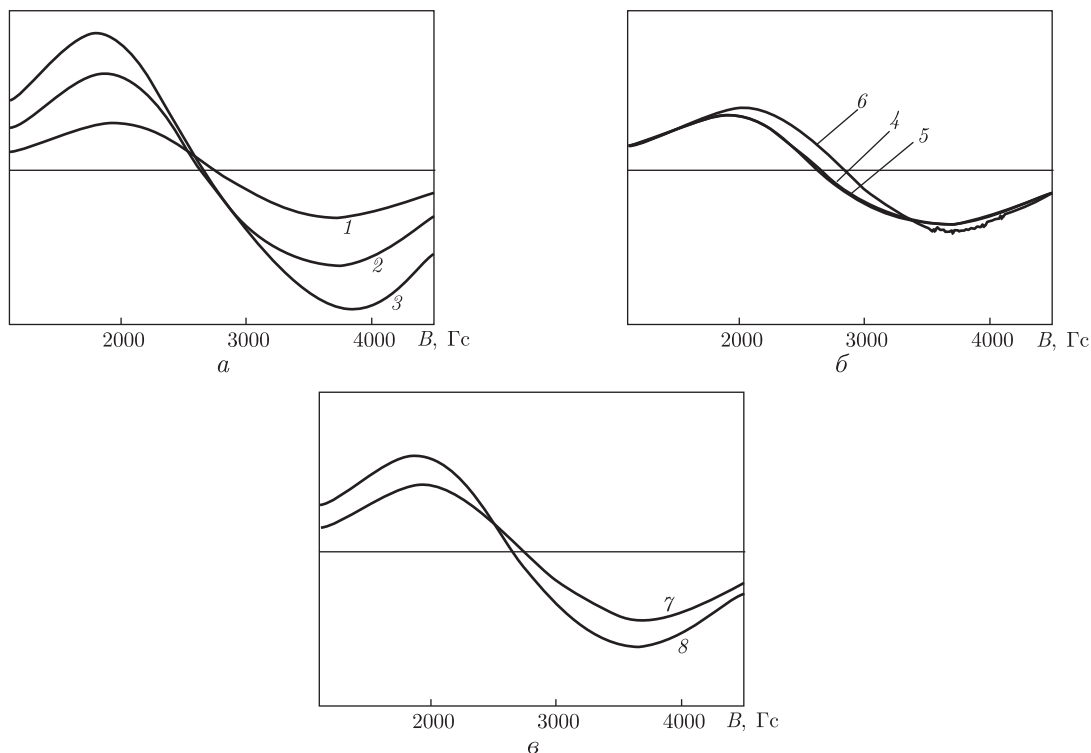


Рис. 2. Спектри ЕПР.

W — вихідна потужність ЕМП; B — магнітна індукція ПМП; T — температура при ММХС.

a — $W = 2$ Вт; $T = 293$ К; $B = 0$ мТл (1); $B = 8$ мТл (2); $B = 5$ мТл (3);

b — $B = 0$ мТл; $T = 293$ К; $W = 50$ Вт (6); $W = 160$ Вт (4); $W = 270$ Вт (5);

c — $W = 2$ Вт; $B = 30$ мТл; $T = 293$ К (7); $T \approx 77$ К (8)

В експериментах, коли проводили ММХС в умовах температури зрідженого азоту (≈ 77 К), знижувався магнітний момент насичення на 22% та зростала коерцитивна сила на 43% і кількість парамагнітних центрів на 28% в НК порівняно з експериментами, коли проводили синтез при подібних параметрах ПМП та ЕМП в умовах кімнатної температури. Отримані дані добре узгоджуються з відомими фактами залежності коерцитивної сили феромагнетиків від наслідків деформації їх структури при охолодженні [14].

Аналіз наведених на рис. 3 залежностей питомого магнітного моменту насичення, ширини спектра ЕПР та кількості парамагнітних центрів від величини індукції ПМП при 2 Вт вихідної потужності генератора ЕМП та постійній механічній вібрації вказує на те, що ці залежності не є лінійними і можуть бути наближені степеневими поліномами 6-го порядку. На графіках всіх залежностей маємо явно виражені максимуми магнітного моменту, концентрації парамагнітних центрів, ширини лінії ЕПР при індукції ПМП 8 мТл та вихідній потужності генератора ЕМП 2 Вт. Мінімуми ж не мають збігу. Так, на кривій магнітного моменту насичення мінімум (8,435 емо/г) спостерігається при 5 мТл індукції ПМП, мінімальна концентрація вільних радикалів ($1,17 \cdot 10^{19}$ мг $^{-1}$) та ширина спектра ЕПР — при 18 мТл ПМП.

На графіку залежності магнітного моменту насичення при збільшенні індукції ПМП від 8 до 30 мТл спостерігається добре виражений коливальний процес. Залежності магнітного моменту та концентрації парамагнітних центрів між собою не корелюють.

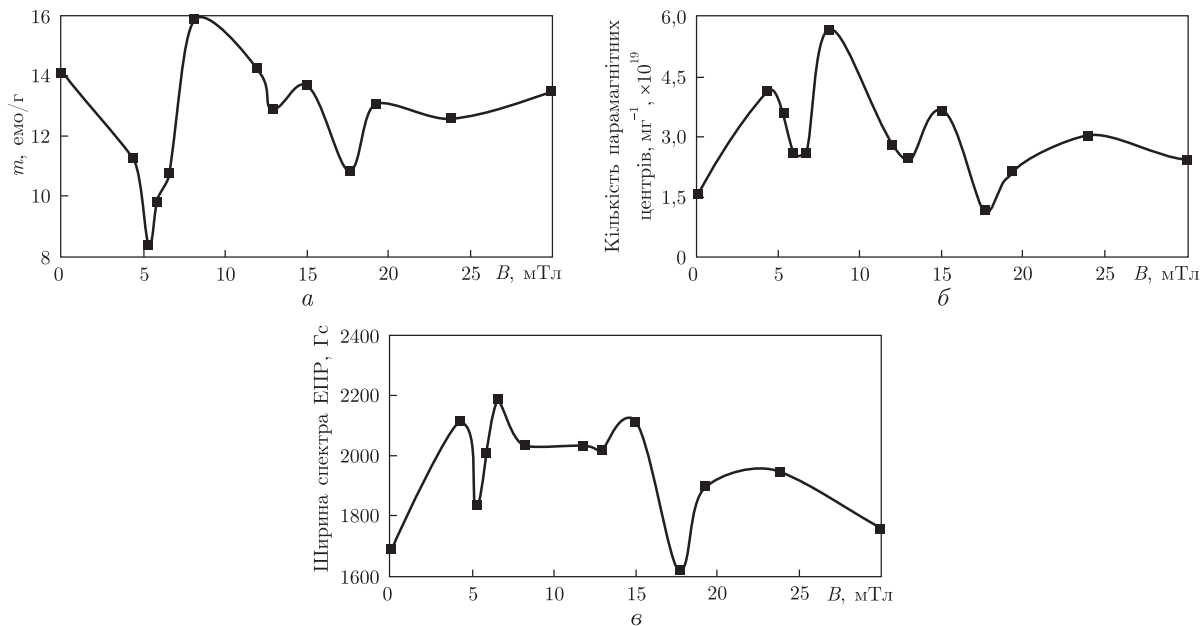


Рис. 3. Нелінійна динаміка змін, її апроксимація степеневими поліномами при 2 Вт вихідній потужності ЕМП.

R – коефіцієнт кореляції з експериментальними даними; B – індукція ПМП.

a – питомий магнітний момент насичення: $m = 227,5B^6 - 222,2B^5 + 6,1B^4 + 44B^3 - 8,1B^2 - 1,3B + 0,2$; $R = 0,76$;

b – кількість парамагнітних центрів: $C = -121,5B^6 - 0,12B^5 + 39,8B^4 - 11,7B^3 - 4,14B^2 - 1,48B + 0,1$; $R = 0,66$;

$в$ – ширина спектра ЕПР: $w = -340,7B^6 + 79B^5 + 105,4B^4 - 2,7B^3 - 10B^2 - 1,1B + 0,2$; $R = 0,76$

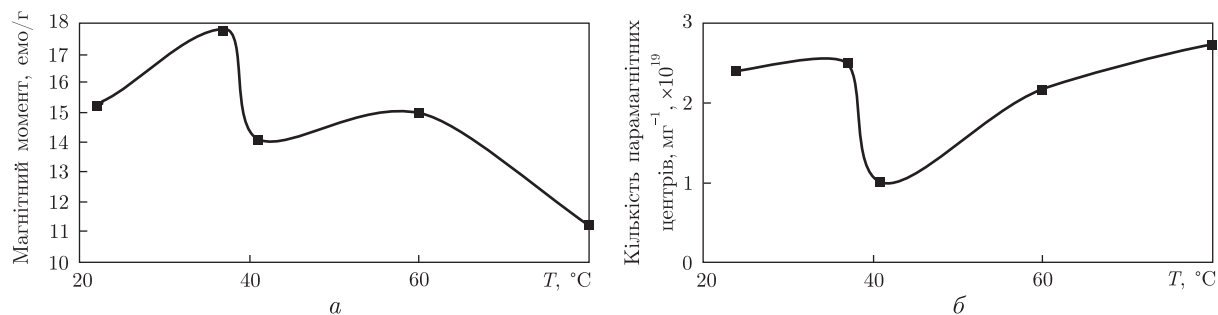


Рис. 4. Вплив температури на ММХС МК: a – магнітний момент; b – кількість парамагнітних центрів

У відомих технологіях протипухлинний ефект препаратів ініціюється внаслідок абляції (випарювання) пухлини при 50–60 °С або синергетичних ефектів при 42–46 °С [15], але лікування онкологічних хворих при таких значеннях температури має ряд проблемних питань. У нашій альтернативній технології магнітній нанотерапії синергетичний протипухлинний ефект хіміомагнітермії ініціюється за рахунок вільнорадикальних реакцій в умовах помірної гіпертермії 37–39 °С. Виходячи із закону Кюрі, ми дослідили вплив температури на магнітний момент та кількість парамагнітних центрів ММХС НК (рис. 4). Згідно з одержаними результатами, магнітний момент та кількість парамагнітних центрів при температурі 37 °С були більші, ніж при 41 °С. При наступному збільшенні температури до 80 °С магнітний

момент зменшувався, а кількість парамагнітних центрів, навпаки, збільшувалася. Все це свідчить про те, що магнітну нанотерапію краще проводити при фізіологічній помірній магнітотермії.

Отримані результати мають дві перспективні можливості практичного використання в онкології. Перша — це на основі отриманої нелінійної динаміки магнітних властивостей НК та поліномів для її апроксимації можливість наступної розробки комп'ютерних моделей й програм для встановлення параметрів ПМП та ЕМП з метою отримання необхідних магнітних властивостей протипухлинних препаратів при ММХС. Друга — це можливість дистанційного керування цитотоксичними та антиоксидантними властивостями введеного в злоякісну пухлину НК за допомогою генерації нелінійних впливів ПМП та ЕМП на основі теорії динамічного хаосу злоякісних процесів [3].

1. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства // Успехи химии. – 2005. – № 74(6). – С. 539–574.
2. Roca A. G., Costa R., Rebollo A. F. et al. Progress in preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2009. – **42**. – P. 1–11.
3. Орел В. Э., Щепотин И. Б., Смоленка И. И. и др. Радиочастотная гипертермия злокачественных новообразований, нанотехнологии и динамический хаос. – Тернополь: ТПМУ, Укрмедкнига, 2012. – 448 с.
4. Савченко Л. Л., Звездин А. К., Попков А. Ф., Звездин К. А. Магнитные конфигурации в области наноконтакта между ферромагнитными “берегами” // Физика твердого тела. – 2001. – **43**, вып. 8. – С. 1449–1454.
5. Britigan B. E., Serody J. S., Cohen M. S. The role of lactoferrin as an anti-inflammatory molecule // Adv. Exp. Med. Biol. – 1994. – **357**. – P. 143–156.
6. Gille L., Kleiter M., Willmann M., Nohl H. Paramagnetic species in the plasma of dogs with lymphoma prior to and after treatment with doxorubicin. An ESR study // Biochem. Pharmacol. – 2002. – **64**, No 12. – P. 1737–1744.
7. Косевич А. М., Иванов В. А., Ковалев А. С. Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны. – Киев: Наук. думка, 1983. – 192 с.
8. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине – первые шаги // Вісн. фармакології і фармації. – 2007. – № 12. – С. 5–13.
9. Орел В. Э., Шевченко А. Д., Мельник Ю. Г. и др. Физико-химические характеристики магниточувствительного наноконструкта, полученного с использованием механомагнетохимической технологии сухого синтеза // Металлофизика и новейшие технологии. – 2010. – **32**, № 9. – С. 1157–1167.
10. Борисов А. Б., Киселев В. В. Нелинейные волны, солитоны и локализованные структуры в магнетиках. – Екатеринбург: Ин-т физики металлов, 2011. – 416 с.
11. Stoll R. L. The analysis of eddy currents. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1974. – 148 p.
12. Fert A. The origin, development and future of spintronics // Phys. Usp. – 2008. – **178**, No 12. – P. 1336–1348.
13. Symons M., Gutteridge J. Free Radicals and Iron: Chemistry, Biology, and Medicine. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1998. – 242 p.
14. Livingston J. D. A review of coercivity mechanisms // J. Appl. Phys. – 1981. – **52**, No 3. – P. 2541–2545.
15. Maier-Hauff K., Ulrich F., Nestler D. et al. Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme // J. Neurooncol. – 2010. – **103**, No 2. – P. 317–324.

Національний інститут раку, Київ
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України, Київ
Інститут експериментальної патології,
онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 12.04.2013

В. Э. Орел, А. Д. Шевченко, А. Ю. Рыхальский, А. П. Бурлака,
С. Н. Лукин, И. Б. Щепотин

Нелинейные магнитные свойства магнетомеханохимически синтезированного наноконплекса из магнетита и противоопухолевого антибиотика доксорубицина

Проведено исследование влияния постоянного магнитного поля (ПМП) и электромагнитного поля (ЭМП) при магнетомеханохимическом синтезе наноконплекса из наночастиц Fe_3O_4 и противоопухолевого антибиотика доксорубицина с помощью метода магнитометрии и спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Показано, что в условиях проведенных исследований величина коэрцитивной силы повышается, а количество парамагнитных центров, величина магнитного момента и ширина линий ЭПР имеют нелинейный характер изменений. В условиях эксперимента 8 мТл ПМП и 2 Вт выходной мощности ЭМП магнитный момент насыщения, количество парамагнитных центров и ширина линии ЭПР достигают максимальных величин. Результаты исследования перспективны для практического применения при магнитной нанотерапии рака.

V. E. Orel, A. D. Shevchenko, A. Yu. Ryhalskyu, A. P. Burlaka, S. N. Lukin,
I. B. Schepotin

Nonlinear magnetic properties of a magneto-mechano-chemically synthesized nanocomplex including magnetite and antitumor antibiotic doxorubicin

The influence of a constant magnetic field (CMF) and an electromagnetic field (EMF) during the magneto-mechano-chemical synthesis of a nanocomplex (NC) including Fe_3O_4 nanoparticles and antitumor antibiotic doxorubicin is studied by the methods of magnetometry and electron paramagnetic resonance (EPR). The coercivity increased in all experiments. The number of paramagnetic centers, magnetic moment, and EPR line width change nonlinearly. In the experiment with a 8-mT CMF and an output EMF power of 2 W, the saturation magnetic moment, the number of paramagnetic centers, and EPR line width reached maximum values. Results of the study are promising for the practical application to the magnetic nanotherapy of cancer.



УДК 539.16:551.46:551.464.3.(262.5)

**С. Б. Гулин, Н. Ю. Мирзоева, академик НАН Украины В. Н. Егоров,
И. Г. Сидоров, В. Ю. Проскурнин, Л. В. Гулина**

Вторичное загрязнение Черного моря техногенными радионуклидами после аварии на Чернобыльской АЭС

На основе данных радиоэкологического мониторинга и ядерно-геохронологической реконструкции прослежена динамика радиоактивного загрязнения Черного моря за период 1986–2013 гг. с учетом вклада вторичных источников чернобыльских радионуклидов, к которым относится их поступление из водосборных бассейнов и ремобилизация из донных отложений. Установлено, что совокупность этих процессов, а также вариабельность речного стока, значительно усилившегося в 1995–1999 гг., могли стать основными причинами отмеченного в конце 1990 – начале 2000-х гг. увеличения содержания ^{90}Sr и ^{137}Cs в воде, донных осадках и гидробионтах Черного моря. Полученные данные позволили существенно уточнить прогноз периода времени, когда радиоактивное загрязнение Черного моря достигнет доаварийного уровня.

Черное море является одним из самых загрязненных техногенными радионуклидами бассейнов Мирового океана [1–3]. Оно занимает второе место после Ирландского моря по содержанию ^{90}Sr и третье — по загрязнению ^{137}Cs , уступая только Ирландскому и Балтийскому морям [2–4]. Основными источниками поступления антропогенных радионуклидов в Черное море были атмосферные выпадения после испытаний ядерного оружия в 1950–60-е гг., а также в результате аварии на Чернобыльской АЭС (ЧАЭС). Вместе с тем Черное море обладает обширными водосборными территориями, суммарная площадь которых более чем в 5 раз превышает площадь поверхности моря, поэтому поступление речных вод стало важнейшим фактором вторичного радиоактивного загрязнения черноморского бассейна в 1960–80-е гг. и после аварии на ЧАЭС [4, 5–7].

Установлено, например, что суммарное количество ^{90}Sr , поступившее в Черное море с речным стоком в 1986–1994 гг., практически сравнялось с его атмосферными выпадениями после аварии на ЧАЭС [1, 2, 6]. Роль вторичного радиоактивного загрязнения Черного моря после 2000 г. практически не оценивалась [2, 7], хотя результаты предшествующих исследований давали основание предполагать, что речной сток техногенных радионуклидов в черноморский бассейн достигнет доаварийного уровня только к 2020–2025 гг. [2]. В связи с этим, целью данной работы была оценка динамики радиоактивного загрязнения Черно-

© С. Б. Гулин, Н. Ю. Мирзоева, В. Н. Егоров, И. Г. Сидоров, В. Ю. Проскурнин, Л. В. Гулина, 2013

го моря за последние десятилетия с учетом вклада вторичных источников поступления чернобыльских радионуклидов.

Исследования были выполнены на основе данных радиоэкологического мониторинга Черного моря, который проводился в Отделе радиационной и химической биологии Института биологии южных морей НАН Украины (ОРХБ ИнБЮМ НАН Украины, Севастополь) в течение всего периода после аварии на ЧАЭС [1, 2]. Кроме того, была применена методология ядерно-геохронологической реконструкции поступления радионуклидов в донные осадки Черного моря за более длительный период, разработанная в ОРХБ ИнБЮМ НАН Украины [8, 9].

Результаты определения концентрации ^{90}Sr и ^{137}Cs в поверхностном слое воды Черного моря, полученные сотрудниками ОРХБ ИнБЮМ НАН Украины в 2011–2013 гг, демонстрирует табл. 1. Из данных таблицы следует, что уровни содержания радионуклидов в Черном море все еще относительно высоки и в ряде случаев превышают значения, зарегистрированные в дочернобыльский период, когда они составляли в среднем около $16 \text{ Бк} \cdot \text{м}^{-3}$ для ^{137}Cs и $22 \text{ Бк} \cdot \text{м}^{-3}$ для ^{90}Sr [10]. При этом наибольшая концентрация ^{90}Sr была отмечена нами в 2011 г. вблизи Днепро-Бугского лимана, что свидетельствует о продолжающемся поступлении этого радионуклида в Черное море со стоком р. Днепр. Вместе с тем неожиданно высокое содержание ^{90}Sr и ^{137}Cs было обнаружено также вблизи Керченского пролива. Это не могло быть связано с поступлением чернобыльских радионуклидов из Азовского моря, поскольку, по данным статьи [11], их содержание в азовской воде снизилось к 2000 г. до $(9,6 \pm 3,8) \text{ Бк} \cdot \text{м}^{-3}$ для ^{90}Sr и $(2,5 \pm 2,4) \text{ Бк} \cdot \text{м}^{-3}$ для ^{137}Cs , т. е. уже тогда оно было значительно меньше, чем средние значения, обнаруженные нами в Черном море в 2011 г. ($(15 \pm 8) \text{ Бк} \cdot \text{м}^{-3}$ и $(23 \pm 18) \text{ Бк} \cdot \text{м}^{-3}$ соответственно, см. табл. 1).

Таблица 1. Расположение станций отбора проб и содержание радионуклидов в поверхностной воде Черного моря и Северо-Крымского канала в 2011–2013 гг.

№ п/п	С. ш.	В. д.	Глубина, м	^{137}Cs , Бк·м ⁻³	±1σ	^{90}Sr , Бк·м ⁻³	±1σ	Расположение в Черном море
1	46°26,8'	31°23,1'	14	14,9	1,1	32,1	2,2	Р-н Днепро-Бугского лимана
2	46°02,9'	31°32,1'	20	—	—	14,2	1,4	СЗ шельф
3	45°37,2'	31°38,1'	45	15,2	0,5	7,6	1,4	СЗ шельф
4	44°40,7'	31°51,7'	698	—	—	11,0	1,4	СЗ материковый склон
5	43°20,0'	32°09,7'	2040	16,8	1,0	10,8	1,3	Западный глубоководный бассейн
6	45°46,6'	32°14,4'	31	—	—	6,7	1,3	Каркинитский залив
7	45°55,4'	33°16,2'	11	—	—	13,1	1,7	Каркинитский залив
8	45°09,2'	33°06,9'	45	—	—	9,8	1,3	Траверз Евпатории
9	44°26,5'	34°13,8'	87	—	—	22,1	1,7	Траверз Ялты
10	44°57,0'	36°26,0'	36	56,1	1,1	23,1	1,9	Прикерченский р-н
11	44°36,9'	33°30,2'	Прибрежная зона	12,8	0,2	13,0	1,2	Внешний рейд Севастополя — июнь, 2011
12	44°36,9'	33°30,2'	Прибрежная зона	17,1	0,9	13,4	2,5	Внешний рейд Севастополя — март–апрель, 2012
13	44°36,9'	33°30,2'	Прибрежная зона	16,5	0,8	9,8	1,4	Внешний рейд Севастополя — январь, 2013
14	46°07,1'	33°41,4'	Прибрежная зона	—	—	54,9	2,7	СКК (р-н Армянска) — июль, 2012

Примечание. Отбор проб на станциях, указанных под № 1–10, выполнен в августе 2011 г.; станции, указанные под № 1–6, расположены вдоль широтного разреза в северо-западной части Черного моря, обозначенного на рис. 1.

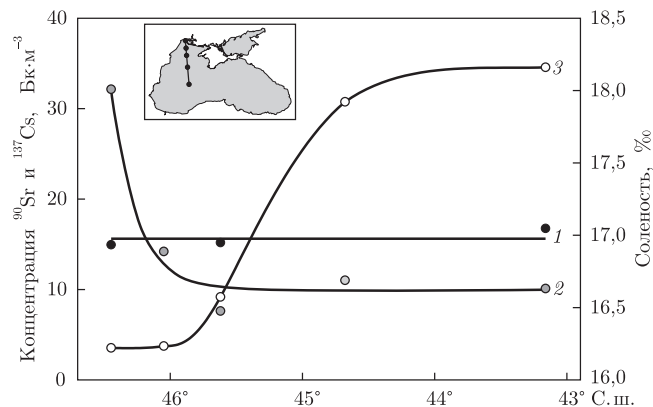


Рис. 1. Изменение концентрации ^{137}Cs (1) и ^{90}Sr (2) в поверхностной воде и ее соленость (3) вдоль широтного разреза от Днепро-Бугского лимана до западного глубоководного бассейна Черного моря в августе 2011 г.

На врезке схематично показано расположение станций на данном разрезе

Таким образом, можно предположить, что повышенное содержание ^{137}Cs и ^{90}Sr в прикерченском районе обусловлено поступлением в него днепровской воды по восточной ветке Северо-Крымского канала (СКК), который берет свое начало в Каховском водохранилище [12], отличающемся достаточно высокой степенью радиоактивного загрязнения после аварии на ЧАЭС [4, 5, 13]. Действительно, наши измерения показали, что концентрация ^{90}Sr в днепровской воде, отобранной в июле 2012 г. из СКК, составила около $55 \text{ Бк}\cdot\text{м}^{-3}$, т. е. была в 3,7 раза выше, чем средние значения для Черного моря в 2011–2013 гг. (см. табл. 1).

О продолжающемся влиянии речного стока на загрязнение Черного моря чернбыльскими радионуклидами свидетельствуют также результаты, полученные нами в августе 2011 г. вдоль широтного разреза от Днепро-Бугского лимана до западного глубоководного бассейна (рис. 1). Согласно данным, приведенным на графике, видно, что концентрация ^{90}Sr была наибольшей в приустьевой зоне и затем постепенно снижалась по мере удаления от берега. По иному вел себя ^{137}Cs , концентрация которого в поверхностной воде была практически одинаковой на всех станциях разреза, представленного на рис. 1. Это отражает различную геохимическую подвижность ^{90}Sr и ^{137}Cs в водосборных бассейнах.

Известно, что стронций находится в пресной и морской воде преимущественно в растворенном состоянии из-за относительно высокой концентрации в обеих средах его химического аналога — кальция, снижающего сорбцию ^{90}Sr почвами и взвешенным веществом [4, 5, 8, 9]. Для цезия растворенная форма преобладает только в морской воде, где сравнительно много его химического аналога — калия, которого, напротив, значительно меньше в пресноводной среде. Поэтому в речных бассейнах, в отличие от морских, ^{137}Cs активно сорбируется почвами, донными отложениями и взвесью, что существенно замедляет его миграцию [4, 5]. Установлено, что в отличие от ^{90}Sr , поступление которого в Черное море с водами рек Днестра и Дуная практически сравнялось с его атмосферными выпадениями после аварии на ЧАЭС, доля ^{137}Cs , поступившего с речным стоком, составила в 1994 г. всего 1–1,5% его общего содержания в Черном море [2]. В нашем случае, такое отличие геохимического поведения ^{90}Sr и ^{137}Cs проявилось в различном соотношении содержания этих радионуклидов вдоль широтного разреза. Вблизи Днепро-Бугского лимана это отношение было равно примерно 2, затем оно быстро уменьшалось по мере удаления в открытое море, составив всего 0,6 в центре западного глубоководного бассейна (см. данные в табл. 1 и на рис. 1).

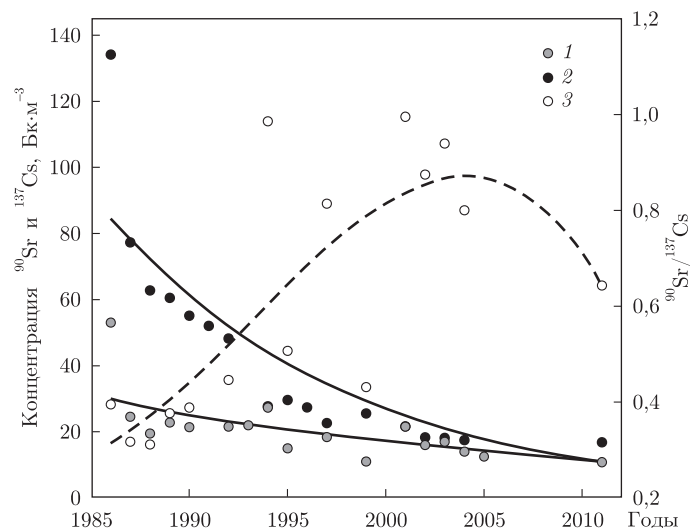


Рис. 2. Динамика концентраций ^{90}Sr (1) и ^{137}Cs (2) и их соотношение (3) в поверхностной воде западного глубоководного бассейна Черного моря после аварии на ЧАЭС

Столь значительные различия в динамике содержания ^{90}Sr и ^{137}Cs в черноморской воде проявились не только в пространственном, но и во временном отношении. На рис. 2 показана многолетняя изменчивость концентрации этих радионуклидов в поверхностном слое воды западного глубоководного бассейна Черного моря, откуда видно, что содержание ^{137}Cs снижалось достаточно монотонно с периодом полууменьшения всего около 7 лет. Это отражает значительный вклад процессов самоочистки морской среды, поскольку период полураспада ^{137}Cs намного больше — 30,17 года [2, 7]. Концентрация ^{90}Sr , напротив, практически не снижалась с конца 1980-х гг. (см. рис. 2), несмотря на то что период его полураспада меньше, чем у ^{137}Cs , и составляет 28,8 года. Соотношение активности $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ в данном случае изменялось от 0,3–0,4 в 1986–1987 гг. до 1,0 в конце 1990 — начале 2000-х гг. (см. рис. 2). Отмеченный в этот период максимум величины отношения концентрации ^{90}Sr и ^{137}Cs совпадает со значительным (почти в 4 раза) увеличением поступления ^{90}Sr в Черное море с водами рек Днепра и Дуная, произошедшего в результате усиления стока этих рек в 1995–1999 гг. [2, 6]. Это отразилось и на содержании ^{90}Sr и ^{137}Cs в донных отложениях приустьевой зоны Днепро-Бугского лимана, в которых была выполнена геохронологическая реконструкция радиоактивного загрязнения с использованием методики, описанной, например, в работах [8, 9, 14].

Отметим, что на профиле вертикального распределения ^{90}Sr в указанных осадках существует два основных максимума — один на глубине, соответствующей 1986 г., т. е. периоду аварии на ЧАЭС, а второй — в поверхностном слое (рис. 3). По всей видимости, первый пик отражает поступление из р. Днепр и оседание в приустьевой зоне более подвижных форм ^{90}Sr , например, в составе речной взвеси, а второй — замедленную миграцию этого радионуклида вместе с частицами почв, подвергшихся эрозии, а также остатков сухопутных и речных организмов, накопивших ^{90}Sr . Очевидно, что этот механизм поступления ^{90}Sr из бассейна Днепра в Черное море с так называемым твердым стоком [8, 9, 15] является вторичным по сравнению с его поступлением в растворенном виде, тогда как для ^{137}Cs , из-за его меньшей геохимической подвижности в пресной воде, данный способ переноса в водосборных бассейнах может быть основным [9, 15]. Действительно, на про-

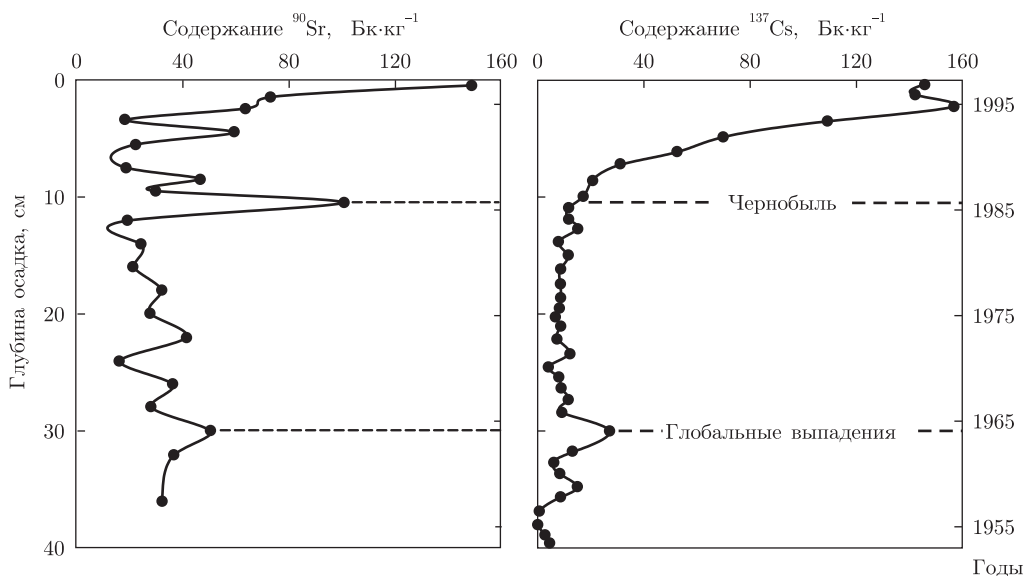


Рис. 3. Вертикальное распределение ^{90}Sr и ^{137}Cs в черноморских донных отложениях, отобранных в приустьевой зоне Днепро-Бугского лимана в 1997 г.

филе вертикального распределения ^{137}Cs в донных отложениях приустьевой зоны Днепро-Бугского лимана отсутствует максимум, приуроченный к 1986 г., а основное количество ^{137}Cs находится в самом верхнем слое осадков (см. рис. 3). Это показывает, что даже в 1997 г. (когда были отобраны донные отложения [8]), т.е. через 11 лет после чернобыльской аварии, содержание в них ^{137}Cs еще не достигло максимума. По всей видимости, столь значительное запаздывание поступления этого радионуклида из р. Днепр характеризует буферную емкость его водосборного бассейна, т.е. способность удерживать загрязняющие вещества, проявляющие высокую сорбционную активность в пресноводной среде [8, 9].

В целом рассмотренные данные о вертикальном распределении чернобыльских радионуклидов в донных отложениях прибрежной зоны Черного моря свидетельствуют о значительном вторичном поступлении ^{90}Sr и ^{137}Cs в Черное море с твердым речным стоком, которое достигло максимума в конце 1990-х гг. Интересно, что такой же эффект был обнаружен и в дочернобыльский период, когда основным источником радиоактивного загрязнения являлось выпадение радионуклидов после испытаний ядерного оружия в атмосфере. Так, анализ радиоэкологической базы данных ОРХБ ИнБЮМ НАН Украины [1, 2] показал, что в тот период наибольшее содержание ^{90}Sr в черноморской воде было отмечено в начале 1960-х гг., когда ядерные испытания достигли своего максимума. Затем оно снизилось примерно вдвое, однако во второй половине 1970-х гг., т.е. через 12 лет после максимальных выпадений, вновь возросло. Не исключено, что причиной этого, также как в постчернобыльский период, было замедленное поступление радионуклидов из водосборных бассейнов в составе твердого речного стока со сходным периодом запаздывания.

Отметим, что процесс вторичного радиоактивного загрязнения должен был отразиться и на содержании чернобыльских радионуклидов в других компонентах экосистемы Черного моря, в том числе в гидробионтах. Результаты нашего многолетнего радиоэкологического

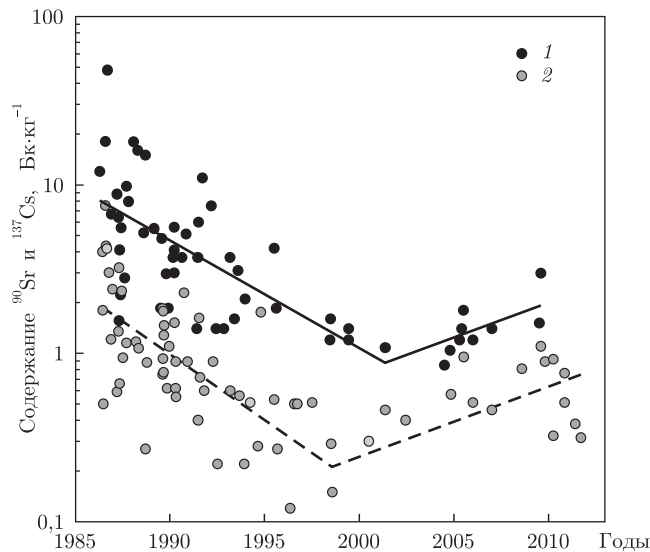


Рис. 4. Изменение содержания ^{137}Cs (1) и ^{90}Sr (2) в черноморской бурой водоросли *Cystoseira sp.* после аварии на ЧАЭС

мониторинга подтвердили это предположение и показали, что содержание ^{90}Sr и ^{137}Cs в бурой водоросли *Cystoseira sp.* после 1986 г. монотонно снижалось, но с конца 1990 — начала 2000-х гг. оно, наоборот, начало вновь возрастать (рис. 4). Для ^{90}Sr это можно объяснить, например, упомянутым выше четырехкратным увеличением поступления данного радионуклида из р. Днепр в конце 1990-х гг. за счет возросшего притока днепровских вод. При этом поступление ^{137}Cs из р. Днепр также возросло, хотя и в меньшей степени — не более чем в 1,5 раза по сравнению с предшествующими годами [2, 4–6]. Не исключено также, что дополнительным источником загрязнения черноморских гидробионтов ^{137}Cs могла стать его ремобилизация из донных отложений, расположенных в приустьевых зонах рек Дуная и Днепра, в которых суммарное содержание ^{137}Cs , выраженное в $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2}$, на 1–2 порядка величин выше, чем в удаленных от берега акваториях Черного моря [2, 8].

Существенный вклад указанных процессов во вторичное радиоактивное загрязнение морской среды был обнаружен, например, в акватории Ирландского моря, прилегающей к району британского предприятия по переработке облученного ядерного топлива Селлафилд, на котором в 1950–80-е гг. произошли значительные выбросы радионуклидов [15]. В этих исследованиях было показано, что около 80% содержания ^{137}Cs в Ирландском море обусловлено его вторичным поступлением из донных осадков. В Черном море значительная геохимическая подвижность ^{137}Cs была также обнаружена нами в донных отложениях, прилегающих к устьевой зоне р. Чорох [9].

Таким образом, совокупность процессов замедленного поступления чернобыльских радионуклидов с твердым речным стоком, значительно усилившимся в период с 1995 по 1999 гг., а также возможность их ремобилизации из донных отложений в приустьевых зонах могли стать основными причинами вторичного радиоактивного загрязнения воды, донных осадков и гидробионтов Черного моря в конце 1990 — начале 2000-х гг. Это оказало существенное влияние на динамику содержания чернобыльских радионуклидов в Черном море и должно учитываться при оценке периода времени, когда оно достигнет доаварийного уровня. Например, в начале 1990-х гг. на основании имевшихся тогда результатов монито-

ринга было определено, что концентрация ^{90}Sr в черноморской воде в районе Днепро-Бугского лимана снизится до величин, зарегистрированных до аварии на ЧАЭС, к 2017 г. [2, 6]. Однако если учесть рассмотренную выше динамику вторичного радиоактивного загрязнения Черного моря, то можно определить, что это наступит существенно позже — примерно к 2025 г.

1. *Поликарпов Г. Г., Егоров В. М., Гулин С. Б. та ін.* Радіоекологічний відгук Чорного моря на Чорнобильську катастрофу // Вісн. НАН України. – 2008. – № 4. – С. 29–43.
2. *Egorov V. N., Gulin S. B., Polikarpov G. G., Osvath I.* Black Sea // Radionuclides in the Environment / Ed. D. A. Atwood. – Chichester (UK): Wiley, 2010. – P. 430–452.
3. *IAEA.* Worldwide marine radioactivity studies (WOMARS). Radionuclide levels in oceans and seas // IAEA-TECDOC – 1429. Vienna: IAEA, 2005. – 215 p.
4. *Polikarpov G. G., Kulebakina L. G., Timoshchuk V. I., Stokozov N. A.* ^{90}Sr and ^{137}Cs in surface waters of the Dnepr River, the Black Sea and the Aegean Sea in 1987. – and 1988. – // J. Environmental Radioactivity. – 1991. – No 13. – P. 25–28.
5. *Polikarpov G. G., Livingston H. D., Kulebakina L. G. et al.* Inflow of Chernobyl ^{90}Sr to the Black Sea from the Dnepr River // Estuarine, Coastal and Shelf Sci. – 1992. – No 34. – P. 315–320.
6. *Egorov V. N., Poviniec P. P., Polikarpov G. G. et al.* ^{90}Sr and ^{137}Cs in the Black Sea after the Chernobyl NPP accident: inventories, balance and tracer applications // J. Environmental Radioactivity. – 1999. – No 43. – P. 137–155.
7. *Gulin S. B., Egorov V. N., Polikarpov G. G., Stokozov N. A., Mirzoyeva N. Yu., Tereschenko N. N., Osvath I.* General trends in radioactive contamination of the marine environment from the Black Sea to Antarctic Ocean // 25 Years after the Chernobyl accident / Ed. E. B. Burlakova, V. I. Naydich. – New York: Nova Sci. Publ., 2012. – P. 281–299.
8. *Gulin S. B., Polikarpov G. G., Egorov V. N. et al.* Radioactive contamination of the north-western Black Sea sediments // Estuarine, Coastal and Shelf Sci. – 2002. – No 54. – P. 541–549.
9. *Gulin S. B., Polikarpov G. G., Martin J.-M.* Geochronological reconstruction of ^{137}Cs transport from the Coruh river to the SE Black Sea: comparative assessment of radionuclide retention in the mountainous catchment area // Continental Shelf Research. – 2003. – No 23. – P. 1811–1819.
10. *Никитин А. И., Мединец В. И., Чумичев В. Б. и др.* Радиоактивное загрязнение Черного моря вследствие аварии на ЧАЭС по состоянию на октябрь 1986 г. // Атом. энергия. – 1988. – **65**, вып. 2. – С. 134–137.
11. *Матишов Г. Г., Буфетова М. В.* ^{90}Sr и ^{137}Cs в Азовском море после аварии на Чернобыльской АЭС // Докл. РАН. – 2002. – **383**. – С. 1–3.
12. *Природа Украинской ССР. Моря и внутренние воды* // В. Н. Грезе, Г. Г. Поликарпов, В. Д. Романенко и др. – Киев: Наук. думка, 1987. – 224 с.
13. *Кузьменко М. И., Гудков Д. И., Киреев С. И. та ін.* Техногенні радіонукліди у прісноводних екосистемах. – Київ: Наук. думка, 2010. – 261 с.
14. *Мирзоева Н. Ю., Егоров В. Н., Поликарпов Г. Г.* Содержание ^{90}Sr в донных отложениях Черного моря после аварии на Чернобыльской АЭС и его использование в качестве радиотрассера для оценки скорости осадконакопления // Системы контроля окружающей среды: средства и мониторинг. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2005. – С. 276–282.
15. *Poole A. J., Denoon D. C., Woodhead D. S.* The distribution and inventory of ^{137}Cs in sub-tidal sediments of the Irish Sea // Radioprotection Colloquies. – 1997. – **32**. – P. 263–270.

*Институт биологии южных морей
им. А. О. Ковалевского НАН Украины,
Севастополь*

Поступило в редакцию 22.03.2013

С. Б. Гулін, Н. Ю. Мірзоєва, академік НАН України В. М. Єгоров,
І. Г. Сідоров, В. Ю. Проскурнін, Л. В. Гуліна

Вторинне забруднення Чорного моря техногенними радіонуклідами після аварії на Чорнобильській АЕС

На підставі даних радіоекологічного моніторингу та ядерно-геохронологічної реконструкції простежено динаміку радіоактивного забруднення Чорного моря за період 1986–2013 рр. з урахуванням внеску вторинних джерел чорнобильських радіонуклідів, до яких відноситься їх надходження з водозбірних басейнів і ремобілізація з донних відкладень. Встановлено, що сукупність цих процесів, а також варіабельність річкового стоку, який значно посилюється в 1995–1999 рр., могли стати основними причинами відзначеного наприкінці 1990 – початку 2000-х рр. збільшення вмісту ^{90}Sr і ^{137}Cs у воді, донних відкладеннях і гідробіоті Чорного моря. Отримані дані дозволили істотно уточнити прогноз періоду часу, коли радіоактивне забруднення Чорного моря досягне доаварійного рівня.

S. B. Gulin, N. Yu. Mirzoeva, Academician of the NAS of Ukraine V. N. Egorov,
I. G. Sidorov, V. Yu. Proskurnin, L. V. Gulina

Secondary pollution of the Black Sea with man-made radionuclides after the Chernobyl accident

Based upon the data from the radioecological monitoring and the nuclear-geochronological reconstruction, the dynamics of radioactive pollution of the Black Sea has been traced for the period 1986–2013 taking the contributions of secondary sources of Chernobyl radionuclides into account, including their input from the catchment basins and remobilization from seabed sediments. It is found that the combination of these processes and the variability of river discharge, which became stronger in 1995–1999, may be the main reasons for the increase of the ^{90}Sr and ^{137}Cs concentrations in the Black Sea water, sediments, and biota observed in the late 1990s – early 2000s. The obtained data have allowed improving the prediction of a period, when the radioactive contamination of the Black Sea will reach the pre-accident level.

Інформація для авторів журналу «Доповіді Національної академії наук України»

Редакція журналу приймає для публікації повідомлення, що мають *мотивоване представлення* дійсного члена або члена-кореспондента НАН України з відповідної спеціальності. До статті додається супровідний лист організації, в якій виконано дослідження.

Журнал друкує не більше *трьох повідомлень одного автора* на рік. Повідомлення дійсних членів та членів-кореспондентів НАН України друкуються без обмежень.

У разі додаткового рецензування та переробки статті датою надходження вважається дата одержання редакцією її остаточного тексту. Прохання редакції про переробку не означає, що стаття прийнята до друку; після переробки вона знову розглядається редколегією. При відмові в публікації роботи редколегія залишає за собою право не повертати автору один екземпляр статті.

Повідомлення публікуються українською *або* російською мовою. Автор зазначає рубрику, в якій має публікуватися повідомлення, індекс за Універсальною десятиковою класифікацією; в кінці повідомлення наводить повну назву організації, де виконане дослідження, свою поштову і *електронну* адресу та номер телефону. Кожний примірник повідомлення має бути підписаний автором.

Обсяг повідомлення не повинен перевищувати *шести сторінок журналу* (включаючи список літератури — до 15 поз., таблиці, рисунки — до 4).

Фізичні величини наводяться в одиницях СІ. Наукова термінологія повинна відповідати «Російсько-українському словнику наукової термінології» (Київ: Наук. думка. — Т. 1–3. — 1994, 1996, 1998).

Резюме українською, російською та англійською мовами *подаються на окремій сторінці* (обов'язково вказати написання прізвищ та назву статті трьома мовами).

Рукопис та рисунки (*на окремій сторінці*) слід надсилати у *двох* екземплярах. Текст має бути підготовлений методом комп'ютерного набору та роздрукований на білому папері через 1,5 інтервала на одній стороні аркуша, розмір шрифту 14 пт.

Електронну версію статті автор надсилає на вимогу редакції безпосередньо при підготовці відповідного номеру журналу до друку (термін узгоджується в редакції). Файл статті подається у форматі **ІАТ_ЕX2_ε** та з результатом трансляції у dvi- чи pdf-файл. **Текст у файлі повинен точно відповідати надрукованому тексту.** Рисунки потрібно записувати окремими файлами у вихідному форматі та у форматі .eps. Для імен файлів використовувати зрозумілі короткі назви, набрані *латинськими* літерами (для статті — прізвище першого автора, для рисунків — rys1, rys2 і т.д.). Статті, що не містять математичних формул, можна подавати в форматі **Word**.

Список літератури складається в порядку посилання в тексті; оформлення літературних джерел повинно відповідати вимогам журналу (див. списки літератури в останніх номерах журналу).

Коректура статей авторам не надсилається.

Адреса редакції: Україна, 01601, Київ, вул. Терещенківська, 3, тел. (044) 235-12-16

Автор може передплатити номер журналу, в якому надруковано його статтю, у відділенні зв'язку «Укрпошти» (індекс 74137), а також у агенції «Укрінформнаука» (e-mail: innovation@nas.gov.ua; тел./факс: +38(044)239-64-57).