



ОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

12 • 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>Дашкова О. Ю.</i> О линейных группах с ограничениями на систему всех собственных подгрупп | 7 |
| <i>Дегтярев С. П.</i> О гладком решении квазилинейного эллипτικο-параболического уравнения | 11 |
| <i>Коротков А. С., Тимошкевич Л. М.</i> Аналог теоремы Сміта для злічених графів Кокстера | 19 |
| <i>Олійник Б. В.</i> Группы ізометрій розширеного простору Хеммінга та нескінченновимірною гіперкуба | 25 |
| <i>Рибалкіна Т. В.</i> Топологічна еквівалентність орієнтованих циклів лінійних відображень | 30 |

Інформатика та кібернетика

| | |
|--|----|
| <i>Гриценко В. И., Файнзильберг Л. С.</i> Компьютерная диагностика по сигналам сложной формы в условиях внутренних и внешних возмущений | 36 |
| <i>Дейнека В. С., Петрик М. Р.</i> Функціональна ідентифікація градієнтними методами та інтегральними перетвореннями параметрів задач дифузії в неоднорідних наномультікомпози́тах | 45 |
| <i>Стоян Ю. Г., Семкин В. В., Чугай А. М.</i> Построение начальных точек и поиск локальных экстремумов задачи компоновки 3D объектов в цилиндрической области | 52 |

Механіка

| | |
|---|----|
| <i>Поляков В. Л.</i> Теоретический анализ плоскорадиального фильтрования суспензии | 59 |
| <i>Селіванов М. Ф.</i> Поширення тріщини у в'язкопружному тілі внаслідок прикладання навантаження до її берегів | 67 |
| <i>Семенюк М. П., Жукова Н. Б., Іванова Н. І.</i> Про моделювання недосконалого контакту фаз при розрахунку ефективних механічних характеристик нанокмполімерів | 74 |

Фізика

| | |
|--|----|
| <i>Горбач Т. Я., Смертенко П. С., Венгер Є. Ф.</i> Функціональність гібридів ароматична сполука — кремній | 82 |
| <i>Mchedlov-Petrosyan P. O., Kopyuchenko D. Yu.</i> Exact solutions for some modifications of the nonlinear Cahn–Hilliard equation | 88 |

Науки про Землю

| | |
|---|----|
| <i>Алексеев Д. В.</i> Моделирование транспорта донных осадков в районе Голубого залива Черного моря | 94 |
|---|----|

Наушко І. М., Матвійшин З. Г., Теленко Л. Ф., Сахно Б. Е., Хомутник Р. В.
Про мінералого-генетичні особливості рудних парагенезисів північної периферійної частини Березівського родовища (Закарпаття) 101

Сумарук Ю. П., Сумарук Т. П. Про вклад зовнішніх джерел у вікову варіацію геомагнітного поля 107

Хімія

Слободяник М. С., Нагорний П. Г., Бойко Р. С., Лаврик Р. В., Заславський О. М.
Кристалічна будова подвійного дифосфату $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 114

Ткаленко Д. А., Лавренко В. О., Вишневецька Ю. П. Поляризаційний опір при формуванні захисних фазових шарів за участю органічних лігандів 120

Хоменко Д. М., Дорошук Р. О., Лампека Р. Д. Синтез та дослідження нового тетраядерного комплексу паладію з етиловим естером 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти 127

Чейпеш Т. А., Мчедлов-Петросян Н. О., Загорулько Е. С., Родик Р. В., Кальченко В. И.
Влияние наноразмерных агрегатов катионного каликс[6]арена на протолитические равновесия флуоресцеиновых красителей в водном растворе 131

Біологія

Андреева А. Ю., Солдатов А. А. Влияние гипоксии на функциональное состояние ядерных эритроцитов морских рыб (эксперименты *in vitro*) 139

Максименко Л. А., Пархоменко Н. И. Серологически родственные белки в составе бактериоцинов типа фаговых хвостовых отростков и бактериофага ZF-40 *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum* 144

Біохімія

Пасічник Г. В., Поворознюк О. О., Горак І. Р., Геращенко Д. С., Пономаренко О. В., Самойленко А. А., Биць Н. В., Дробот Л. Б. Надекспресія адаптерного протеїну Ruk1/CIN85 в аденокарциномних клітинах молочної залози людини лінії MCF-7 супроводжується підвищенням їх хіміорезистентності 149

Підгорський В. С., Коваленко О. Г., Болтовець П. М., Снопок Б. А., Поліщук О. М.
Формування комплексу глюкоуроноксилومانану *Tremella mesenterica* Ritz. Fr. з вірусом тютюнової мозаїки як один із можливих механізмів антивірусної дії полісахариду 157

Біофізика

Бурлака А. П., Цибулін О. С., Сидорик Є. П., Лукін С. М., Поліщук В. М., Цехмістренко С. І., Якименко І. Л. Окисно-індуковані пошкодження у клітинах ембріонів Japanese Quail при дії радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц 165

Медицина

Лановенко І. І., Гащук Г. П. Кисневозалежні адаптаційні ефекти гіпоксичного тренування при гемічній гіпоксії залізодефіцитного генезу 172

Екологія

Гончарук В. В., Кучерук Д. Д., Дульнева Т. Ю. Безреагентне очищення стічних вод від іонів заліза електробаромембранним методом 180

Соколовська А. В. Мультифрактальний аналіз варіабельності структури складових міських територій на основі космічної інформації ДЗЗ (на прикладі м. Київ за 1986–2011 рр.) 187

Систематичний показчик 195

Contents

Mathematics

Dashkova O. Yu. On linear groups with restrictions on the system of all proper subgroups ... 7

Degtyarev S. P. On a smooth solution of a quasilinear elliptic-parabolic equation 11

Korotkov A. S., Tymoshkevych L. M. A Smith-type theorem for countable Coxeter graphs ... 19

Oliynyk B. V. Isometric groups of an extended Hamming space and an infinite-dimensional hypercube 25

Rybalkina T. V. Topological equivalence of the oriented cycles of linear mappings 30

Information Science and Cybernetics

Gritsenko V. I., Fainzilberg L. S. Computer diagnostics using complex-form signals under conditions of internal and external disturbances 36

Deineka V. S., Petryk M. R. Functional identification of parameters of the problems of diffusion in inhomogeneous nanomulticomposites by gradient methods and integral transformations 45

Stoyan Yu. G., Semkin V. V., Chugay A. M. Constructing the starting points and searching for the local extrema of the layout problem of 3D objects in a cylindrical domain 52

Mechanics

Polyakov V. L. Theoretical analysis of the planar radial filtration of a suspension 59

Selivanov M. F. Propagation of a crack in the viscoelastic body due to loads on crack faces . 67

Semenyuk N. P., Zhukova N. B., Ivanova N. I. On modeling the imperfect contact of phases at the calculation of effective mechanical characteristics of nanocomposites 74

Physics

Gorbach T. Ya., Smertenko P. S., Venger E. F. Functionality of aromatic compound–silicon hybrids 82

| | |
|--|-----|
| <i>Mchedlov-Petrosyan P. O., Kopyychenko D. Yu.</i> Exact solutions for some modifications of the nonlinear Cahn–Hilliard equation | 88 |
| Geosciences | |
| <i>Alekseev D. V.</i> Simulation of the sediment transport in the region of the Blue Bay of the Black Sea | 94 |
| <i>Naumko I. M., Matviyishyn Z. H., Telepko L. F., Sakhno B. E., Khomutnyk R. V.</i> On the mineralogical genetic peculiarities of the ore parageneses of the northern outlying area of the Berehovo field (Transcarpathia) | 101 |
| <i>Sumaruk Yu. P., Sumaruk T. P.</i> On the contribution of external sources into secular variations of the geomagnetic field | 107 |
| Chemistry | |
| <i>Slobodyanyk M. S., Nagorny P. G., Boiko R. S., Lavryk R. V., Zaslavskyi O. M.</i> Crystal structure of double diphosphate $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ | 114 |
| <i>Tkalenko D. A., Lavrenko V. O., Vyshnevskaya Yu. P.</i> Polarization resistance at the formation of protective phase layers with organic ligands | 120 |
| <i>Khomenko D. M., Doroschuk R. O., Lampeka R. D.</i> Synthesis and investigation of a new tetranuclear palladium complex with 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazolyl acetic acid ethyl ester | 127 |
| <i>Cheipesh T. A., Mchedlov-Petrosyan N. O., Zagorulko E. S., Rodik R. V., Kalchenko V. I.</i> Influence of nano-sized cationic calix[6]arene aggregates on protolytic equilibria of fluorescein dyes in aqueous solutions | 131 |
| Biology | |
| <i>Andrieieva O. Yu., Soldatov A. A.</i> The influence of hypoxia on a functional state of nucleated erythrocytes in marine fish (<i>in vitro</i> experiments) | 139 |
| <i>Maksymenko L. A., Parkhomenko N. I.</i> Serological related proteins in the composition of phage-tail-like bacteriocins and bacteriophage ZF-40 <i>Pectobacterium carotovorum</i> subsp. <i>carotovorum</i> | 144 |
| Biochemistry | |
| <i>Pasichnyk G. V., Povorozniuk O. O., Gorak I. R., Gerashchenko D. S., Ponomarenko O. V., Samoilenko A. A., Byts N. V., Drobot L. B.</i> Overexpression of adaptor protein Ruk ₁ /CIN85 in human breast adenocarcinoma cell line MCF-7 is accompanied by increased chemoresistance | 149 |
| <i>Podgorsky V. S., Kovalenko A. G., Boltovets P. N., Snopok B. A., Polishchuk E. N.</i> Formation of a complex of glucuronoxylomannan <i>Tremella mesenterica</i> Ritz. Fr. with tobacco mosaic virus as one of the possible mechanisms of polysaccharide's antiviral activity | 157 |
| Biophysics | |
| <i>Burlaka A. P., Tsybulin O. S., Sidorik E. P., Lukin S. N., Polishuk V. M., Tsehmistrenko S. I., Yakymenko I. L.</i> Oxidative-induced damages in embryo cells of Japanese Quail under the exposure to radiofrequency radiation of GSM 900 MHz | 165 |

Medicine

Lanovenko I. I., Gaschuk A. P. The oxygen-dependent adaptational effects of hypoxic training under haemic hypoxia of iron deficiency genesis 172

Ecology

Goncheruk V. V., Kucheruk D. D., Dulneva T. Yu. Reagentless cleaning of waste water from the ions of iron by the electrobaromembrane method 180

Sokolovska A. V. Multifractal analysis of a variability of the structure of urban areas components based on the information remotely sensed from space (the case of Kyiv from 1986 till 2011) 187

Index 195

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 10.12.2013. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 22,26. Обл.-вид. арк. 16.

Тираж 243 прим. Зам. 3773. Ціна 28 грн.

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



УДК 512.544

О. Ю. Дашкова

О линейных группах с ограничениями на систему всех собственных подгрупп

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

Пусть $G \leq \text{GL}(F, A)$ — линейная группа над конечным полем F , $G \neq G'$, $|G| \neq q^k$, где q — простое число, и для каждой собственной подгруппы H группы G факторпространство $A/C_A(H)$ конечномерно. Доказано, что факторпространство $A/C_A(G)$ конечномерно, и описана структура группы G .

Группа G всех автоморфизмов векторного пространства A над полем F называется полной линейной группой и обозначается $\text{GL}(F, A)$. Подгруппы группы $\text{GL}(F, A)$ называются линейными группами. Конечномерные линейные группы играют важную роль в различных областях математики и изучались достаточно много. В случае, когда размерность векторного пространства A над полем F бесконечна, подгруппы группы $\text{GL}(F, A)$ исследованы значительно меньше. Изучение этого класса групп возможно лишь при наложении дополнительных ограничений на рассматриваемые группы. К таким ограничениям относятся различные условия конечности.

Одним из условий конечности, которое достойно особого внимания, является финитарность линейной группы. Группа G называется финитарной, если для каждого ее элемента g подпространство $C_A(g)$ имеет конечную коразмерность в A (см., например, [1, 2]). Финитарные линейные группы изучались многими авторами, что привело к появлению ряда важных и интересных результатов [2].

В [3] авторы ввели в рассмотрение понятие центральной размерности линейной группы. Пусть H — подгруппа группы $\text{GL}(F, A)$. Тогда H действует на факторпространстве $A/C_A(H)$ естественным образом. Размерность факторпространства $A/C_A(H)$ называется центральной размерностью группы H и обозначается $\text{centdim}_F(H)$ [3].

Естественно возникает вопрос об исследовании бесконечномерных линейных групп, у которых система $\mathfrak{L}_{\text{id}}(G)$ подгрупп бесконечной центральной размерности рассматриваемой линейной группы G “достаточно мала”. В [3] рассматривались почти локально разрешимые линейные группы бесконечной центральной размерности, у которых система $\mathfrak{L}_{\text{id}}(G)$

удовлетворяет условию минимальности как упорядоченное множество. Как оказалось, почти локально разрешимая бесконечномерная линейная группа, удовлетворяющая заданному условию, разрешима. В [4] получено описание структуры разрешимых линейных групп бесконечной центральной размерности, у которых система $\mathfrak{L}_{\text{id}}(G)$ удовлетворяет условию максимальности как упорядоченное множество. В [5] изучались локально разрешимые линейные группы бесконечной центральной размерности и бесконечного ранга, у которых каждая собственная подгруппа бесконечного ранга имеет конечную центральную размерность. Рассматривались локально разрешимые линейные группы бесконечного секционного p -ранга, бесконечного абелева секционного ранга, бесконечного специального ранга. Доказано, что локально разрешимая линейная группа, удовлетворяющая заданным условиям, разрешима, и описана ее структура.

В [3] исследовались почти локально разрешимые линейные группы бесконечной центральной размерности, у которых каждая собственная подгруппа имеет конечную центральную размерность, и, следовательно, система подгрупп $\mathfrak{L}_{\text{id}}(G)$ включает в себя лишь саму группу G . Как оказалось, в этом случае бесконечномерная линейная группа G изоморфна квазициклической q -группе C_{q^∞} для некоторого простого числа q . В [3] построен пример линейной группы бесконечной центральной размерности над бесконечным полем простой характеристики p , удовлетворяющей указанным условиям и изоморфной квазициклической q -группе C_{q^∞} , $q \neq p$.

В настоящей работе изучаются линейные группы, у которых каждая собственная подгруппа имеет конечную центральную размерность. Рассматриваются линейные группы над конечными полями, отличные от своего коммутанта.

Лемма 1. Пусть $G \leq \text{GL}(F, A)$. Имеют место следующие утверждения:

- 1) если $L \leq H \leq G$ и $\text{centdim}_F(H)$ конечна, то $\text{centdim}_F(L)$ также конечна;
- 2) если $L, H \leq G$ и размерности $\text{centdim}_F(L)$ и $\text{centdim}_F(H)$ конечны, то центральная размерность подгруппы $\langle L, H \rangle$ также конечна.

Лемма 2. Пусть $G \leq \text{GL}(F, A)$, G — бесконечная группа, $G \neq G'$. Если центральная размерность группы G бесконечна, а для каждой собственной подгруппы H группы G размерность $\text{centdim}_F(H)$ конечна, то группа G не имеет собственных подгрупп конечного индекса, а факторгруппа G/G' изоморфна квазициклической q -группе C_{q^∞} 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 $m = 1$, то G — бесконечная циклическая группа. Следовательно, G порождается двумя собственными подгруппами. По лемме 1 размерность $\text{centdim}_F(G)$ конечна. 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.

Докажем теперь, что G не имеет собственных подгрупп конечного индекса. В противном случае, если N — собственная подгруппа группы G конечного индекса, то можно выбрать конечно порожденную подгруппу M так, чтобы $G = MN$, где M и N — собственные подгруппы группы G . По лемме 1 центральная размерность группы G конечна. Противоречие.

Пусть D — коммутант группы G . Так как G не содержит собственных подгрупп конечного индекса и $G \neq G'$, то факторгруппа G/D бесконечна. По лемме 1 абелева факторгруппа G/D не может порождаться двумя собственными подгруппами. Если факторгруппа G/D — непериодическая и T/D — периодическая часть G/D , то G/T порождается двумя собствен-

ными подгруппами. Противоречие с леммой 1. Следовательно, G/D — периодическая факторгруппа, и поэтому G/D изоморфна квазициклической q -группе C_{q^∞} для некоторого простого числа q [6, с. 152]. Лемма доказана.

Теорема. Пусть $G \leq \text{GL}(F, A)$, $G \neq G'$, F — конечное поле. Если каждая собственная подгруппа группы G имеет конечную центральную размерность и $|G| \neq q^k$, где q — простое число, то группа G имеет конечную центральную размерность.

Доказательство. Рассмотрим сначала случай бесконечной группы G . Предположим, что размерность $\text{centdim}_F(G)$ бесконечна. Пусть D — коммутант группы G . По лемме 2 факторгруппа G/D изоморфна квазициклической q -группе C_{q^∞} для некоторого простого числа q . Следовательно, факторгруппа G/D является объединением конечных характеристических подгрупп. Пусть H — собственная подгруппа группы G такая, что $D \leq H$. Центральная размерность подгруппы H конечна. Отсюда ввиду конечности поля F вытекает, что факторпространство $A/C_A(H)$ конечно. Следовательно, факторгруппа $G/C_G(A/C_A(H))$ конечна. По лемме 2 группа G не имеет собственных подгрупп конечного индекса, поэтому $G = C_G(A/C_A(H))$. Следовательно, $[G, A] \leq C_A(H)$. С учетом выбора подгруппы H получаем, что $[G, A] \leq C_A(G)$. Тогда G действует тождественно в каждом факторе ряда

$$0 \leq C_A(G) \leq A.$$

По теореме Калужнина [7, с. 144] группа G абелева. Пусть группа G не является периодической и пусть T — периодическая часть G . Тогда факторгруппа G/T порождается двумя собственными подгруппами. Противоречие с леммой 1. Следовательно, группа G периодическая, и поэтому G изоморфна квазициклической q -группе C_{q^∞} для некоторого простого числа q [6, с. 152]. Так как G — бесконечная финитарная абелева черниковская q -подгруппа $\text{GL}(F, A)$, то по лемме 5.1 [3] $q \neq p$, где p — характеристика поля F . С другой стороны, группа G действует тождественно в каждом факторе ряда $0 \leq C_A(G) \leq A$. Каждый фактор данного ряда является элементарной абелевой p -группой. Отсюда ввиду утверждения 1.С.3 [8] и результатов § 43 [9, гл. 8] получаем, что G — ограниченная абелева p -группа. Противоречие. Следовательно, центральная размерность группы G конечна.

Пусть теперь группа G конечна. Поскольку $|G| \neq q^k$, где q — простое число, то можно выбрать такую систему порождающих $\{g_1, g_2, \dots, g_m\}$ группы G , что $m > 1$, и для любого натурального $l = 1, \dots, m$ множество $\{g_1, g_2, \dots, g_m\} \setminus \{g_l\}$ не является системой порождающих группы G . Следовательно, для любого натурального $l = 1, \dots, m$ подгруппа $\langle g_l \rangle$ является собственной подгруппой группы G и имеет конечную центральную размерность. Отсюда вытекает, что факторпространство $A/\bigcap_{i=1, \dots, m} C_A(g_i)$ конечномерно и центральная размерность группы G конечна. Теорема доказана.

Следствие. Пусть $G \leq \text{GL}(F, A)$, $G \neq G'$, F — конечное поле простой характеристики p . Если каждая собственная подгруппа группы G имеет конечную центральную размерность и $|G| \neq q^k$, где q — простое число, то группа G содержит элементарную абелеву p -подгруппу H такую, что факторгруппа G/H изоморфна некоторой подгруппе $\text{GL}_n(F)$.

Доказательство. По теореме группа G имеет конечную центральную размерность. Согласно [3] G содержит элементарную абелеву p -подгруппу H такую, что факторгруппа G/H изоморфна некоторой подгруппе $\text{GL}_n(F)$. Следствие доказано.

Полученный результат свидетельствует о том, что конечность поля существенно влияет на структуру линейной группы, все собственные подгруппы которой имеют конечную центральную размерность.

1. Phillips R. E. Finitary linear groups: a survey // Finite and locally finite groups / NATO ASI ser. C. – Dordrecht: Kluwer, 1995. – **471**. – P. 111–146.
2. Phillips R. E. The structure of groups of finitary transformations // J. Algebra. – 1988. – **19**, No 2. – P. 400–448.
3. Dixon M. R., Evans M. J., Kurdachenko L. A. Linear groups with the minimal condition on subgroups of infinite central dimension // Ibid. – 2004. – **277**, No 1. – P. 172–186.
4. Kurdachenko L. A., Subbotin I. Ya. Linear groups with the maximal condition on subgroups of infinite central dimension // Publ. Mat. – 2006. – **50**, No 1. – P. 103–131.
5. Dashkova O. Yu., Dixon M. R., Kurdachenko L. A. Linear groups with rank restrictions on the subgroups of infinite central dimension // J. Pure Appl. Algebra. – 2007. – **208**, No 3. – P. 785–795.
6. Курош А. Г. Теория групп. – Москва: Наука, 1967. – 648 с.
7. Каргаполов М. И., Мерзляков Ю. И. Основы теории групп. – Москва: Наука, 1972. – 240 с.
8. Kegel O. H., Wehrfritz B. A. F. Locally finite groups / North-Holland Mathematical Library. Vol. 3. – Amsterdam: North-Holland, 1973. – 210 p.
9. Фукс Л. Бесконечные абелевы группы. – Москва: Мир, 1974. – Т. 1. – 336 с.

Днепропетровский национальный университет
им. Олеся Гончара

Поступило в редакцию 28.05.2013

О. Ю. Дашкова

Про лінійні групи з обмеженнями на систему всіх власних підгруп

Нехай $G \leq \text{GL}(F, A)$ – лінійна група над скінченним полем F , $G \neq G'$, $|G| \neq q^k$, де q – просте число, та для кожної власної підгрупи H групи G факторпростір $A/C_A(H)$ є скінченновимірним. Доведено, що факторпростір $A/C_A(G)$ є скінченновимірним, та описано структуру групи G .

O. Yu. Dashkova

On linear groups with restrictions on the system of all proper subgroups

Let $G \leq \text{GL}(F, A)$ be a linear group over a finite field F , $G \neq G'$, $|G| \neq q^k$, where q is prime, and let $A/C_A(H)$ be a finite-dimensional quotient space for each proper subgroup H of G . It is proved that $A/C_A(G)$ is the finite-dimensional quotient space, and the structure of a group G is described.

О гладком решении квазилинейного эллиптико-параболического уравнения

(Представлено академиком НАН Украины А. М. Ковалевым)

Рассмотрена задача с неизвестной границей раздела областей параболичности и эллиптичности квазилинейного эллиптико-параболического уравнения. Такая задача моделирует фильтрацию в частично насыщенной пористой среде. Локально по времени доказано существование гладкого решения задачи, включая гладкость неизвестной границы.

Пусть Ω — область в \mathbb{R}^N , $T > 0$, $\Omega_T = \Omega \times (0, T)$. Пусть, далее, $g(x, t)$, $(x, t) \in \partial\Omega \times [0, T]$, $u_0(x)$, $x \in \overline{\Omega}$, $f(x, t)$, $(x, t) \in \overline{\Omega_T}$ — заданные функции и пусть заданная функция $c(u)$, $u \in \mathbb{R}^1$ — такова, что $c(u) \equiv 0$ при $u \leq 0$ и $c'(u) > 0$ при $u \geq 0$. Рассмотрим в области Ω_T следующую начально-краевую задачу для неизвестной функции $u(x, t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(u) - \Delta u = 0, \quad (x, t) \in \Omega_T, \quad (1)$$

$$c(u(x, 0)) = c(u_0(x)), \quad (2)$$

$$u(x, t) = g(x, t), \quad (x, t) \in \partial\Omega \times [0, T]. \quad (3)$$

Задача подобного типа возникает, в частности, в теории фильтрации (см. [1–11] и имеющую там библиогр.), а также в некоторых других областях. Так как в той области, где $u > 0$, уравнение (1) является параболическим, а в области, где $u < 0$, оно эллиплично, то задача (1)–(3) представляет собой эллиптико-параболическую задачу. При этом уравнение (1) естественным образом порождает задачу со свободной границей — ключевыми неизвестными в рассматриваемой задаче являются сами области, где $u < 0$ или $u > 0$, а также граница раздела между ними, которая и представляет собой свободную (неизвестную) границу.

В случае одной пространственной переменной, когда Ω представляет собой отрезок прямой, $\Omega = (a, b)$, задача вида (1)–(3) изучалась в [2–9], где при определенных предположениях на данную задачу было получено существование слабого решения, а также существование регулярной функции $x = s(t) \in (a, b)$, разделяющей области $u > 0$ и $u < 0$. В работе [10] рассматриваемая задача изучалась в случае двумерной фильтрации, когда $\Omega \subset \mathbb{R}^2$, и при некоторых условиях типа монотонности на данную задачу было установлено, что свободная граница является непрерывной.

В многомерном же случае, когда $\Omega \subset \mathbb{R}^N$, $N \geq 2$, уравнение (1) и задача (1)–(3) в обобщенной постановке исследовались, в частности, в [1, 11], причем в [11] задача рассматривалась в терминах вязких решений и была доказана корректность задачи в такой обобщенной постановке.

Классические решения многомерной задачи (1)–(3), включающие гладкость свободной границы, рассматривались в работе [12]. При этом в указанной работе решение уравнения (1) и неизвестная поверхность раздела изучались в классах гладких функций, являющихся модификациями анизотропных пространств Гельдера. В этих пространствах для всех

производных рассматриваемых функций предполагались конечными двойные полунормы вида (16). Кроме того, в эллиптической области уравнения (1) не доказывалась гладкость производной по времени от решения.

Целью данной работы является рассмотреть задачу (1)–(3) в общей многомерной постановке, $\Omega \subset \mathbb{R}^N$, $N \geq 2$, причем не в обобщенной постановке, а в классических терминах гладких решений. При этом мы будем рассматривать квазилинейное уравнение (1) и задачу (1)–(3) как задачу со свободной границей и сконцентрируем внимание на самой свободной границе. Важным является то, что, в отличие от работы [12], мы покажем, что свободная граница и решение в параболической области принадлежат обычным анизотропным пространствам Гельдера $C^{3+\alpha, (3+\alpha)/2}$ (без дополнительной “экзотики”), а в эллиптической области решение принадлежит “почти” классу $C^{3+\alpha, (3+\alpha)/2}$ — оно имеет в этой области производную по времени из класса Гельдера. Мы считаем эти обстоятельства достаточно важными, так как применяемая в данной работе техника сопряжения эллиптической и параболической частей задачи позволяет рассмотреть и другие эллиптико-параболические задачи в стандартных пространствах Гельдера.

Таким образом, мы покажем, что при достаточно гладких начальных данных рассматриваемая нелинейная задача локально по времени (на некотором интервале $[0, T]$) имеет классическое гладкое решение, при этом граница раздела “фаз” является гладкой поверхностью, задаваемой функцией, имеющей производные из класса Гельдера.

Введем теперь некоторые обозначения, функциональные пространства и сформулируем задачу (1)–(3) в эквивалентной формулировке, традиционной для задач со свободной границей.

Во-первых, пусть для простоты (для нас на самом деле важно лишь, что $c'(u) > 0$ при $u \geq 0$)

$$c(u) = \begin{cases} 0, & u < 0, \\ u, & u \geq 0. \end{cases} \quad (4)$$

Пусть, далее, Ω — двусвязная область в \mathbb{R}^N с границей, состоящей из двух непересекающихся поверхностей Γ^+ и Γ^- , $\partial\Omega = \Gamma^+ \cup \Gamma^-$. Пусть $\Gamma \subset \Omega$ — гладкая поверхность, лежащая строго между Γ^+ и Γ^- и разделяющая область Ω на две подобласти Ω^+ и Ω^- с границами соответственно $\partial\Omega^+ = \Gamma^+ \cup \Gamma$ и $\partial\Omega^- = \Gamma^- \cup \Gamma$. Мы обозначаем для $T > 0$: $\Omega_T \equiv \Omega \times [0, T]$, $\Gamma_T \equiv \Gamma \times [0, T]$, $\Gamma_T^\pm \equiv \Gamma^\pm \times [0, T]$.

Пусть в областях Ω^\pm заданы функции $u_0^\pm(x)$ такие, что

$$u_0^+ > 0 \text{ в } \Omega^+, \quad u_0^- < 0 \text{ в } \Omega^-, \quad (5)$$

$$\frac{\partial u_0^+}{\partial n} = \frac{\partial u_0^-}{\partial n} \geq \gamma > 0, \quad u_0^\pm(x) = 0, \quad x \in \Gamma; \quad \Delta u_0^-(x) = 0, \quad x \in \Omega^-, \quad (6)$$

где \vec{n} — нормаль к Γ , направленная в сторону Ω^+ , а через γ , ν , μ и C будем обозначать все встречающиеся абсолютные константы либо константы, зависящие только от раз и навсегда зафиксированных данных задачи. Функции $u_0^\pm(x)$ — начальные данные для нашей задачи, а поверхность Γ — начальное положение свободной границы, которую мы также будем называть границей раздела фаз.

Введем теперь функцию, параметризующую неизвестную поверхность раздела фаз в моменты времени $t > 0$, как это сделано в [13]. Для этого, предполагая Γ достаточно гладкой

(точное требование сформулировано ниже), введем в достаточно малой окрестности \mathcal{N} поверхности Γ координаты (ω, λ) , где ω — локальные координаты на поверхности Γ , $\lambda \in R$, $|\lambda| \leq \lambda_0$, так что, если $x \in \mathcal{N}$, то при фиксированном выборе локальных координат ω единственным образом

$$x = x_\Gamma(\omega) + \lambda \vec{n}(\omega) = x(\omega, \lambda), \quad |\lambda| \leq \lambda_0, \quad (7)$$

где $x_\Gamma(\omega) \in \Gamma$, а λ — отклонение точки x от поверхности Γ по нормали \vec{n} к Γ , направленной, напомним, внутрь Ω^+ .

Пусть $\rho(x, t)$ — достаточно малая функция, определенная на $\Gamma_T = \Gamma \times [0, T]$, $\rho(x, 0) \equiv 0$. Так как мы будем использовать локальные координаты ω на Γ , то каждым таким локальным координатам ω и функции $\rho(x, t)$ естественным образом соответствует функция $\rho(\omega, t)$, за которой мы сохраняем то же самое обозначение ρ . Тогда параметризация

$$x = x_\Gamma(\omega) + \vec{n}(\omega)\rho(\omega, t)$$

при каждом $t \in [0, T]$ задает некоторую поверхность $\Gamma_\rho(t)$, разделяющую область Ω на две подобласти — Ω_ρ^+ и Ω_ρ^- . Отметим, что эта поверхность не зависит от того или иного выбора локальных координат ω , а определяется только значениями функции $\rho(x, t)$ на поверхности Γ_T . Обозначим поверхность в $\Omega_T \equiv \Omega \times [0, T]$ через $\Gamma_{\rho, T} \equiv \bigcup_{t \in [0, T]} \Gamma_\rho(t) \times \{t\}$. Обозначим также через $\Omega_{\rho, T}^\pm$ те области, на которые поверхность $\Gamma_{\rho, T}$ разбивает область Ω_T .

Пусть еще на поверхностях $\Gamma_T^\pm \equiv \Gamma^\pm \times [0, T]$ заданы функции $g^\pm(x, t)$ такие, что

$$g^+(x, t) > \nu > 0 \quad \text{и} \quad g^-(x, t) < -\nu < 0 \quad \text{при} \quad (x, t) \in \Gamma_T^\pm \quad (8)$$

соответственно.

Рассмотрим задачу определения неизвестной функции $\rho(\omega, \tau)$, определенной на Γ_T , и функций $u^\pm(y, \tau)$, определенных в $\Omega_{\rho, T}$ из соотношений

$$L_0^+ u^+(y, \tau) \equiv \frac{\partial u^+(y, \tau)}{\partial \tau} - \Delta u^+(y, \tau) = 0, \quad (y, \tau) \in \Omega_{\rho, T}^+, \quad (9)$$

$$L_0^- u^-(y, \tau) \equiv -\Delta u^-(y, \tau) = 0, \quad (y, \tau) \in \Omega_{\rho, T}^-, \quad (10)$$

$$u^\pm(y, 0) = u_0^\pm(y), y \in \overline{\Omega^\pm}; \quad \rho(\omega, 0) = 0, \quad \omega \in \Gamma, \quad (11)$$

$$u^\pm(y, \tau) = g^\pm(y, \tau), \quad (y, \tau) \in \Gamma_T^\pm, \quad (12)$$

$$u^+(y, \tau) = u^-(y, \tau) = 0, \quad (y, \tau) \in \Gamma_{\rho, T}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial u^+(y, \tau)}{\partial \nu_\tau} = \frac{\partial u^-(y, \tau)}{\partial \nu_\tau}, \quad (y, \tau) \in \Gamma_{\rho, T}, \quad (14)$$

где ν_τ — нормаль к $\Gamma_\rho(\tau)$, направленная в сторону $\Omega_{\rho, T}^+$.

Нетрудно видеть, что в силу условий (13) и (14), а также в силу условий на $g^\pm(y, \tau)$ и принципа максимума задача (9)–(14) полностью эквивалентна задаче (1)–(3) для квазилинейного уравнения (1) с определенной в (4) функцией $c(u)$, причем функция $u(y, \tau) \equiv u^\pm(y, \tau)$, $(y, \tau) \in \Omega_{\rho, T}^\pm$, удовлетворяет уравнению (1) в классическом смысле (благодаря непрерывности самой функции и ее градиента при переходе через поверхность раздела фаз).

Определим теперь нужные нам пространства гладких функций. Для $l > 0$ нецелого $H^l(\overline{\Omega}) \equiv C^l(\overline{\Omega})$ означает стандартное пространство функций $u(x)$, непрерывных в $\overline{\Omega}$ по Гельдеру с показателем $\alpha = l - [l]$ вместе со своими частными производными до порядка $[l]$ включительно с нормой $|u|_{\overline{\Omega}}^{(l)}$, $H^{l,l/2}(\overline{\Omega_T}) \equiv C^{l,l/2}(\overline{\Omega_T})$ — аналогичное пространство гладких функций $u(x, t)$ с гладкостью до порядка l по переменным x и с гладкостью до порядка $l/2$ по переменной t с нормой $|u|_{\overline{\Omega_T}}^{(l)}$ (см. определение этих пространств, например, в [14]).

Для произвольной функции $f(x, t)$ и для двух точек (x, t) , (y, τ) обозначим

$$\Delta_{x,y}f(x, t) = f(x, t) - f(y, t), \quad \Delta_{t,\tau}f(x, t) = f(x, t) - f(x, \tau) \quad - \quad (15)$$

разности от функции $f(x, t)$ по переменным x и t соответственно. Следуя работе [15], введем следующую полунорму для $\alpha, \beta \in (0, 1)$ и функции $u(x, t)$:

$$\begin{aligned} [u]_{\overline{\Omega_T}}^{(\alpha,\beta)} &= \sup_{(x,t),(y,\tau) \in \overline{\Omega_T}} \frac{|u(x, t) - u(y, t) - u(x, \tau) + u(y, \tau)|}{|x - y|^\alpha |t - \tau|^\beta} = \\ &= \sup_{(x,t),(y,\tau) \in \overline{\Omega_T}} \frac{|\Delta_{t,\tau} \Delta_{x,y} u(x, t)|}{|x - y|^\alpha |t - \tau|^\beta}. \end{aligned} \quad (16)$$

Определим банахово пространство гладких функций $C^{3+\alpha;3/2,\alpha}(\overline{\Omega_T})$ как пространство, в котором конечна норма ($\alpha \in (0, 1)$):

$$\begin{aligned} |u|_{\overline{\Omega_T}}^{(3+\alpha;3/2,\alpha)} &\equiv |u|_{C^{3+\alpha;3/2,\alpha}(\overline{\Omega_T})} \equiv |u|_{\overline{\Omega_T}}^{(\alpha)} + \sum_{|s|=1} |D_x^s u|_{\overline{\Omega_T}}^{(2+\alpha)} + \sum_{|s|=2} |D_x^s u|_{\overline{\Omega_T}}^{(1+\alpha)} + \\ &+ \sum_{|s|=3} |D_x^s u|_{\overline{\Omega_T}}^{(\alpha)} + |u_t|_{\overline{\Omega_T}}^{(\alpha)} + \sum_{|s|=1} |D_x^s u_t|_{\overline{\Omega_T}}^{(\alpha)} + \langle u_t \rangle_{t,\overline{\Omega_T}}^{(1/2)} + [u_t]_{\overline{\Omega_T}}^{(\alpha,1/2)}, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$\langle v \rangle_{t,\overline{\Omega_T}}^{(\gamma)} \equiv \sup_{(x,t),(x,\bar{t}) \in \overline{\Omega_T}} \frac{|v(x, t) - v(x, \bar{t})|}{|t - \bar{t}|^\gamma}, \quad \langle v \rangle_{x,\overline{\Omega_T}}^{(\gamma)} \equiv \sup_{(x,t),(\bar{x},t) \in \overline{\Omega_T}} \frac{|v(x, t) - v(\bar{x}, t)|}{|x - \bar{x}|^\gamma} \quad -$$

константы Гельдера от функции $v(x, t)$ по переменным t и x соответственно. Мы используем также обозначение

$$|v|_{\overline{\Omega_T}}^{(0)} = \max_{\overline{\Omega_T}} |v(x, t)|.$$

Отметим, что пространство $C^{3+\alpha;3/2,\alpha}(\overline{\Omega_T})$ шире пространства $C^{3+\alpha,(3+\alpha)/2}(\overline{\Omega_T})$. Оно отличается от пространства $C^{3+\alpha,(3+\alpha)/2}(\overline{\Omega_T})$ тем, что не содержит $\langle u_t \rangle_{t,\overline{\Omega_T}}^{(1+\alpha)/2}$ с показателем $(1 + \alpha)/2$, а содержит только $\langle u_t \rangle_{t,\overline{\Omega_T}}^{(1/2)}$ с показателем $1/2$, но вместо этого дополнительно содержит $[u_t]_{\overline{\Omega_T}}^{(\alpha,1/2)}$ (для функций из пространства $C^{3+\alpha,(3+\alpha)/2}(\overline{\Omega_T})$ последняя полунорма также конечна).

Аналогично, стандартным образом с использованием локальной параметризации определяются поверхности классов $C^{l,l/2}$ и $C^{3+\alpha;3/2,\alpha}$ и соответствующие классы функций, определенных на этих поверхностях.

Относительно заданных функций в (9)–(14) мы, кроме условий (6) и (8), предполагаем следующее.

Пусть $\alpha \in (0, 1)$ фиксировано. Поверхности Γ , Γ^\pm и функции u_0^\pm , g^\pm принадлежат классам

$$\Gamma, \Gamma^\pm \in C^{6+\alpha}, \quad u_0^\pm(y) \in C^{6+\alpha}(\overline{\Omega}^\pm), \quad g^\pm(y, \tau) \in C^{6+\alpha}(\Gamma_T^\pm). \quad (18)$$

Кроме условий гладкости данных задачи, ввиду того, что мы хотим получить гладкое решение, предполагаем выполненными стандартные условия согласования граничных и начальных условий до первого порядка включительно при $\tau = 0$, $y \in \Gamma$, Γ^\pm . Опишем эти условия.

Во-первых, должны выполняться условия согласования нулевого порядка:

$$u^\pm(y, 0)|_{\Gamma^\pm} = u_0^\pm(y)|_{\Gamma^\pm} = g^\pm(y, 0), \quad u^\pm(y, 0)|_\Gamma = u_0^\pm(y)|_\Gamma = 0. \quad (19)$$

Заметим, далее, что из задачи (9)–(14) определяются начальные значения производных по времени от функций u^+ , u^- и ρ , которые мы обозначим соответственно

$$u^{(1)+}(y) = \frac{\partial u^+}{\partial \tau}(y, 0), \quad u^{(1)-}(y) = \frac{\partial u^-}{\partial \tau}(y, 0), \quad \rho^{(1)}(y) = \frac{\partial \rho}{\partial \tau}(y, 0).$$

Функция $u^{(1)+}(y)$ определяется из уравнения (9):

$$u^{(1)+}(y) = \frac{\partial u^+}{\partial \tau}(y, 0) = \Delta u^+(y, 0) = \Delta u_0^+(y) \in C^{4+\alpha}(\overline{\Omega}^+).$$

Эта функция должна удовлетворять условию на Γ^+

$$u^{(1)+}(y)|_{y \in \Gamma^+} = \frac{\partial u^+}{\partial \tau}(y, 0)|_{y \in \Gamma^+} = \frac{\partial g^+}{\partial \tau}(y, 0). \quad (20)$$

Определим теперь функцию $\rho^{(1)}(x) = \rho^{(1)}(\omega)$. Из условия (13) следует, что при $\tau \geq 0$ и при $(y, \tau) \in \Gamma_{\rho, T}$, т. е. при $y = y(\omega, \tau) = y(\omega) + \vec{n}(\omega)\rho(\omega, \tau)$, выполнено

$$u^+(y(\omega) + \vec{n}(\omega)\rho(\omega, \tau), \tau) = 0.$$

Дифференцируя это равенство по τ при $\tau = 0$, ввиду определения функций $u^{(1)+}$ и $\rho^{(1)}(x)$, получаем

$$\frac{\partial u_0^+}{\partial \vec{n}} \rho^{(1)}(x) + u^{(1)+}(x) = 0, \quad x \in \Gamma.$$

Отсюда

$$\rho^{(1)}(x) = -\frac{u^{(1)+}(x)}{\frac{\partial u_0^+}{\partial \vec{n}}} \in C^4(\Gamma). \quad (21)$$

Рассмотрим функцию $u^{(1)-}(x)$. По условию задачи, функция $u^-(y, \tau)$ при $\tau \geq 0$ удовлетворяет задаче

$$-\Delta u^-(y, \tau) = 0, \quad (y, \tau) \in \Omega_{\rho, T}^-$$

$$u^-(y, \tau)|_{\Gamma_T^-} = g^-(y, \tau), \quad u^-(y, \tau)|_{\Gamma_{\rho, T}} = 0. \quad (22)$$

Дифференцируя первые два из этих соотношений по τ при $\tau = 0$, причем понимая производную от уравнения Лапласа в смысле распределений, получаем соотношения

$$-\Delta u_\tau^-(y, 0) = 0, \quad y \in \Omega^-, \quad (23)$$

$$u_\tau^-(y, 0)|_{\Gamma^-} = g_\tau^-(y, 0), \quad (24)$$

где уравнение понимается в обобщенном смысле. Так как при $(y, \tau) \in \Gamma_{\rho, T}$ выполнено $y = y(\omega, \tau) = y(\omega) + \vec{n}(\omega)\rho(\omega, \tau)$, то третье условие в (22) имеет вид

$$u^-(y(\omega) + \vec{n}(\omega)\rho(\omega, \tau), \tau) = 0.$$

Дифференцируя это соотношение по τ , получаем

$$\langle \nabla_y u^-(y(\omega) + \vec{n}(\omega)\rho(\omega, \tau), \tau) \rho_\tau(\omega, \tau), \vec{n}(\omega) \rangle + u_\tau^-(y(\omega) + \vec{n}(\omega)\rho(\omega, \tau), \tau) = 0. \quad (25)$$

Полагая в этом соотношении $\tau = 0$, имеем

$$u_\tau^-(y, 0)|_\Gamma = -\frac{\partial u_0^-(y)}{\partial \vec{n}} \rho_\tau(\omega, 0) = -\frac{\partial u_0^-(y)}{\partial \vec{n}} \rho^{(1)}(\omega). \quad (26)$$

Таким образом, функция $u^{(1)-}(y) = u_\tau^-(y, 0)$ однозначно определяется из задачи (23), (24), (26), причем, ввиду наших предположений о гладкости данных задачи, $u^{(1)-}(y) \in C^{4+\alpha}(\overline{\Omega}^-)$.

Приведем, наконец, еще одно условие согласования на поверхности Γ при $\tau = 0$, которое является необходимым следствием условия (14). Полагая в этом условии, как и выше, $y = y(\omega, \tau) = y(\omega) + \vec{n}(\omega)\rho(\omega, \tau)$, дифференцируя полученное соотношение по τ при $\tau = 0$, используя условие (6) (благодаря которому сокращаются слагаемые с $\partial \nu_\tau / \partial \tau$), ввиду определения функций $u^{(1)+}$, $u^{(1)-}$ и $\rho^{(1)}$, получаем

$$\left(\frac{\partial^2 u_0^-}{\partial \vec{n}^2} - \frac{\partial^2 u_0^+}{\partial \vec{n}^2} \right) \rho^{(1)}(x) + \left(\frac{\partial u^{(1)-}}{\partial \vec{n}} - \frac{\partial u^{(1)+}}{\partial \vec{n}} \right) \equiv 0, \quad x \in \Gamma. \quad (27)$$

Сформулируем теперь основной результат.

Теорема 1. Пусть в задаче (9)–(14) выполнены условия (5), (6), (8), (18), (19), (20), (27). Тогда для некоторого $T > 0$ задача (9)–(14) (а тем самым и задача (1)–(3)) имеет единственное гладкое решение для $\tau \in [0, T]$, причем

$$|\rho|_{\Gamma_T}^{(3+\alpha)} + |u^+|_{\overline{\Omega}_{\rho, T}^+}^{(3+\alpha)} + |u^-|_{\overline{\Omega}_{\rho, T}^-}^{(3+\alpha; 3/2, \alpha)} \leq C_0(T),$$

т. е., в частности, граница раздела фаз является гладкой поверхностью.

Доказательство этой теоремы базируется на методе, изложенном в [12].

Общая схема применяемого нами метода такова. С помощью некоторой описанной ниже замены переменных, зависящей от неизвестной функции ρ , задача (9)–(14) сводится к задаче в известных фиксированных областях для неизвестной тройки $\psi = (u^+, u^-, \rho)$. При этом вся задача может быть представлена в виде уравнения в некоторых банаховых пространствах

$$A(\psi) = F \quad (28)$$

с некоторым гладким по ψ нелинейным оператором A (точные определения будут даны ниже). Далее определяется элемент $\psi_0 = (w^+, w^-, \sigma)$ как продолжение в область $t > 0$ начальных значений задачи (9)–(14) таким образом, что, кроме того, $\partial w^\pm / \partial t = \partial u^\pm / \partial t$, $\partial \sigma / \partial t = \partial \rho / \partial t$ при $t = 0$. При этом, ввиду требований повышенной гладкости начальных данных, элемент ψ_0 является более гладким, чем произвольный элемент ψ из рассматриваемого пространства. Затем уравнение (28) представляется в виде

$$A'(\psi_0)\varphi = [F - A(\psi_0)] - [A(\psi_0 + \varphi) - A(\psi_0) - A'(\psi_0)\varphi] \equiv F_0 + R(\varphi), \quad (29)$$

где $\varphi = \psi - \psi_0$, $A'(\psi_0)$ — линейный оператор, представляющий собой производную Фреше оператора $A(\psi)$ в точке ψ_0 , т. е. главная линейная часть оператора $A(\psi)$ в точке ψ_0 . Ввиду повышенной гладкости элементов F и $A(\psi_0)$, а также ввиду гладкости оператора $A(\psi)$ по ψ , для правой части (29) при достаточно малых T и φ справедливы оценки (так как оператор $R(\varphi)$ содержит только “квадратичные” по φ слагаемые)

$$\|F_0\| \leq CT^\delta, \quad \|R(\varphi)\| \leq C\|\varphi\|^2, \quad \|R(\varphi_2) - R(\varphi_1)\| \leq C \max_i \|\varphi_i\| \|\varphi_2 - \varphi_1\|. \quad (30)$$

Далее нашей задачей будет показать, что линейный оператор $A'(\psi_0)$ имеет ограниченный обратный и, следовательно, уравнение (29) может быть записано в виде

$$\varphi = [A'(\psi_0)]^{-1}F_0 + [A'(\psi_0)]^{-1}R(\varphi) \equiv K(\varphi). \quad (31)$$

В силу соотношений (30) легко проверить, что при достаточно малом $T > 0$ оператор $K(\varphi)$ в правой части последнего соотношения переводит достаточно малый шар $\mathcal{B}_r = \{\varphi : \|\varphi\| \leq r\}$ в себя и является там сжимающим, т. е. имеет в \mathcal{B}_r единственную неподвижную точку, что и дает решение уравнения (28), а тем самым и задачи (9)–(14).

1. Alt H. W., Luckhaus S. Quasilinear elliptic-parabolic differential equations // Math. Z. – 1983. – **183**, No 1. – P. 311–341.
2. Van Duyn C. J., Peletier L. A. Nonstationary filtration in partially saturated porous media // Arch. Ration. Mech. Anal. – 1982. – **78**, No 2. – P. 173–198.
3. Bertsch M., Hulshof J. Regularity results for an elliptic-parabolic free boundary problem // Trans. Amer. Math. Soc. – 1986. – **297**, No 1. – P. 337–350.
4. Di Benedetto E., Gariepy R. Local behavior of solutions of an elliptic-parabolic equation // Arch. Ration. Mech. Anal. – 1987. – **97**, No 1. – P. 1–17.
5. Fasano A., Primicerio M. Nonstationary filtration in partially saturated porous media // J. Inst. Math. Appl. – 1979. – **23**, No 4. – P. 503–517.
6. Hulshof J. An elliptic-parabolic free boundary problem: continuity of the interface // Proc. Royal Soc. Edinburgh. – 1987. – **106A**, No 3. – P. 327–339.
7. Hulshof J., Peletier L. A. An elliptic-parabolic free boundary problem // Nonlinear Anal: Theory, Meth. Appl. – 1986. – **10**, No 12. – P. 1327–1346.
8. Van Duyn C. J. Nonstationary filtration in partially saturated porous media: continuity of the free boundary // Arch. Ration. Mech. Anal. – 1982. – **79**, No 3. – P. 261–265.
9. Gianni R., Mannucci P. A free boundary problem for a degenerate parabolic equation: Regularity of the solution // Adv. Math. Sci. Appl. – 1999. – **9**, No 1. – P. 557–569.
10. Chen X., Friedman A., Kimura T. Nonstationary filtration in partially saturated porous media // Eur. J. Appl. Math. – 1994. – **5**, No 3. – P. 405–429.
11. Mannucci P., Vazquez J. L. Viscosity solutions for elliptic-parabolic problem // Nonlinear Different. Equal. Appl. – 2007. – **14**, No 1–2. – P. 75–90.
12. Bazaliy B. V., Degtyarev S. P. Classical solutions of many-dimensional elliptic-parabolic free boundary problems // Ibid. – 2009. – **16**, No 4. – P. 421–443.

13. *Hanzawa E.-I.* Classical solutions of the Stefan problem // *Tohoku Math. J.* – 1981. – **33**. – P. 297–335.
14. *Ладыженская О. А., Солонников В. А., Уральцева Н. Н.* Линейные и квазилинейные уравнения параболического типа. – Москва: Наука, 1967. – 736 с.
15. *Солонников В. А.* Разрешимость задачи о движении вязкой несжимаемой жидкости, ограниченной свободной поверхностью // *Изв. АН СССР. Сер. мат.* – 1977. – **41**, № 6. – P. 1388–1424.

*Институт прикладной математики
и механики НАН Украины, Донецк*

Поступило в редакцию 26.04.2013

С. П. Дегтярьов

Про гладкий розв'язок квазілінійного еліптико-параболічного рівняння

Розглянуто задачу з невідомою межею розділу областей параболічності та еліптичності квазілінійного еліптико-параболічного рівняння. Ця задача моделює фільтрацію в частково насиченому пористому середовищі. Локально за часом доведено існування гладкого розв'язку задачі, у тому числі гладкість невідомої межі.

S. P. Degtyarev

On a smooth solution of a quasilinear elliptic-parabolic equation

We consider the free boundary problem with unknown boundary between the domains of ellipticity and parabolicity of a quasilinear elliptic-parabolic equation. The problem models the filtration in a partially saturated porous medium. We prove locally in time the existence of a smooth solution of the problem including the smoothness of the free boundary.

А. С. Коротков, Л. М. Тимошкевич

Аналог теореми Сміта для злічених графів Кокстера

*(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. С. Самойленком)**Досліджено індекси злічених графів Кокстера. Доведено твердження про монотонність індексу і аналог теореми Сміта.*

У даній роботі спектральну теорію злічених графів розуміємо в сенсі [1–3]. Для злічених графів мають місце аналоги відомих теорем спектральної теорії скінченних графів (наприклад, теореми парності, див. [4]). Мета роботи — одержати деякі результати про індекси злічених графів, зокрема аналог теореми Дж. Сміта: опис злічених графів Кокстера, для яких індекс дорівнює $\sqrt{\sqrt{5} + 2}$. Матеріал, який стосується спектральної теорії скінченних графів, зокрема графів Кокстера, поняття характеристичного поліному та індексу, теореми Дж. Сміта та ін., див., наприклад у [5–10]. Індекси графів мають широке коло застосувань, зокрема, у теорії представлень, де розглядаються умови існування наборів підпросторів гільбертового простору, зв'язаних певними умовами (див. [11]).

1. Злічені графи Кокстера. Нагадаємо деякі означення і факти зі спектральної теорії злічених графів ([1, 2] та ін). У роботі застосовується термінологія теорії графів, зокрема вершини та ребра графа, суміжні вершини, інцидентні вершина та ребро, степінь вершини, порядок графа, шлях, зв'язний граф, компоненти зв'язності графа, цикл, дерево тощо. Надалі під терміном “граф” ми розуміємо впорядковану пару (V, R) , в якій V — деяка непорожня множина (множина вершин) і R — множина, що складається з неупорядкованих пар різних елементів V (множина ребер).

Графом Кокстера \mathbf{G} називаємо пару (G, f) , в якій G — граф і f — відображення множини ребер цього графа G в множину, що складається з символу ∞ і натуральних чисел, більших за 2. Будемо казати, що G — граф, підпорядкований графу Кокстера $\mathbf{G} = (G, f)$.

Для простоти сприймання граф Кокстера почасти представляють схемою, що зображує підпорядкований граф, приписуючи ще над кожним ребром e число $f(e)$, яке називатимемо “позначкою” на ребрі. Прийнято опускати приписування на ребрах числа 3, і такі ребра ще називатимемо непозначеними, а ребра з позначкою, що більша або дорівнює 4, — позначеними.

Зліченим графом Кокстера називають граф зі зліченою множиною вершин. Для зручності записів позначимо через $\text{Fin}(\mathbf{G})$ множину всіх скінченних підграфів графа \mathbf{G} .

Зауваження 1. Звичайні графи є підмножиною графів Кокстера, для них функція f — це відображення в число 3. Ми називатимемо граф Кокстера просто графом, якщо з контексту зрозуміло, що мова йде про графи Кокстера. Для позначення графів Кокстера будемо використовувати напівжирний шрифт.

Зауваження 2. Називатимемо граф Кокстера зв'язним, деревом, циклом і т. п., якщо підпорядкований граф задовольняє ці властивості.

Вважатимемо, що $\infty \geq n$, де n — довільне натуральне число або символ ∞ , причому рівність досягається тоді і лише тоді, коли $n = \infty$. Для злічених графів (V, R) вважатимемо, що $|V| = \infty$.

Нехай $\mathbf{G} = (G, f)$ — граф Кокстера. Граф $\mathbf{G}_1 = (G_1, f_1)$ називається *підграфом* графа $\mathbf{G} = (G, f)$, — якщо G_1 підграф G , і для довільного ребра e графа G_1 має місце нерівність $f_1(e) \leq f(e)$.

Для позначення того, що \mathbf{G}_1 є підграфом \mathbf{G} , використовуватимемо включення: $\mathbf{G}_1 \subset \mathbf{G}$.

Зафіксуємо порядок, в якому будемо розглядати вершини графа Кокстера. З кожним графом $\mathbf{G} = (G, f)$ та порядком вершин пов'язують матрицю суміжності $A(\mathbf{G}) = (a_{ij})_{i,j=1}^n$, де $n = |\mathbf{G}|$ — кількість вершин графа, а елементи матриці $a_{ij} = 2 \cos \frac{\pi}{k}$, якщо $f(\{i, j\}) = k$, $a_{ij} = 2$, якщо $f(\{i, j\}) = \infty$, і $a_{ij} = 0$, якщо вершини i та j не сполучені ребром.

Таким чином, $A(\mathbf{G})$ — симетрична дійсна матриця з нулями на головній діагоналі. Якщо граф \mathbf{G} скінченний, тобто $|V| < \infty$, то $A(\mathbf{G})$ є квадратною матрицею порядку $|V|$. Для злічених графів \mathbf{G} матриця $A(\mathbf{G})$ нескінченна вправо і вниз. Вигляд матриці суміжності залежить від порядку, в якому розглядаються вершини. Однак матриці суміжності одного і того ж графа при різних нумераціях вершин пов'язані між собою відношенням подібності.

Нагадаємо, що *спектром* квадратної матриці порядку n називається множина її власних значень. Оскільки матриця суміжності $A(\mathbf{G})$ скінченного графа \mathbf{G} симетрична ($a_{ij} = a_{ji}$), то її спектр дійсний. Позначимо точки спектра (власні значення матриці) через λ_i ($i = 1, \dots, n$) та розташуємо їх у незростаючому порядку $\lambda_{\mathbf{G}} = \lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n$. Найбільше власне значення $\lambda_{\mathbf{G}}$ називають *індексом* графа \mathbf{G} . Спектр матриці суміжності будемо позначати $\sigma(\mathbf{G})$ та називати спектром графа \mathbf{G} . Спектр графа не залежить від способу нумерації його вершин та є інваріантом графа. Для характеристичного многочлена матриці суміжності скористаємося позначенням $P_{\mathbf{G}}(\lambda) = |\lambda I - A(\mathbf{G})|$. Поняття індексу поширимо на злічені графи таким чином:

Означення 1. Індексом зліченого графа називається додатне число або символ ∞ , визначені рівністю

$$\text{ind } \Gamma = \sup_{\mathbf{G} \in \text{Fin}(\Gamma)} \text{ind } \mathbf{G}.$$

Твердження 1. Індекс зліченого графа дорівнює супремуму індексів його компонент зв'язності.

Доведення. Нехай $\Gamma = \Gamma_1 \sqcup \Gamma_2 \sqcup \dots$ — розклад графа Γ на компоненти зв'язності. Символом \sqcup позначається диз'юнктне об'єднання (об'єднання множин, що попарно не перетинаються). Розглянемо довільний скінченний підграф \mathbf{G} графа Γ . Має місце розклад

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_1 \sqcup \mathbf{G}_2 \sqcup \dots, \quad \mathbf{G}_i \subset \Gamma_i, \quad i \in \mathbb{N}.$$

Оскільки \mathbf{G} скінченний, то лише скінченна кількість $\mathbf{G}_i \neq \emptyset$. Тому мають місце рівності

$$\text{ind } \Gamma = \sup_{\mathbf{G}} \text{ind } \mathbf{G} = \sup_{\mathbf{G}} \sup_{i \in \mathbb{N}} \text{ind } \mathbf{G}_i = \sup_{i \in \mathbb{N}} \sup_{\mathbf{G}} \text{ind } \mathbf{G}_i = \sup_{i \in \mathbb{N}} \sup_{\mathbf{G}_i} \text{ind } \mathbf{G}_i = \sup_{i \in \mathbb{N}} \text{ind } \Gamma_i.$$

Далі розглядатимемо лише зв'язні графи скінченного степеня.

Теорема 1. Нехай Γ — злічений граф, $\{\Gamma_n\}_{n=1}^{\infty}$ — послідовність його скінчених підграфів, що задовольняє умови:

- а) $\Gamma_n \subset \Gamma_{n+1}$ для всіх натуральних n ;
- б) $\bigcup_{n \in \mathbb{N}} \Gamma_n = \Gamma$.

Тоді $\text{ind } \Gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \text{ind } \Gamma_n$.

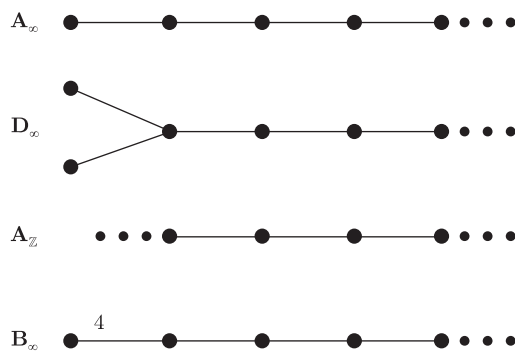


Рис. 1

Наслідок 1. Нехай Γ^1, Γ^2 — злічені графи, $\{\Gamma_n^1\}_{n=1}^\infty, \{\Gamma_n^2\}_{n=1}^\infty$ — послідовності скінченних підграфів Γ^1 і Γ^2 відповідно. Припустимо, що ці послідовності задовольняють умови:

- а) графи Γ_n^1 та Γ_n^2 ізоморфні при кожному $n \in \mathbb{N}$;
- б) для всіх $n \in \mathbb{N}$ мають місце включення $\Gamma_n^1 \subset \Gamma_{n+1}^1, \Gamma_n^2 \subset \Gamma_{n+1}^2$;
- в) $\bigcup_{n \in \mathbb{N}} \Gamma_n^1 = \Gamma^1, \bigcup_{n \in \mathbb{N}} \Gamma_n^2 = \Gamma^2$.

Тоді $\text{ind } \Gamma^1 = \text{ind } \Gamma^2$.

Приклад 1. Граф \mathbf{A}_∞ визначається як нескінченний вправо ланцюг (рис. 1).

При обчисленні індекса цього графа як підграф Γ_n можна обрати граф \mathbf{A}_n , утворений першими n вершинами. Індекс цього графа відомий (див. [5, 8]) і дорівнює

$$\text{ind } \mathbf{A}_n = 2 \cos \frac{\pi}{n+1}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

При $n \rightarrow \infty$ цей вираз прямує до 2. Отже, $\text{ind } \mathbf{A}_\infty = 2$.

Приклад 2. Граф \mathbf{D}_∞ є нескінченним вправо ланцюгом з розгалуженням (див. рис. 1).

Його можна розглядати як границю n -вершинних графів Динкіна $\mathbf{D}_n, n \geq 4$. При обчисленні $\text{ind } \mathbf{D}_\infty$ як Γ_n можна обрати підграф \mathbf{D}_n , утворений першими n вершинами, $n \geq 4$. Індекс графа \mathbf{D}_n дорівнює

$$\text{ind } \mathbf{D}_n = 2 \cos \frac{\pi}{2(n-1)}$$

(див. [5, 8]). При $n \rightarrow \infty$ маємо $\text{ind } \mathbf{D}_n \rightarrow 2$. Отже, $\text{ind } \mathbf{D}_\infty = 2$.

Приклад 3. Позначимо $\mathbf{A}_\mathbb{Z}$ нескінченну в обидві сторони цілочисельну пряму — граф, зображений на рис. 1.

Як Γ_n можна обрати граф Динкіна \mathbf{A}_n . Така сама серія обиралася для \mathbf{A}_∞ . Отже, $\text{ind } \mathbf{A}_\mathbb{Z} = \text{ind } \mathbf{A}_\infty = 2$.

Приклад 4. Граф \mathbf{B}_∞ визначається як нескінченний вправо ланцюг (див. рис. 1).

При обчисленні індекса цього графа як підграф Γ_n можна обрати граф \mathbf{B}_n , утворений першими $n \geq 2$ вершинами. Індекс цього графа відомий (див. [6]) і дорівнює

$$\text{ind } \mathbf{B}_n = 2 \cos \frac{\pi}{2n}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

При $n \rightarrow \infty$ цей вираз прямує до 2. Отже, $\text{ind } \mathbf{B}_\infty = 2$.

Твердження 2. Нехай Γ — злічений граф. Тоді $\text{ind } \Gamma \leq \text{deg } \Gamma$.

2. Операції на злічених графах Кокстера. Розглянемо деякі операції на злічених графах Кокстера.

Нехай $\mathbf{G} = (G, f)$ — злічений граф Кокстера.

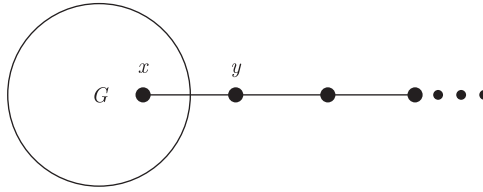


Рис. 2

1. *Операція видалення вершини.* Зафіксуємо вершину x графа \mathbf{G} . Введемо до розгляду граф $G_1 = (V_1, R_1)$, множина вершин якого $V_1 = V \setminus x$, а множина ребер одержується з R видаленням ребер, інцидентних вершині x . Введемо до розгляду функцію f_1 , яка є обмеженням функції f на множину ребер графа G_1 . Тоді граф Кокстера $\mathbf{G}_1 = (G_1, f_1)$ позначається $\mathbf{G} - x$ і називається графом Кокстера, одержаним з графа \mathbf{G} видаленням вершини x .

2. *Операція видалення ребра.* Зафіксуємо ребро e графа $\mathbf{G} = (V, R)$. Розглянемо граф $G_1 = (V_1, R_1)$, множина вершин якого $V_1 = V$, а множина ребер $R_1 = R \setminus e$. Введемо в розгляд функцію f_1 , яка є обмеженням функції f на множину ребер графа G_1 . Тоді граф $\mathbf{G}_1 = (G_1, f_1)$ позначається $\mathbf{G} - e$ і називається графом Кокстера, одержаним з графа \mathbf{G} видаленням ребра e .

3. *Операція зменшення мітки на ребрі.* Зафіксуємо ребро e графа $G = (V, R)$. Введемо в розгляд функцію f_1 , яка тотожно рівна функції f на множині ребер $R \setminus e$, а на ребрі e $f_1(e) < f(e)$. Тоді граф $\mathbf{G}_1 = (G, f_1)$ називається графом Кокстера, одержаним з графа \mathbf{G} зменшенням мітки на ребрі e . Можна сформулювати означення підграфа в термінах операцій над графами. Підграфом графа \mathbf{G} будемо називати граф, який можна одержати з \mathbf{G} застосуванням операцій видалення вершин та ребер, чи зменшенням мітки на ребрі.

Нагадаємо властивості операцій над скінченними зв'язними графами Кокстера.

Твердження 3. *Нехай Γ — скінченний зв'язний граф. Тоді при видаленні вершини або ребра чи зменшенні мітки на ребрі Γ індекс зменшується (див. [5, 8]).*

Твердження 4. *Нехай Γ — злічений зв'язний граф. При видаленні вершини або ребра чи підрозбитті внутрішнього ребра Γ його індекс не збільшується.*

Наслідок 2. *Нехай Γ_1, Γ_2 — злічені графи та $\Gamma_1 \subseteq \Gamma_2$. Тоді $\text{ind } \Gamma_1 \leq \text{ind } \Gamma_2$.*

3. Індеси злічених графів, що складаються зі скінченного графа та нескінченного ланцюга. Такі графи складаються зі скінченного графа \mathbf{G} , нескінченного ланцюга та ребра $\{x, y\}$, що їх з'єднує. Граф такого виду можна задати зліченною кількістю пар (\mathbf{G}, x) .

Теорема 2. *Нехай злічений граф (\mathbf{G}, x) складається зі скінченного графа та нескінченного ланцюга (рис. 2). Тоді:*

1. *Якщо $(\mathbf{G}, x) \in \{\mathbf{A}_\infty, \mathbf{D}_\infty, \mathbf{B}_\infty\}$, то $\text{ind}(\mathbf{G}, x) = 2$.*

2. *Якщо $(\mathbf{G}, x) \notin \mathbf{A}_\infty, \mathbf{D}_\infty, \mathbf{B}_\infty$, то $\text{ind}(\mathbf{G}, x) > 2$ та є максимальним коренем рівняння*

$$\frac{P_{\mathbf{G}-x}(\lambda)}{P_{\mathbf{G}}(\lambda)} = \frac{\lambda + \sqrt{\lambda^2 - 4}}{2}.$$

4. **Злічені графи Кокстера, індекси яких належать проміжку $[2; \sqrt{\sqrt{5} + 2}]$.** Наведемо аналог відомої теореми Дж. Сміта для злічених графів.

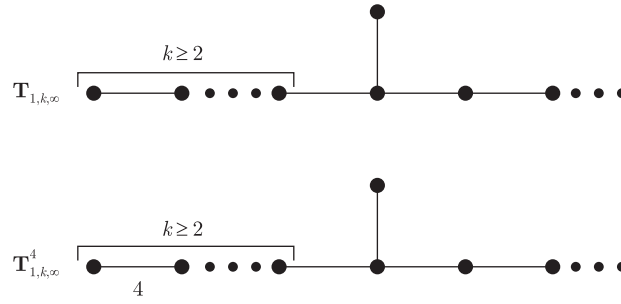


Рис. 3

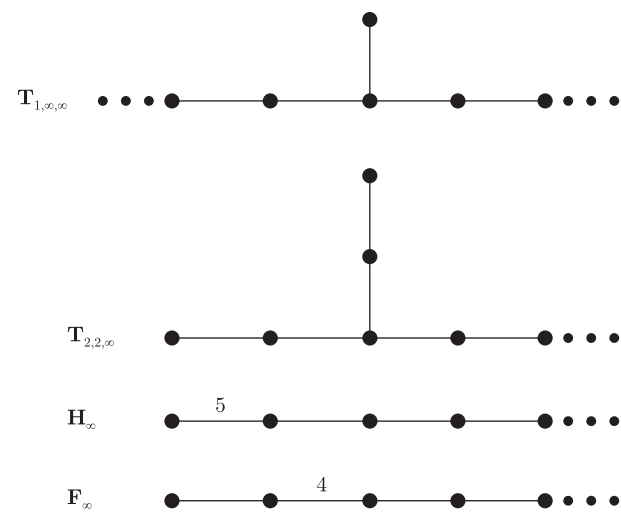


Рис. 4

Теорема 3. Нехай Γ — зліченний зв'язний граф. Тоді:

- 1) $\text{ind } \Gamma \geq 2$;
- 2) якщо $\text{ind } \Gamma = 2$, то Γ є одним із таких графів: \mathbf{A}_{∞} , \mathbf{D}_{∞} , $\mathbf{A}_{\mathbb{Z}}$, \mathbf{B}_{∞} ;
- 3) якщо $\text{ind } \Gamma \in \left(2; \sqrt{\sqrt{5} + 2}\right)$, то Γ є одним із графів серії: $\mathbf{T}_{1,k,\infty}$, $k \geq 2$, $\mathbf{T}_{1,k,\infty}^4$, $k \geq 2$ (рис. 3);
- 4) якщо $\text{ind } \Gamma = \sqrt{\sqrt{5} + 2}$, то Γ є одним із графів: $\mathbf{T}_{1,\infty,\infty}$, $\mathbf{T}_{2,2,\infty}$, \mathbf{H}_{∞} , \mathbf{F}_{∞} (рис. 4).

Доведення. 1. Випливає з наслідка 2, оскільки нескінченний ланцюг \mathbf{A}_{∞} є підграфом довільного зліченного зв'язного графа та має індекс 2.

2. Згідно із теоремою Сміта, скінченні графи, відмінні від графів Динкіна–Кокстера, мають індекс, не менший за 2. Якщо зліченний граф містить вершину степеня 4 або ребро з міткою, строго більшою за 4, то він міститиме і скінченний підграф, індекс якого строго більший за 2. Аналогічно, індекс зліченного графа буде строго більший за 2, якщо він містить два ребра з мітками на них принаймні 4. Отже, якщо $\text{ind } \Gamma = 2$, то скінченними підграфами Γ можуть бути лише графи Динкіна–Кокстера \mathbf{A}_n , \mathbf{D}_n та \mathbf{B}_n та $\text{deg } \Gamma = 2$ або $\text{deg } \Gamma = 3$. Легко переконатися, що цю умову задовольняють лише графи \mathbf{A}_{∞} , \mathbf{B}_{∞} , $\mathbf{A}_{\mathbb{Z}}$ у випадку, коли $\text{deg } \Gamma = 2$, та \mathbf{D}_{∞} у випадку, коли $\text{deg } \Gamma = 3$.

3–4. Доведення цих пунктів теореми досить громіздке, здійснюється методом заборонених підграфів та перебором, з використанням теореми 1.

1. Mohar B. The spectrum of an infinite graph // Linear Algebra Appl. – 1982. – **48**. – P. 245–256.
2. Mohar B., Woess W. A survey on spectra of infinite graphs // Bull. London Math. Soc. – 1989. – **21**. – P. 209–234.
3. von Below J. An index theory for uniformly locally finite graphs // Linear Algebra Appl. – 2009. – **431**, iss. 1–2. – P. 1–19.
4. Godsil C. P., Mohar B. Walk-generating functions and spectral measures of infinite graphs // Ibid. – 1988. – **107**. – P. 191–206.
5. Цветкович Д., Дуб М., Захс Х. Спектры графов, теория и применение. – Киев: Наук. думка, 1984. – 384 с.
6. Goodman F. M., de la Harpe P., Jones V. F. R. Coxeter graphs and towers of algebras. – New York: Springer, 1989. – 288 p.
7. Brouwer A. E., Haemers W. H. Spectra of graphs. – New York: Springer, 2012. – 245 p.
8. Москалева Ю. П., Самойленко Ю. С. Введение в спектральную теорию графов. – Киев: Центр учеб. лит., 2007. – 116 с.
9. Самойленко Ю. С., Тимошкевич Л. М. Про спектральну теорію графів Кокстера // У світі математики. – 2009. – **15**, No 3. – С. 14–24.
10. Коротков А. С., Самойленко Ю. С. Про індекси злічених графів // Там само. – 2012. – **18**, No 3. – С. 7–17.
11. Самойленко Ю. С., Стрелец А. В. О простых n -ках подпространств в гильбертовом пространстве // Укр. мат. журн. – 2009. – **61**, No 12. – С. 1668–1703.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 15.04.2013

А. С. Коротков, Л. М. Тимошкевич

Аналог теоремы Смита для счетных графов Кокстера

Исследованы индексы счетных графов Кокстера. Доказаны утверждения о монотонности индекса и аналог теоремы Смита.

A. S. Korotkov, L. M. Tymoshkevych

Smith-type theorem for countable Coxeter graphs

Index of infinite Coxeter graphs are investigated. It proves monotony of index and Smith-like theorem.

Групи ізометрій розширеного простору Хеммінга та нескінченновимірною гіперкуба

(Представлено академіком НАН України М. О. Перестюком)

Розглянуто конструкцію розширеного простору Хеммінга — простору нескінченних послідовностей над деяким скінченним алфавітом, відстань між двома послідовностями в якому обчислюється як число їх попарно різних координат (у випадку, коли воно скінченне) і дорівнює ∞ , якщо таких координат нескінченна кількість. Введеному простору взаємно однозначно відповідає незв'язний граф — нескінченновимірний гіперкуб. Охарактеризовано групу ізометрій розширеного простору Хеммінга в термінах вінцевих добутоків, а отже, й групу автоморфізмів нескінченновимірною гіперкуба.

1. Нехай n — деяке натуральне число. Нагадаємо, що простором Хеммінга (H_n, d_{H_n}) називається метричний простір, заданий на множині всіх булевих векторів довжини n , відстань d_{H_n} між якими визначається як кількість їх попарно різних координат:

$$d_{H_n}(\bar{x}, \bar{y}) = \sum_{i=1}^n |x_i - y_i|, \quad (1)$$

де $\bar{x} = (x_1, \dots, x_n)$, $\bar{y} = (y_1, \dots, y_n) \in H_n$. Простір Хеммінга H_n природним чином визначає граф, що називається гіперкубом вимірності n , вершинами якого є точки простору H_n , і дві вершини $\bar{x}, \bar{y} \in H_n$ з'єднані ребром тоді і тільки тоді, коли $d_{H_n}(\bar{x}, \bar{y}) = 1$, тобто вектори \bar{x} і \bar{y} відрізняються однією координатою. І навпаки, якщо визначити гіперкуб вимірності n як граф, вершинами якого є $(0, 1)$ -послідовності довжини n , і дві послідовності з'єднані ребром, якщо вони відрізняються лише однією координатою, то метричний простір, який визначається цим графом (тобто простір, заданий на множині вершин графа, відстань між вершинами визначається як довжина найкоротшого шляху, що їх з'єднує), буде простором Хеммінга. Тому простір Хеммінга і гіперкуб даної вимірності часто отожднюють. Група ізометрій простору Хеммінга або група автоморфізмів гіперкуба H_n добре відома. Це так звана гіпероктаедральна група, яка ізоморфна вінцевому добутку $S_n \wr C_2$ симетричної групи S_n степеня n і циклічної групи C_2 порядку 2.

До нескінченно вимірних узагальнень просторів Хеммінга можна віднести злічений простір Хеммінга [1, 2], простір Безіковича або Безіковича–Хеммінга [3, 4], простори Хеммінга періодичних послідовностей [2, 5], а як узагальнення гіперкуба скінченної вимірності — нескінченновимірний гіперкуб [7].

У повідомленні розглядається розширений простір Хеммінга і розширений узагальнений простір Хеммінга та пов'язані з ними нескінченновимірні графи, які природно називати нескінченновимірними гіперкубами. При цьому метричний підпростір розширеного простору Хеммінга, який є ізометричним зліченному простору Хеммінга, визначає зв'язну компоненту нескінченновимірною гіперкуба. Основним результатом повідомлення є характеристика

групи ізометрій розширеного простору Хеммінга, як над множиною $(0, 1)$ -послідовностей, так і над довільною скінченною множиною.

2. Нехай X — деяка непорожня множина, $[0; +\infty] = [0; +\infty) \cup \{\infty\}$. Функція $d: X \times X \rightarrow [0; +\infty]$ називається *розширеною метрикою* (див., наприклад, [6, с. 4]), якщо виконуються такі умови:

- 1) $d(x, y) = 0$ тоді і лише тоді, коли $x = y$;
- 2) $d(x, y) = d(y, x)$;
- 3) для функції d виконується нерівність трикутника.

Пара (X, d) називається *розширеним метричним простором*. Різниця між метричним простором і розширеним метричним простором полягає в тому, що метрика останнього може набувати значень ∞ .

Нехай $A = \{a_1, a_2, \dots\}$ — деяка зліченна множина, $\text{Bool}(A)$ — множина всіх підмножин множини A . Визначимо функцію

$$d_{H_{\mathbb{R}}}: \text{Bool}(A) \times \text{Bool}(A) \rightarrow [0; +\infty]$$

для довільних $U, V \in \text{Bool}(A)$ таким чином:

$$d_{H_{\mathbb{R}}}(U, V) = |U \Delta V|,$$

де Δ — знак симетричної різниці множин, причому $|U \Delta V| = \infty$, якщо $U \Delta V$ — нескінченна множина. Функція d_H є розширеною метрикою на $\text{Bool}(A)$. Розширений метричний простір $(\text{Bool}(A), d_H)$ називатимемо *розширеним простором Хеммінга*, а оскільки він визначається на континуальній множині, позначатимемо його $H_{\mathbb{R}}$. Кожній підмножині $U \in \text{Bool}(A)$ можна поставити у відповідність її характеристичну функцію, що однозначно визначає нескінченну $(0, 1)$ -послідовність. Тому $H_{\mathbb{R}}$ допускає іншу інтерпретацію: він є розширеним метричним простором, визначеним на множині усіх нескінченних $(0, 1)$ -послідовностей, відстань між якими дорівнює числу попарно різних координат у випадку, коли послідовності відрізняються скінченним числом координат, та дорівнює ∞ , якщо кількість таких координат нескінченна.

Злічений метричний підпростір $H_{\mathbb{N}}$ розширеного простору $H_{\mathbb{R}}$, який складається з тих $(0, 1)$ -послідовностей, що мають тільки скінченну кількість ненульових координат, в роботі [1] названо зліченим простором Хеммінга. Не важко переконатися, що має місце таке твердження.

Твердження 1. *Розширений простір Хеммінга $H_{\mathbb{R}}$ можна зобразити у вигляді континуального диз'юнктного об'єднання підпросторів, ізометричних $H_{\mathbb{N}}$, причому так, що відстань між двома довільними точками ізометричних копій $H_{\mathbb{N}}$ дорівнюватиме ∞ .*

Розширений простір Хеммінга $H_{\mathbb{R}}$ визначає простий граф — нескінченновимірний гіперкуб, вершинами якого є точки простору $H_{\mathbb{R}}$, які трактуємо як нескінченні $(0, 1)$ -послідовності, причому дві $(0, 1)$ -послідовності з'єднані ребром тоді і тільки тоді, коли вони відрізняються тільки однією координатою (див. [7]). Нескінченновимірний гіперкуб є незв'язним графом, а його компоненти зв'язності попарно ізоморфні. Крім того, метричні простори, що визначаються компонентами зв'язності цього гіперкуба, ізометричні зліченному простору Хеммінга $H_{\mathbb{N}}$.

3. Нагадаємо означення вінцевого добутку груп підстановок. Нехай $(G_1, X_1), (G_2, X_2)$ — групи підстановок. Група підстановок $(G, X_1 \times X_2) = (G_1, X_1) \wr (G_2, X_2)$ називається *вінцевим добутком груп (G_1, X_1) і (G_2, X_2)* (див. [8]), якщо для кожного елемента $u \in G$ виконуються такі умови:

- 1) якщо $(x_1, x_2)^u = (y_1, y_2)$, то значення y_1 залежить лише від x_1 ;
- 2) для фіксованого x_1 відображення $g_2(x_1)$, що визначається рівністю $g_2(x_1)(x_2) = y_2$, є перетворенням множини X_2 і належить групі G_2 .

З означення випливає, що елементи $u \in G$ можна задавати так званими таблицями $u = [g_1, g_2(x_1)]$, де $g_1 \in G_1$, $g_2(x_1) \in G_2^{X_1}$. При цьому кожне перетворення $u \in G$ діє на елементи $(x_1, x_2) \in X_1 \times X_2$ за таким правилом

$$(x_1, x_2)^u = (x_1^{g_1}, x_2^{g_2(x_1)}).$$

Крім такої реалізації групи $G_1 \wr G_2$ розглядається також реалізація цієї групи на множині $X_2^{X_1}$. А саме, експоненціюванням (G_2, X_2) за допомогою (G_1, X_1) називається група підстановок $(G_1 \wr G_2, X_2^{X_1})$, кожен елемент якої $u = [g_1, g_2(x_1)]$ діє на функцію $f(t) \in X_2^{X_1}$ за правилом:

$$f(t)^{[g_1, g_2(x_1)]} = f(t_1^g)^{g_2(x_1)}.$$

У цій роботі використовуватиметься остання реалізація вінцевого добутку, тобто експоненціювання груп підстановок.

Нехай $S_{\mathbb{N}}, S_{\mathbb{R}}$ — симетричні групи над множиною натуральних чисел \mathbb{N} і множиною дійсних чисел \mathbb{R} відповідно, C_2 — регулярна циклічна група другого порядку. Носієм функції $g_2(x_1) \in C_2^{\mathbb{N}}$ називається множина $\text{supp}(g_2)$ всіх таких $x_1 \in \mathbb{N}$, що $g_2(x_1) \neq \text{Id}_{C_2}$. Група $S_{\mathbb{N}} \wr C_2$ містить підгрупу

$$S_{\mathbb{N}} \bar{\wr} C_2 = \{[g_1, g_2(x_1)] \mid |\text{supp}(g_2)| < \infty\},$$

яка називається обмеженим вінцевим добутком груп підстановок $S_{\mathbb{N}}$ і C_2 .

Нам потрібне буде таке твердження з [1], яке сформулюємо у вигляді лемми.

Лема 1 [1]. *Група ізометрій зліченного простору Хеммінга $H_{\mathbb{N}}$ ізоморфна обмеженому вінцевому добутку $S_{\mathbb{N}} \bar{\wr} C_2$.*

Пізніше в [7] лему 1 було доведено в термінах груп автоморфізмів компоненти зв'язності нескінченновимірного гіперкуба. Крім того, в цій роботі було також показано, що звуження кожного автоморфізму нескінченновимірного гіперкуба на довільну його компоненту зв'язності збігається зі звуженням деякого регулярного автоморфізму на цю компоненту зв'язності. Узагальнимо цей результат, подаючи точне описання групи всіх ізометрій розширеного простору Хеммінга $H_{\mathbb{R}}$.

Теорема 1. *Група ізометрій розширеного простору Хеммінга $H_{\mathbb{R}}$ ізоморфна вінцевому добутку $S_{\mathbb{R}} \wr (S_{\mathbb{N}} \bar{\wr} C_2)$.*

Доведення. Спочатку покажемо, що кожен елемент $u \in S_{\mathbb{R}} \wr (S_{\mathbb{N}} \bar{\wr} C_2)$ діє як ізометрія на просторі $H_{\mathbb{R}}$. Справді, елемент u задається таблицею $u = [g, h(x)]$, де $g \in S_{\mathbb{R}}$ і $h(x): \mathbb{R} \rightarrow S_{\mathbb{N}} \bar{\wr} C_2$. З твердження 1 випливає, що елемент g переставляє підпростори, ізометричні $H_{\mathbb{N}}$, а отже, ізометричні між собою. Крім того, на кожному з таких підпросторів елемент u діє як деякий елемент групи $S_{\mathbb{N}} \bar{\wr} C_2$, який, згідно з лемою 1, діє як ізометрія. Отже, u діє як ізометрія на всьому розширеному просторі $H_{\mathbb{R}}$.

Нехай тепер f — деяка ізометрія простору $H_{\mathbb{R}}$. З твердження 1 випливає, що простір $H_{\mathbb{R}}$ можна зобразити в такому вигляді:

$$H_{\mathbb{R}} = \bigcup_{\alpha \in \mathbb{R}} H_{\mathbb{N}}^{\alpha},$$

де $H_{\mathbb{N}}^{\alpha}$ — ізометричні копії простору $H_{\mathbb{N}}$, причому $H_{\mathbb{N}}^{\alpha_1} \cap H_{\mathbb{N}}^{\alpha_2} = \emptyset$, якщо $\alpha_1 \neq \alpha_2$. Крім того, для довільних різних чисел $\alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{R}$ і для довільних точок $x_1, x_2 \in H_{\mathbb{R}}$ таких, що $x_1 \in H_{\mathbb{N}}^{\alpha_1}$, $x_2 \in H_{\mathbb{N}}^{\alpha_2}$ маємо співвідношення

$$d_{H_{\mathbb{R}}}(x_1, x_2) = \infty. \quad (2)$$

Розглянемо деяку точку y розширеного простору Хеммінга $H_{\mathbb{R}}$. Припустимо, що y належить підпростору $H_{\mathbb{N}}^{\alpha_1}$, і нехай образ цієї точки $f(y)$ належить $H_{\mathbb{N}}^{\alpha_2}$. Тоді з (2) випливає, що для довільної точки $z \in H_{\mathbb{N}}^{\alpha_1}$ її образ $f(z)$ також належить підпростору $H_{\mathbb{N}}^{\alpha_2}$. Це означає, що ізометрія f переставляє підпростори $H_{\mathbb{N}}^{\alpha}$, $\alpha \in \mathbb{R}$, причому може їх переставляти довільним чином. Крім того, на кожному підпросторі f діє ізометрично. З леми 1 отримуємо, що на кожному з підпросторів $H_{\mathbb{N}}^{\alpha}$, $\alpha \in \mathbb{R}$, f діє як елемент обмеженого вільного добутку $S_{\infty} \bar{\wr} C_2$. Таким чином, ізометрії f можна поставити у відповідність таблицю $[g, h(x)]$, де $g \in S_{\mathbb{R}}$, $h(x) \in S_{\mathbb{N}} \bar{\wr} C_2^{\mathbb{R}}$, тобто f є елементом вільного добутку $S_{\mathbb{R}} \wr (S_{\mathbb{N}} \bar{\wr} C_2)$. Теорему доведено.

Розширений метричний простір (X, d) називається однорідним, якщо група ізометрій $\text{Isom } X$ діє на ньому транзитивно.

Наслідок 1. *Розширений простір Хеммінга $H_{\mathbb{R}}$ є однорідним простором.*

4. Поряд з метричними просторами Хеммінга скінчених $(0, 1)$ -послідовностей розглядаються більш загальні конструкції, які часто називають узагальненими просторами Хеммінга. А саме, нехай $B = \{b_1, \dots, b_q\}$ — деякий алфавіт. Узагальненим простором Хеммінга $H_n(q)$ називається метричний простір, визначений на множині всіх послідовностей довжини n над алфавітом B , а відстань між двома такими послідовностями визначається, як і у формулі (1), як кількість їх попарно різних координат (див., наприклад, [2]). Група ізометрій узагальненого простору Хеммінга $H_n(q)$ також добре відома, вона ізоморфна вільному добутку $S_n \wr S_q$ симетричної групи S_n степеня n і симетричної групи S_q степеня q .

Розглянемо розширений узагальнений простір Хеммінга $H_{\mathbb{R}}(q)$. Для цього на множині всіх нескінчених послідовностей

$$H_{\mathbb{R}}(q) = \{\bar{x} = (x_1, x_2, \dots) \mid x_i \in B\}$$

введемо розширену метрику $d_{q, H_{\mathbb{R}}}$. Відстань $d_{q, H_{\mathbb{R}}}(\bar{x}, \bar{y})$ між довільними послідовностями $\bar{x}, \bar{y} \in H_{\mathbb{R}}(q)$ визначимо як число попарно різних координат у тому разі, коли таких координат скінченна кількість, та покладемо рівною ∞ , якщо таких координат нескінченно багато. За розширеним метричним простором також можна визначити відповідний граф — узагальнений нескінченновимірний гіперкуб, множина вершин якого є множиною точок $H_{\mathbb{R}}(q)$, і дві послідовності $\bar{x}, \bar{y} \in H_{\mathbb{R}}(q)$ з'єднані ребром тоді і тільки тоді, коли $d_{q, H_{\mathbb{R}}}(\bar{x}, \bar{y}) = 1$, тобто вони відрізняються однією координатою. Так визначений граф також незв'язний і має ізоморфні компоненти зв'язності. Зауважимо, що як і для скінчених просторів Хеммінга, графова метрика, визначена на узагальненому нескінченновимірному гіперкубі, буде збігатися з розширеною метрикою Хеммінга.

Охарактеризуємо групу ізометрій введеного нами простору або, що те саме, групу автоморфізмів узагальненого нескінченновимірного гіперкуба.

Теорема 2. *Для довільного натурального $q \geq 2$ група ізометрій розширеного узагальненого простору Хеммінга $H_{\mathbb{R}}(q)$ ізоморфна вільному добутку $S_{\mathbb{R}} \wr (S_{\mathbb{N}} \bar{\wr} S_q)$.*

Доведення цієї теореми аналогічне доведенню теореми 1. Враховуючи властивості дії вільного добутку $S_{\mathbb{R}} \wr (S_{\mathbb{N}} \bar{\wr} S_q)$ на $H_{\mathbb{R}}(q)$, з цієї теореми дістаємо

Наслідок 2. *Розширений узагальнений простір Хеммінга $H_{\mathbb{R}}(q)$ є однорідним простором.*

Роботу частково підтримано Державним агентством з питань науки, інновацій та інформатизації України (№ ДР 0112U005849).

1. Олійник Б. В. Універсальність злічених просторів Хеммінга щодо ізоморфних занурень // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. фіз.-мат. науки. – 1996. – Вип. 2. – С. 53–62.
2. Cameron P. J., Tarzi S. Limits of cubes // Topol. and its Appl. – 2008. – **155**. – P. 1454–1461.
3. Blanchard F., Formenti E., Kurka P. Cellular automata in Cantor, Besicovitch and Weil topological spaces // Complex Systems. – 1997. – **11**. – P. 107–123.
4. Вершик А. М. Теория убывающих последовательностей измеримых разбиений // Алгебра и анализ. – 1994. – **6**, № 4. – С. 1–68.
5. Олійник Б. В., Суцанский В. И. Группы изометрий пространств Хемминга периодических последовательностей // Сиб. мат. журн. – 2013. – **54**, № 1. – С. 163–179.
6. Deza M. M., Deza E. Encyclopedia of distances. – Berlin: Springer, 2009. – 590 p.
7. Pankov M. A Note on automorphisms of the infinite-dimensional hypercube graph // Electron. J. Combinatorics. – 2012. – **19**. – P. 23.
8. Kaluzhnin L. A., Beletskij P. M., Fejnberg V. Z. Kranzprodukte. – Leipzig: Teubner, 1987. – 167 p.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 02.04.2013

Б. В. Олійник

Группы изометрий расширенного пространства Хемминга и бесконечномерного гиперкуба

Введена в рассмотрение конструкция расширенного пространства Хемминга — пространства бесконечных последовательностей над некоторым конечным алфавитом, расстояние между двумя последовательностями в котором определяется как количество различных координат (в случае, когда оно конечно) и равно ∞ , если таких координат бесконечное количество. Введенному пространству взаимно однозначно соответствует несвязный граф — бесконечномерный гиперкуб. Приведено полное описание группы изометрий расширенного пространства Хемминга в терминах сплетений, а следовательно, и группы автоморфизмов бесконечномерного гиперкуба.

B. V. Oliynyk

Isometry groups of an extended Hamming space and an infinite-dimensional hypercube

The construction of an extended Hamming space defined on the infinite sequences over some finite alphabet is considered. The distance between such sequences is the number of different coordinates in the case where this number is finite or ∞ otherwise. This space corresponds to a disconnected graph called the infinite-dimensional hypercube. The isometry group of the extended Hamming space is completely described. As a corollary, the automorphism group of the infinite-dimensional hypercube is calculated.

Т. В. Рибалкіна

Топологічна еквівалентність орієнтованих циклів лінійних відображень

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. В. Шарком)

Одержано класифікацію орієнтованих циклів лінійних відображень над \mathbb{C} або \mathbb{R} з точністю до топологічної еквівалентності. Дано канонічну форму матриць таких циклів відносно топологічної еквівалентності.

Ми розглядаємо проблему топологічної класифікації орієнтованих циклів лінійних відображень.

Нехай

$$\mathcal{A}: \quad V_1 \xrightarrow{A_1} V_2 \xrightarrow{A_2} \dots \xrightarrow{A_{t-2}} V_{t-1} \xrightarrow{A_{t-1}} V_t \xrightarrow{A_t} V_1 \quad (1)$$

та

$$\mathcal{B}: \quad W_1 \xrightarrow{B_1} W_2 \xrightarrow{B_2} \dots \xrightarrow{B_{t-2}} W_{t-1} \xrightarrow{B_{t-1}} W_t \xrightarrow{B_t} W_1 \quad (2)$$

два орієнтованих цикли лінійних відображень однакової довжини t над полем \mathbb{F} . Будемо казати, що система бієкцій $\varphi = \{\varphi_i: V_i \rightarrow W_i\}_{i=1}^t$ перетворює \mathcal{A} в \mathcal{B} , якщо всі квадрати в діаграмі

$$\begin{array}{ccccccc} V_1 & \xrightarrow{A_1} & V_2 & \xrightarrow{A_2} & \dots & \xrightarrow{A_{t-2}} & V_{t-1} & \xrightarrow{A_{t-1}} & V_t \\ \downarrow \varphi_1 & & \downarrow \varphi_2 & & & & \downarrow \varphi_{t-1} & & \downarrow \varphi_t \\ W_1 & \xrightarrow{B_1} & W_2 & \xrightarrow{B_2} & \dots & \xrightarrow{B_{t-2}} & W_{t-1} & \xrightarrow{B_{t-1}} & W_t \end{array}$$

комутативні; тобто

$$\varphi_2 A_1 = B_1 \varphi_1, \quad \dots, \quad \varphi_t A_{t-1} = B_{t-1} \varphi_{t-1}, \quad \varphi_1 A_t = B_t \varphi_t.$$

Означення 1. Нехай \mathcal{A} та \mathcal{B} — цикли лінійних відображень вигляду (1) та (2) над полем \mathbb{F} .

(i) \mathcal{A} та \mathcal{B} називають *ізоморфними*, якщо існує система лінійних бієкцій, яка перетворює \mathcal{A} в \mathcal{B} .

(ii) \mathcal{A} та \mathcal{B} над $\mathbb{F} = \mathbb{C}$ або \mathbb{R} називають *топологічно еквівалентними*, якщо

$$V_i = \mathbb{F}^{m_i}, \quad W_i = \mathbb{F}^{n_i} \quad \text{для всіх} \quad i = 1, \dots, t,$$

та існує система гомеоморфізмів, що перетворює \mathcal{A} в \mathcal{B} . (Зауважимо, що згідно з вступом в [1], $m_1 = n_1, \dots, m_t = n_t$.)

Прямою сумою циклів \mathcal{A} та \mathcal{B} вигляду (1) та (2) називають цикл

$$\mathcal{A} \oplus \mathcal{B}: \quad V_1 \oplus W_1 \xrightarrow{A_1 \oplus B_1} V_2 \oplus W_2 \xrightarrow{A_2 \oplus B_2} \dots \xrightarrow{A_{t-1} \oplus B_{t-1}} V_t \oplus W_t.$$

$$\xleftarrow{A_t \oplus B_t}$$

Вектор $\dim \mathcal{A} := (\dim V_1, \dots, \dim V_t)$ називають *розмірністю* циклу \mathcal{A} . Цикл називають *нерозкладним*, якщо його розмірність ненульова та його не можна розкласти в пряму суму циклів меншої розмірності.

Цикл \mathcal{A} називають *невиродженим*, якщо всі $A_1, \dots, A_t \in \text{бієктивні}$, та *виродженим* в іншому випадку. Кожен цикл \mathcal{A} можна розкласти таким чином:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_{\text{рег}} \oplus \mathcal{A}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{A}_r, \quad (3)$$

де $\mathcal{A}_{\text{рег}}$ — невироджений цикл та всі $\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{A}_r$ — нерозкладні вироджені цикли. Алгоритм побудови розкладу (3) неорієнтованого циклу лінійних відображень над полем \mathbb{C} з використанням тільки унітарних перетворень був описаний в [2].

Нижченаведена теорема, яка була отримана разом з В. В. Сергейчуком, зводить проблему топологічної класифікації орієнтованих циклів лінійних відображень до проблеми топологічної класифікації лінійних операторів.

Теорема 1. (a) *Нехай $\mathbb{F} = \mathbb{C}$ або \mathbb{R} і нехай*

$$\mathcal{A}: \quad \mathbb{F}^{m_1} \xrightarrow{A_1} \mathbb{F}^{m_2} \xrightarrow{A_2} \dots \xrightarrow{A_{t-2}} \mathbb{F}^{m_{t-1}} \xrightarrow{A_{t-1}} \mathbb{F}^{m_t}$$

$$\xleftarrow{A_t}$$
(4)

та

$$\mathcal{B}: \quad \mathbb{F}^{n_1} \xrightarrow{B_1} \mathbb{F}^{n_2} \xrightarrow{B_2} \dots \xrightarrow{B_{t-2}} \mathbb{F}^{n_{t-1}} \xrightarrow{B_{t-1}} \mathbb{F}^{n_t}$$

$$\xleftarrow{B_t}$$
(5)

топологічно еквівалентні. Нехай

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_{\text{рег}} \oplus \mathcal{A}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{A}_r, \quad \mathcal{B} = \mathcal{B}_{\text{рег}} \oplus \mathcal{B}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{B}_s \quad -$$

їхні розклади вигляду (3). Тоді невироджені частини $\mathcal{A}_{\text{рег}}$ та $\mathcal{B}_{\text{рег}}$ топологічно еквівалентні, $r = s$ і (після перенумерації їхніх нерозкладних вироджених доданків) \mathcal{A}_i та \mathcal{B}_i ізоморфні для всіх $i = 1, \dots, r$.

(b) *Кожен невироджений цикл \mathcal{A} вигляду (4) ізоморфний циклу*

$$\mathcal{A}': \quad \mathbb{F}^{m_1} \xrightarrow{\mathbb{1}} \mathbb{F}^{m_2} \xrightarrow{\mathbb{1}} \dots \xrightarrow{\mathbb{1}} \mathbb{F}^{m_{t-1}} \xrightarrow{\mathbb{1}} \mathbb{F}^{m_t}$$

$$\xleftarrow{A_t \dots A_2 A_1}$$

Якщо цикли (4) та (5) невироджені, то вони топологічно еквівалентні тоді і тільки тоді, коли лінійні оператори $A_t \cdots A_2 A_1$ та $B_t \cdots B_2 B_1$ топологічно еквівалентні (як цикли $A_t \cdots A_2 A_1: \mathbb{F}^{m_1} \rightarrow \mathbb{F}^{m_1}$ та $B_t \cdots B_2 B_1: \mathbb{F}^{n_1} \rightarrow \mathbb{F}^{n_1}$ довжини 1).

Зауважимо, що топологічна класифікація пар зустрічних лінійних відображень $V_1 \rightleftarrows V_2$ (тобто орієнтованих циклів довжини 2) була отримана в [3].

1. Орієнтовані цикли лінійних відображень з точністю до ізоморфізму. Побудуємо розклад (3) орієнтованого циклу лінійних відображень над довільним полем \mathbb{F} .

Класифікація циклів довжини 1, тобто лінійних операторів $V \rightarrow V$, впливає з теореми Фробеніуса (або Жордана, якщо поле \mathbb{F} є алгебраїчно замкнене) про канонічну форму матриці відносно подібності. Орієнтовані цикли довжини 2, тобто пари зустрічних відображень $V_1 \rightleftarrows V_2$, класифіковані з точністю до ізоморфізму в [4, 5]. Класифікація циклів довільної довжини та з довільним напрямком стрілок добре відома в теорії представлень сагайдаків (див. [6, § 11]).

Для кожного $c \in \mathbb{Z}$ будемо позначати через $[c]$ натуральне число таке, що

$$1 \leq [c] \leq t, \quad [c] \equiv c \pmod{t}.$$

Згідно з теоремою Фробеніуса, для кожного нерозкладного виродженого циклу $A: V \rightarrow V$ існує базис e_1, \dots, e_n простору V , в якому матриця відображення A буде виродженим жордановим блоком. Це означає, що базисні вектори утворюють *жордановий ланцюг*

$$e_1 \xrightarrow{A} e_2 \xrightarrow{A} e_3 \xrightarrow{A} \cdots \xrightarrow{A} e_n \xrightarrow{A} 0.$$

Аналогічно, кожен нерозкладний вироджений цикл \mathcal{A} довільної довжини t визначає ланцюг

$$e_p \xrightarrow{A_p} e_{p+1} \xrightarrow{A_{[p+1]}} e_{p+2} \xrightarrow{A_{[p+2]}} \cdots \xrightarrow{A_{[q-1]}} e_q \xrightarrow{A_{[q]}} 0,$$

де $1 \leq p \leq q \leq t$ та для кожного $l = 1, 2, \dots, t$ множина $\{e_i \mid i \equiv l \pmod{t}\}$ є базисом простору V_l (див. [6, § 11]). Будемо казати, що цей ланцюг *закінчується* в $V_{[q]}$, якщо $e_q \in V_{[q]}$. Число $q - p$ називають *довжиною* ланцюга.

Лема 1. *Нехай*

$$\mathcal{A}: \quad V_1 \xrightarrow{A_1} V_2 \xrightarrow{A_2} \cdots \xrightarrow{A_{t-2}} V_{t-1} \xrightarrow{A_{t-1}} V_t \quad -$$

$\xrightarrow{A_t}$

орієнтований цикл лінійних відображень. Розглянемо його розклад (3).

(a) *Позначимо*

$$\widehat{A}_i := A_{[i+t-1]} \cdots A_{[i+1]} A_i: V_i \rightarrow V_i$$

та зафіксуємо натуральне число z таке, що

$$\widetilde{V}_i := \widehat{A}_i^z V_i = \widehat{A}_i^{z+1} V_i \quad \text{для всіх} \quad i = 1, \dots, t.$$

Нехай

$$\widetilde{\mathcal{A}}: \quad \widetilde{V}_1 \xrightarrow{\widetilde{A}_1} \widetilde{V}_2 \xrightarrow{\widetilde{A}_2} \cdots \xrightarrow{\widetilde{A}_{t-2}} \widetilde{V}_{t-1} \xrightarrow{\widetilde{A}_{t-1}} \widetilde{V}_t \quad -$$

$\xrightarrow{\widetilde{A}_t}$

цикл, утворений обмеженнями $\tilde{A}_i: \tilde{V}_i \rightarrow \tilde{V}_{[i+1]}$ відображень $A_i: V_i \rightarrow V_{[i+1]}$. Тоді $\mathcal{A}_{\text{reg}} = \tilde{\mathcal{A}}$ (тобто невироджена частина однозначно визначається \mathcal{A}).

(b) Числа

$$k_{ij} := \dim \text{Ker}(A_{[i+j]} \cdots A_{[i+1]} A_i), \quad i = 1, \dots, t \quad \text{та} \quad j \geq 0,$$

визначають вироджені доданки $\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{A}_r$ розкладу (3) з точністю до ізоморфізму, оскільки кількість n_{lj} ($l = 1, \dots, t$ та $j \geq 0$) вироджених доданків, що визначають ланцюги довжини j , які закінчуються в просторі V_l , можна обчислити за формулою

$$n_{lj} = k_{[l-j],j} - k_{[l-j],j-1} - k_{[l-j-1],j+1} + k_{[l-j-1],j},$$

де $k_{i,-1} := 0$.

2. Класифікація лінійних операторів з точністю до топологічної еквівалентності. У цьому пункті встановлена класифікація лінійних операторів (тобто циклів довжини 1) $\mathbb{F}^n \rightarrow \mathbb{F}^n$, $\mathbb{F} = \mathbb{C}$ або \mathbb{R} , з точністю до топологічної еквівалентності.

N. H. Kuiper та J. W. Robbin [7, 8] встановили критерій топологічної еквівалентності для лінійних операторів над \mathbb{R} , які не мають власних чисел, що є коренями з 1. Т. Budnitska [9] встановила канонічну форму відносно топологічної еквівалентності для лінійного оператора над \mathbb{C} та \mathbb{R} , який не має власних чисел, що є коренями з 1.

Для кожного $\lambda \in \mathbb{C}$ визначимо $n \times n$ жордановий блок

$$J_n(\lambda) := \begin{bmatrix} \lambda & & & 0 \\ 1 & \lambda & & \\ & \ddots & \ddots & \\ 0 & & 1 & \lambda \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Якщо кожен елемент $n \times n$ комплексної матриці $A = [a_{kl} + b_{kl}i]$, $a_{kl}, b_{kl} \in \mathbb{R}$, замінити на комплексно спряжений, то отримаємо матрицю

$$\bar{A} = [a_{kl} - b_{kl}i].$$

Якщо кожен елемент $a_{kl} + b_{kl}i$ матриці A замінити на дійсний блок

$$a_{kl} + b_{kl}i \quad \longmapsto \quad \begin{bmatrix} a_{kl} & -b_{kl} \\ b_{kl} & a_{kl} \end{bmatrix}, \quad (7)$$

то отримаємо $2n \times 2n$ дійсну матрицю, яку позначатимемо $A^{\mathbb{R}}$.

Кожна квадратна матриця A над $\mathbb{F} = \mathbb{R}$ або \mathbb{C} подібна

$$A_0 \oplus A_{01} \oplus A_1 \oplus A_{1\infty}, \quad (8)$$

де всі власні числа λ матриці A_0 (відповідно, A_{01} , A_1 та $A_{1\infty}$) задовольняють умову

$$\lambda = 0 \quad (\text{відповідно, } 0 < |\lambda| < 1, |\lambda| = 1 \text{ та } |\lambda| > 1).$$

Класифікацію лінійних операторів, які не мають власних чисел, що є коренями з 1, дає нижченаведена теорема, яка доведена в [9]; її частину (а) у випадку $\mathbb{F} = \mathbb{R}$ довели N. H. Kuiper та J. W. Robbin [7, 8].

Теорема 2 [7, 8, 9]. (a) Нехай $f(x) = Ax$ та $g(x) = Bx$ — лінійні оператори над $\mathbb{F} = \mathbb{R}$ або \mathbb{C} , які не мають власних чисел, що є коренями з 1; нехай матриці $A_0, \dots, A_{1\infty}$ та $B_0, \dots, B_{1\infty}$ визначені через A та B як у (8).

(i) Якщо $\mathbb{F} = \mathbb{R}$, то f та g топологічно еквівалентні тоді і тільки тоді, коли

$$\begin{aligned} &A_0 \text{ подібна } B_0, \quad A_1 \text{ подібна } B_1 \\ &\text{розмір } A_{01} = \text{розмір } B_{01}, \quad \det(A_{01}B_{01}) > 0, \\ &\text{розмір } A_{1\infty} = \text{розмір } B_{1\infty}, \quad \det(A_{1\infty}B_{1\infty}) > 0. \end{aligned}$$

(ii) Якщо $\mathbb{F} = \mathbb{C}$, то f та g топологічно еквівалентні тоді і тільки тоді, коли

$$\begin{aligned} &A_0 \text{ подібна } B_0, \quad A_1 \oplus \overline{A_1} \text{ подібна } B_1 \oplus \overline{B_1}, \\ &\text{розмір } A_{01} = \text{розмір } B_{01}, \quad \text{розмір } A_{1\infty} = \text{розмір } B_{1\infty}. \end{aligned}$$

(b) Кожен лінійний оператор над $\mathbb{F} = \mathbb{R}$ або \mathbb{C} , який не має власних чисел, що є коренями з 1, топологічно еквівалентний з лінійним оператором, матриця якого є прямою сумою, однозначно визначеною з точністю до перестановки доданків, що складається з:

(i) у випадку $\mathbb{F} = \mathbb{R}$:

довільного числа доданків

$$J_k(0), \quad [1/2], \quad J_k(\lambda)^{\mathbb{R}}, \quad [2]$$

([1/2] та [2] — це 1×1 матриці з елементами $1/2$ та 2), де λ — комплексне число, модуль якого дорівнює 1, що визначене з точністю до заміни на комплексно спряжене $\overline{\lambda}$ та не є коренем з 1, $J_k(\lambda)^{\mathbb{R}}$ визначена в (6) та (7),

не більше одного доданка $[-1/2]$,

не більше одного доданка $[-2]$;

(ii) у випадку $\mathbb{F} = \mathbb{C}$:

$$J_k(0), \quad [1/2], \quad J_k(\lambda), \quad [2],$$

де λ — комплексне число, модуль якого дорівнює 1, що визначене з точністю до заміни на комплексно спряжене $\overline{\lambda}$ та не є коренем з 1.

Зауважимо, що проблему топологічної класифікації лінійних операторів, які мають власні числа, що є коренями з 1, частково вирішили N. H. Kuiper та J. W. Robbin [7, 8], S. E. Cappell та I. L. Shaneson [10–13], W. C. Hsiang та W. Pardon [14] та ін.

1. Hurewicz W., Wallman H. Dimension theory. — Princeton: Princeton Univ. Press, 1941. — 165 p.
2. Sergeichuk V. V. Computation of canonical matrices for chains and cycles of linear mappings // Linear Algebra Appl. — 2004. — **376**. — P. 235–263.
3. Рибалкіна Т. Топологічна класифікація пар зустрічних лінійних відображень // Мат. студії. — 2013. — **39**, № 1. — С. 21–28.
4. Добровольская Н. М., Пономарев В. А. Пара встречных операторов // Успехи мат. наук. — 1965. — **20**, № 6. — С. 81–86.
5. Horn R. A., Merino D. I. Contragredient equivalence: a canonical form and some applications // Linear Algebra Appl. — 1995. — **214**. — P. 43–92.
6. Габриэль П., Ройтер А. В. Представления конечномерных алгебр. — Москва: ВИНТИ, 2003. — 224 с.
7. Robbin J. W. Topological conjugacy and structural stability for discrete dynamical systems // Bull. Amer. Math. Soc. — 1972. — **78**. — P. 923–952.

8. *Kuiper N. H., Robbin J. W.* Topological classification of linear endomorphisms // *Invent. Math.* – 1973. – **19**, No 2. – P. 83–106.
9. *Budnitska T.* Topological classification of affine operators on unitary and Euclidean spaces // *Linear Algebra Appl.* – 2011. – **434**. – P. 582–592.
10. *Cappell S. E., Shaneson J. L.* Linear algebra and topology // *Bull. Amer. Math. Soc., New Series 1.* – 1979. – P. 685–687.
11. *Cappell S. E., Shaneson J. L.* Nonlinear similarity of matrices // *Ibid.* – 1979. – P. 899–902.
12. *Cappell S. E., Shaneson J. L., Steinberger M., West J. E.* Nonlinear similarity begins in dimension six // *Amer. J. Math.* – 1989. – **111**. – P. 717–752.
13. *Cappell S. E., Shaneson J. L.* Non-linear similarity and linear similarity are equivariant below dimension 6 // *Contemp. Math.* – 1999. – **231**. – P. 59–66.
14. *Hsiang W. C., Pardon W.* When are topologically equivalent orthogonal transformations linearly equivalent // *Invent. Math.* – 1982. – **68**, No 2. – P. 275–316.

Інститут математики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 05.07.2013

Т. В. Рыбалкина

Топологическая эквивалентность ориентированных циклов линейных отображений

Получена классификация ориентированных циклов линейных отображений над \mathbb{C} или \mathbb{R} с точностью до топологической эквивалентности. Дана каноническая форма матриц таких циклов относительно топологической эквивалентности.

T. V. Rybalkina

Topological equivalence of the oriented cycles of linear mappings

We classify the oriented cycles of linear mappings over \mathbb{C} or \mathbb{R} up to topological equivalence. We give a canonical form of the matrices of such cycles with respect to topological equivalence.



УДК 612.17

В. И. Гриценко, Л. С. Файнзильберг

Компьютерная диагностика по сигналам сложной формы в условиях внутренних и внешних возмущений

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. В. Анисимовым)

Рассматривается оригинальный метод восстановления полезного сигнала с локально сосредоточенными диагностическими признаками на основе усреднения искаженных реализаций на фазовой плоскости. Эффективность метода продемонстрирована его практическим использованием при создании диагностического комплекса ФАЗАГРАФ[®] для оценки состояния сердечно-сосудистой системы по фазовому портрету электрокардиограммы.

Диагностика состояния технических и биологических объектов часто связана с необходимостью извлечения информации из сигналов сложной формы, когда диагностические признаки сосредоточены на небольших интервалах $\Delta t_i \ll T_0, \forall i = 1, 2, \dots$, области определения $T_0 = [t_1, t_2]$ временного сигнала $z(t)$. Типичные примеры — электрокардиограммы (ЭКГ), реограммы, сфигмограммы и другие физиологические сигналы, локальные фрагменты которых несут информацию о состоянии сердечно-сосудистой системы [1].

Классические методы ортогональных разложений

$$z(t) = \sum_{n=1}^N C_n \varphi_n(t) \quad (1)$$

по системе базисных функций $\varphi_n(t)$ мало пригодны для обработки таких сигналов, поскольку коэффициенты C_n функционального ряда (1), построенного на всей области $T_0 = [t_1, t_2]$, почти нечувствительны к изменениям диагностических признаков, сосредоточенных на локальных интервалах $\Delta t_i \ll T_0$.

Проблема извлечения диагностической информации существенно усложняется, когда наблюдаемый сигнал $z(t)$ искажен возмущениями, которые далеко не всегда сводятся лишь к аддитивной помехе.

В работе развивается оригинальный метод восстановления полезного сигнала $z_0(t)$ по фазовому портрету искаженной реализации $z(t)$ и на примере обработки ЭКГ демонстрируется эффективность этого метода.

© В. И. Гриценко, Л. С. Файнзильберг, 2013

Математическая модель порождения сигнала. Будем полагать, что наблюдаемый сигнал $z(t)$ представляет собой результат искажения полезного сигнала $z_0(t)$ внутренними $\zeta(t)$ и внешними $h(t)$ возмущениями:

$$z(t) = \Phi[z_0(t), \zeta(t)] + h(t), \quad (2)$$

где $\Phi[\cdot]$ — некоторая функция.

При регистрации ЭКГ внутренние возмущения $\zeta(t)$ вызывают система органов дыхания и вегетативная нервная система, а аддитивные возмущение $h(t)$ обусловлены внешней средой — сетевыми помехами, мышечным тремором в местах наложения электродов и другими помехами.

В таких условиях ЭКГ реалистической формы может быть описана математической моделью [2]

$$z_m(t) = \sum_{i \in \{P, Q, R, S, ST, T\}} \tilde{A}_{im} \exp \left[-\frac{(t - \tilde{\mu}_{im})^2}{2\tilde{b}_{im}^2} \right] + h(t), \quad m = 1, \dots, M, \quad (3)$$

в которой

$$\tilde{A}_{im} = A_i(1 + \alpha_{im}), \quad (4)$$

$$\tilde{\mu}_{im} = \mu_i(1 + \delta_{im}), \quad (5)$$

$$\tilde{b}_{im} = \begin{cases} b_i^{(1)}(1 + \varepsilon_{im}^{(1)}) & \forall t \leq \mu_{im}, \\ b_i^{(2)}(1 + \varepsilon_{im}^{(2)}) & \forall t > \mu_{im}, \end{cases} \quad (6)$$

где A_i , μ_i , $b_i^{(1)}$, $b_i^{(2)}$ — параметры, определяющие форму информативных фрагментов полезного сигнала $z_0(t)$ — зубцов P , Q , R , S , T и сегмента $S - T$ в виде *несимметричных* гауссовых функций, а α_{im} , δ_{im} , $\varepsilon_{im}^{(1)}$, $\varepsilon_{im}^{(2)}$ — последовательности реализаций независимых случайных величин, которые с нулевыми математическими ожиданиями распределены на интервалах

$$\alpha_{im} \in [-\alpha_i^0, \alpha_i^0], \quad \delta_{im} \in [-\delta_i^0, \delta_i^0], \quad \varepsilon_{im}^{(1)} \in [-\varepsilon_i^0, \varepsilon_i^0], \quad \varepsilon_{im}^{(2)} \in [-\varepsilon_i^0, \varepsilon_i^0], \quad (7)$$

ограниченных фиксированными числами α_i^0 , δ_i^0 , ε_i^0 . Величины α_i^0 , δ_i^0 , ε_i^0 определяют степень *независимых* случайных искажений амплитудно-временных параметров A_i , μ_i , $b_i^{(1)}$, $b_i^{(2)}$ полезного сигнала $z_0(t)$ на наблюдаемой последовательности $z_m(t)$, $m = 1, \dots, M$, сердечных циклов.

Модель (3)–(7) позволяет обосновать эффективный метод восстановления полезного сигнала $z_0(t)$ по искаженной реализации $z_m(t)$.

Оценка полезного сигнала по фазовому портрету ЭКГ. Для исследования ЭКГ на фазовой плоскости обычно используют амплитуды сигнала $z(t)$ в моменты времени t и $t - \tau$, где $\tau = \text{const}$ — задержка. Такие исследования направлены на анализ variability сердечного ритма, оценку степени хаотичности $z(t)$ и классификацию аритмий [3–5].

В работе [6] предложена более прогрессивная идея: для анализа внутрисердечной деятельности в явном виде использовать *скоростные* характеристики исследуемого процесса.

Это идея побудила нас исследовать диагностическую ценность фазового портрета ЭКГ, построенного не в координатах $z(t)$, $z(t - \tau)$, а в координатах $z(t)$, $\dot{z}(t)$, где $\dot{z}(t)$ — скорость изменения сигнала об электрической активности сердца в момент времени t .

Несмотря на то, что еще в работах [7–10] кардиологи указывали на важность анализа скоростных показателей ЭКГ, до последнего времени анализ ЭКГ в координатах $z(t)$, $\dot{z}(t)$ не использовался в клинической практике. Более того, некоторые авторы даже отрицают саму возможность такого анализа только лишь из-за трудностей оценки производной $\dot{z}(t)$ реальных ЭКГ [11]. И это не случайно, поскольку дифференцирование зашумленных сигналов относится к числу некорректно поставленных математических задач.

В то же время при использовании *оригинальных* процедур фильтрации и регуляризации удалось на основе конечно-разностной аппроксимации вычислять приемлемые оценки производной дискретно заданной функции [1, с. 159] и тем самым обеспечить переход от скалярного представления ЭКГ $z(t_k)$, заданной в дискретные моменты времени $t_k \equiv k\Delta$, $k = 0, 1, \dots, K - 1$ с шагом квантования Δ , к последовательности двумерных векторов (точек)

$$(z(t_0), \dot{z}(t_0)), \quad (z(t_1), \dot{z}(t_1)), \quad \dots, \quad (z(t_{K-1}), \dot{z}(t_{K-1})), \quad (8)$$

лежащих на фазовой траектории в плоскости $z(t)$, $\dot{z}(t)$ — аттрактора в виде предельного цикла.

Прежде чем рассмотреть предлагаемый метод восстановления $z_0(t)$ по фазовому портрету сигнала $z(t)$, укажем основную проблему, возникающую при традиционном подходе к усреднению циклов ЭКГ во временной области.

Предельно упростив задачу, предположим, что внешние возмущения отсутствуют, т. е. $h(t) \equiv 0$, и наблюдаемые циклы $z_m(t)$, $m = 1, \dots, M$, имеют одинаковую форму зубцов P , Q , R , S , T , но за счет внутренних возмущений $\zeta(t)$ варьируют моменты появления только одного из них — зубца T . В этом случае из (2) следует упрощенная модель генерации ЭКГ

$$z_m(t) = \sum_{i \in \{P, Q, R, S, ST, T\}} A_i \exp \left[-\frac{(t - \tilde{\mu}_{im})^2}{2b_i^2} \right], \quad m = 1, 2, \dots, M, \quad (9)$$

$$\tilde{\mu}_{im} = \begin{cases} \mu_i, & \text{если } i \in \{P, Q, R, S, ST\}, \\ \mu_T(1 + \delta_{Tm}), & \text{если } i = T, \end{cases} \quad (10)$$

где μ_T — момент появления экстремального значения зубца T на эталонном цикле $z_0(t)$, а $\delta_{Tm} \in [\delta_T^0, -\delta_T^0]$ — последовательность независимых случайных величин, которые с нулевым математическим ожиданием $M\{\delta_T\} = 0$ распределены на интервале, ограниченном числами $\pm\delta_T^0$.

На рис. 1 представлен результат традиционного усреднения циклов $z_1(t)$, $z_2(t)$, $z_3(t)$ (рис. 1, а), порожденных моделью (9), (10) при $M = 3$, которые синхронизированы по максимуму комплекса QRS (рис. 1, б). Легко видно, что форма зубца T на усредненном цикле $z_0(t)$ (рис. 1, в) существенно искажена. Понятно, что при синхронизации этих же циклов по максимуму зубцов T на усредненном цикле $z_0(t)$ будет искажена уже форма других фрагментов.

Казалось бы, описанную проблему можно преодолеть, если синхронизировать интервалы, на которых сосредоточены отдельные фрагменты. Однако известно [12], что в реальных

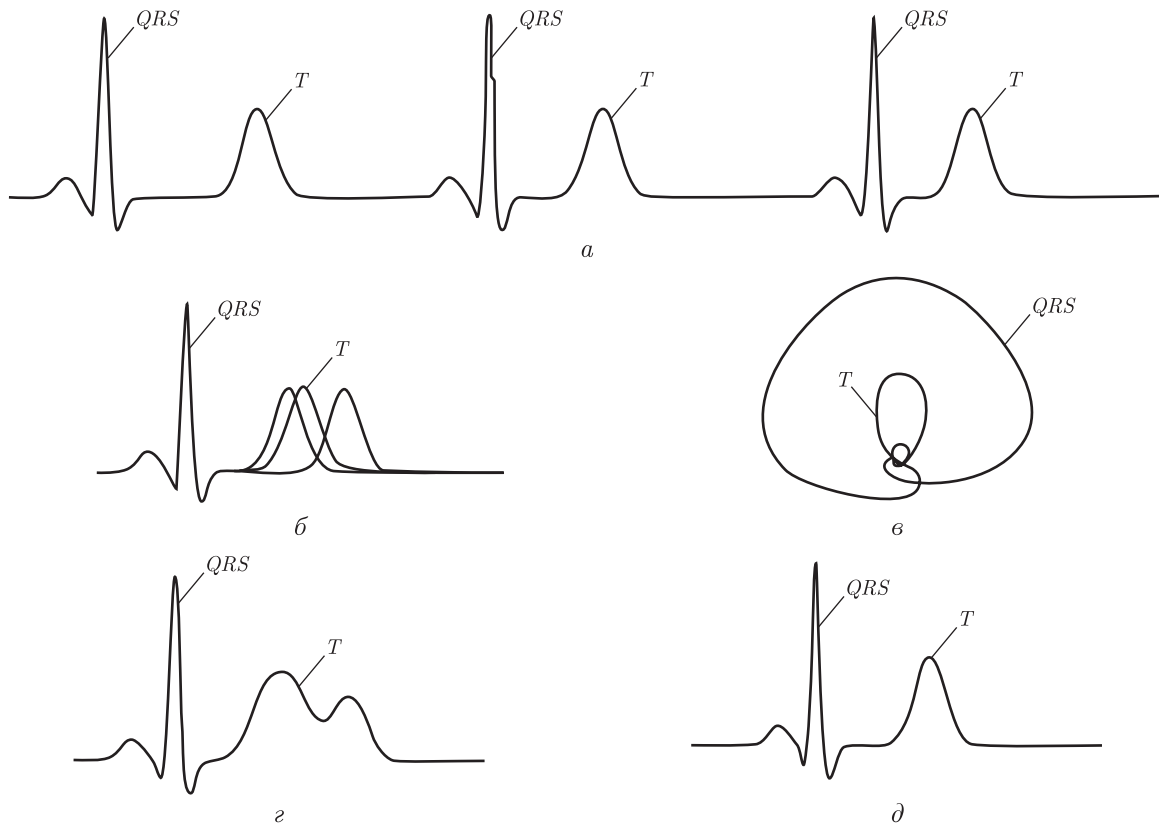


Рис. 1. Сравнение результатов усреднения циклов ЭКГ во временной области (слева) и в фазовом пространстве (справа)

ситуациях зубцы P , Q , R , S , T не имеют четких границ, а значит не так просто синхронизировать указанные интервалы.

В то же время легко убедиться в том, что в координатах $z(t)$, $\dot{z}(t)$ фазовые траектории (рис. 1, в) циклов $z_1(t)$, $z_2(t)$, $z_3(t)$ совпадают, а значит при усреднении этих траекторий с последующим возвращением во временную область получим эталонный цикл $z_0(t)$ (рис. 1, д) без каких-либо искажений.

Формально алгоритм восстановления $z_0(t)$ по искаженной реализации $z(t)$ сводится к обработке последовательности (8) следующим образом.

Вычислим квадраты расстояний

$$r^2[k] = (z^*[k] - z^*[k_0])^2 + (\dot{z}^*[k] - \dot{z}^*[k_0])^2, \quad k = 0, \dots, K - 1, \quad (11)$$

между нормированными фазовыми координатами $z^*[k] \in [0, 1]$, $\dot{z}^*[k] \in [0, 1]$ каждой k -й точки и координатами точки $k_0 \in [0, K - 1]$, удовлетворяющей условию

$$k_0 = \arg \max_{0 \leq k_j \leq K-1} \left\{ \frac{\max_{0 \leq k \leq K-1} r[k, k_j]}{\frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K-1} r[k, k_j]} \right\}. \quad (12)$$

Далее выделим подмножества Ω_m точек $k \in [0, K - 1]$, таких, что

$$r^2[k] \geq r_0 \quad \forall k \in \Omega_m, \quad (13)$$

где $r_0 = \text{const}$ — некоторый порог, и для каждого такого подмножества определим номера точек k_m , $m = 1, \dots, M$, удовлетворяющие условию

$$k_m = \arg \max_{k \in \Omega_m} r^2[k]. \quad (14)$$

Последовательность номеров k_m , $m = 1, \dots, M$, определит границы R – R -интервалов обрабатываемого сигнала $z(t)$ и фазовый портрет наблюдаемой ЭКГ будет разделен на M траекторий отдельных циклов

$$Q_m = \{(z_m^*[k_m], \dot{z}_m^*[k_m]), k_m = 0, \dots, K^{(m)} - 1\}, \quad m = 1, \dots, M, \quad (15)$$

где $K^{(m)}$ — число точек m -й траектории.

Понятно, что каждый m -й цикл порождает на плоскости $z(t)$, $\dot{z}(t)$ свою траекторию, которая за счет возмущения $\zeta(t)$ отклоняется от ненаблюдаемой траектории полезного сигнала $z_0(\cdot)$. Но поскольку в соответствии с (1)–(7) случайные величины α_{im} , δ_{im} , $\varepsilon_{im}^{(1)}$, $\varepsilon_{im}^{(2)}$ независимы, ограничены и имеют нулевые математические ожидания, легко показать, что для любой фиксированной точки θ_x области определения $z_0(\cdot)$ координаты $z_m^*[\theta_{mx}]$, $\dot{z}_m^*[\theta_{mx}]$ соответствующих точек $\theta_{1x}, \dots, \theta_{Mx}$ наблюдаемых траекторий будут группироваться в локальной области нормированного фазового пространства с центром в точке $X = z_0^*[\theta_x]$, $\dot{z}_0^*[\theta_x]$ и ограниченным радиусом ρ_X .

Это дает ключ к построению алгоритма оценки полезного сигнала $z_0(\cdot)$, основанного на усреднении фазовых траекторий наблюдаемого сигнала $z(t)$.

Вычислим $M \times M$ матрицу $D = \|R_H(Q_i, Q_j)\|$ хаусдорфовых расстояний

$$R_H(Q_i, Q_j) = \max\{\max_{q_j \in Q_j} \min_{q_i \in Q_i} \rho(q_i, q_j), \max_{q_i \in Q_i} \min_{q_j \in Q_j} \rho(q_i, q_j)\}, \quad (16)$$

между всеми парами $Q_i \in Q$ и $Q_j \in Q$, $i, j = 1, \dots, M$, где $q \triangleq (z^*[k], \dot{z}^*[k])$, а $\rho(q_i, q_j) = \|q_i - q_j\|$ — евклидово расстояние между векторами $q_i \in Q_i$ и $q_j \in Q_j$.

Номер строки матрицы $D = \|R_H(Q_i, Q_j)\|$, сумма элементов которой минимальна, определит подпоследовательность Q_0 нормированных векторов $q[k] = (z^*[k], \dot{z}^*[k])$, принадлежащих фазовой траектории опорного цикла:

$$Q_0 = \arg \min_{1 \leq j \leq M} \sum_{i=1}^M R_H(Q_i, Q_j). \quad (17)$$

Будем использовать Q_0 в качестве первого приближения ненаблюдаемой траектории полезного сигнала $z_0(\cdot)$, а для получения более точной оценки усредним точки траекторий в окрестности соответствующих точек Q_0 :

$$\hat{q}[k] = \frac{q_0[k] + \sum_{m=1}^{M-1} q_{mk}^{\min}}{M}, \quad k = 0, \dots, K_0 - 1, \quad (18)$$

где $q_{mk}^{\min} \notin Q_0$ — вектор, принадлежащий m -й траектории (не являющейся опорной), который находится на минимальном евклидовом расстоянии

$$\rho = \sqrt{(z_0^*[\cdot] - z_m^*[\cdot])^2 + (\dot{z}_0^*[\cdot] - \dot{z}_m^*[\cdot])^2} \quad (19)$$

от вектора $q_0[k] \in Q_0$, а K_0 — число точек опорной траектории Q_0 .

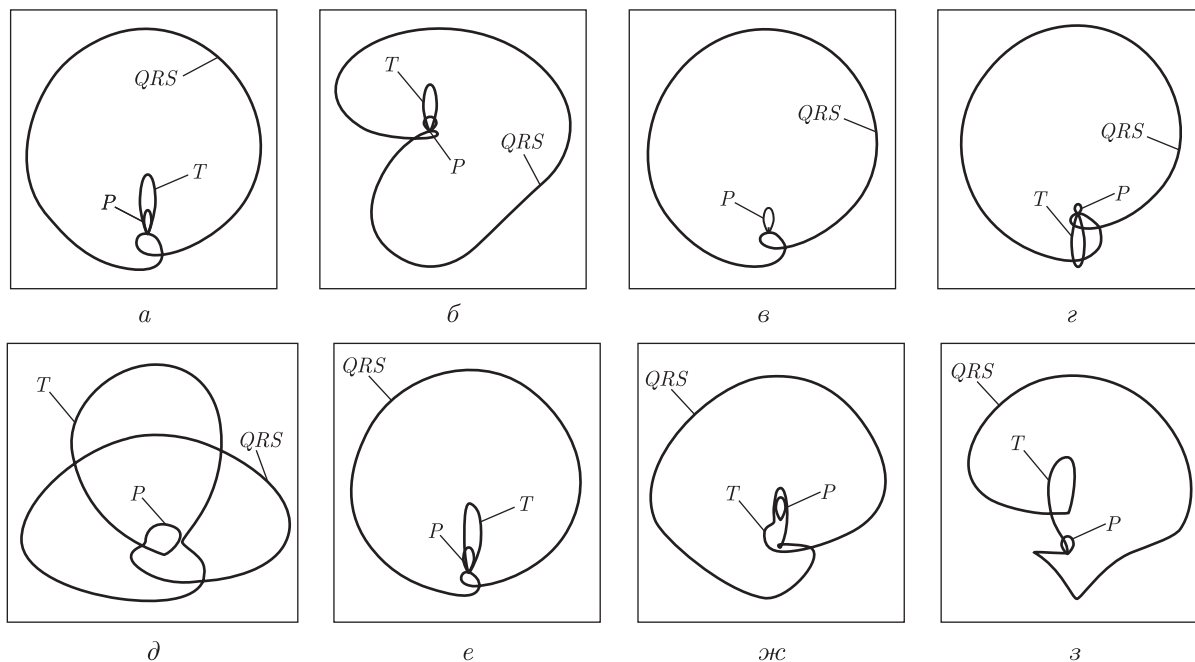


Рис. 2. Характерные изменения формы фазовых портретов ЭКГ

Последовательность векторов $\hat{q}[k] = (\hat{z}^*[k], \hat{z}^*[k])$, $k = 0, \dots, K_0 - 1$, вычисленная согласно (18), принадлежит средней траектории в нормированном фазовом пространстве, а последовательность скалярных значений $\hat{z}[1], \dots, \hat{z}[K_0]$ дает оценку эталонного цикла $z_0(\cdot)$ во временной области.

Оценка $z_0(\cdot)$ будет улучшена еще больше, если в (18) перейти к расширенным векторам $u[k] = (q[k], \tau[k])$, которые, помимо фазовых координат $q[k] = (z^*[k], \hat{z}^*[k])$, содержат дополнительную компоненту $\tau[k] \in [0, 1]$, определяющую относительное время появления k -й точки на m -й траектории:

$$\tau[k] = \frac{k - 1}{K^{(m)} - 1}. \quad (20)$$

Нетрудно показать, что на основе анализа упорядоченных хаусдорфовых расстояний (16) можно провести селекцию нетипичных циклов (экстрасистол и артефактов) и исключить эти циклы из процедуры усреднения (18).

Диагностические признаки фазового портрета ЭКГ. Модельные эксперименты показали, что традиционные диагностические признаки ЭКГ более выразительно проявляются при отображении сигнала в фазовых координатах $z(t)$, $\dot{z}(t)$ (рис. 2), чем во временной области $z(t)$.

При нормальной форме ЭКГ на фазовом портрете отображаются три петли, соответствующие зубцам P , T и комплексу QRS (рис. 2, *a*). При патологическом (широком и глубоком) зубце Q фазовый портрет разворачивается (рис. 2, *б*). Плоский (рис. 2, *в*), отрицательный (рис. 2, *г*), чрезмерно высокий (рис. 2, *д*) или асимметричный (рис. 2, *е*) зубец T вызывает адекватные изменения размера и ориентации соответствующей петли на фазовом портрете. Характерный сдвиг вниз (рис. 2, *жс*) при депрессии или вверх (рис. 2, *з*) при элевации сегмента $S - T$ претерпевает соответствующий фрагмент фазового портрета.

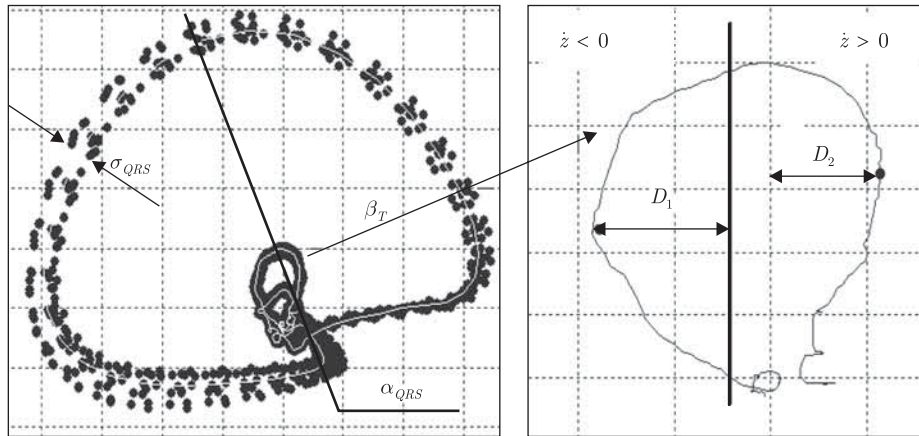


Рис. 3. Дополнительные признаки ЭКГ в фазовом пространстве

Для повышения достоверности результатов диагностики предлагается использовать ряд *дополнительных* признаков, в том числе:

параметр σ_{QRS} рассеивания точек фазовых траекторий;

угол α_{QRS} ориентации усредненной фазовой траектории;

параметр β_T симметрии фрагмента реполяризации усредненной фазовой траектории относительно оси $\dot{z} = 0$.

Приемлемую оценку параметра σ_{QRS} можно получить по элементам матрицы $D = \|R_H(Q_i, Q_j)\|$ хаусдорфовых расстояний (16):

$$\sigma_{QRS} = \frac{1}{M-1} \sum_m^{M-1} R_H(Q_0, Q_m), \quad (21)$$

угол α_{QRS} ориентации определяется по направлению прямой, соединяющей две характерные точки фазового портрета, а параметр β_T вычисляется как отношение максимальных скоростей D_1 и D_2 на фрагменте реполяризации усредненной фазовой траектории (рис. 3).

Практические результаты. Диагностическая ценность фазового портрета ЭКГ подтверждена обработкой данных, полученных в Институте кардиологии им. Н. Д. Стражеско АМН Украины и четырех клиниках Германии. Клинический материал составил записи ЭКГ 441 больных с подтвержденным диагнозом ишемической болезни сердца (коронароангиография) и 387 здоровых добровольцев.

Установлено, что принятие решений по правилу

$$\begin{aligned} &\text{ВНИМАНИЕ,} && \text{если } \beta_T \geq \beta_0, \\ &\text{НОРМА,} && \text{если } \beta_T < \beta_0, \end{aligned} \quad (22)$$

где $\beta_0 \approx 0,72$, обеспечивает разделение представителей указанных групп с чувствительностью $S_E = 81\%$ и специфичностью $S_P = 78\%$, несмотря на то, что в группу *верифицированных* больных были включены лишь пациенты, у которых традиционный ЭКГ-анализ в 12 отведениях *не выявил* каких либо отклонений от нормы. Поэтому правило (22), подтвердившее сравнительно высокие показатели S_E и S_P на таком “сложном” клиническом материале, вполне можно считать приемлемым для *профилактических* обследований.

На основе предложенного подхода создан и передан в серийное производство портативный диагностический комплекс ФАЗАГРАФ[®], апробация которого подтвердила его эффективность более чем в 100 медицинских учреждениях, спортивных организациях, на предприятиях с повышенным техногенным риском, диагностических и реабилитационных центрах, санаториях, школах и в других сферах применения [13].

Простота комплекса позволяет его использовать и в домашних условиях для самооценки функционального состояния, оптимизации приема лекарственных препаратов и накопления данных для последующих консультаций с врачом.

Таким образом, предложенный метод обработки сигналов сложной формы в фазовых координатах $z(t)$, $\dot{z}(t)$ эффективен не только для восстановления полезного сигнала $z_0(t)$ по искаженной реализации $z(t)$, но и способствует решению актуальной задачи массовых профилактических обследований для выявления заболеваний сердечно-сосудистой системы на ранних стадиях.

1. *Файнзильберг Л. С.* Информационные технологии обработки сигналов сложной формы. Теория и практика. – Киев: Наук. думка, 2008. – 333 с.
2. *Файнзильберг Л. С.* Компьютерная диагностика по фазовому портрету электрокардиограммы. – Киев: Освита України, 2013. – 191 с.
3. *Фруммин Л. Л., Штарк М. Б.* О фазовом портрете электрокардиограммы // *Автометрия*. – 1993. – № 2. – С. 51–54.
4. *Perc M.* Nonlinear time series analysis of the human electrocardiogram // *Europ. J. of Phys.* – 2005. – No 26. – P. 757–768.
5. *Ajfy H., Wahed M. A., Kadah Y. M.* ECG classification using affine invariant characterization of phase space // *Proc. of the 3rd Cairo Intern. Biomed. Eng. Conf.* – Cairo. – 2006. – P. 1–4.
6. *Амосов Н. М., Агапов Б. Т., Паничжин Ю. В.* Исследование сократительной функции миокарда методом фазовых координат // *Докл. АН СССР*. – 1972. – **202**, № 1. – С. 245–247.
7. *Шилинская И. З.* Дифференцирование электрической активности сердца // *Кардиология*. – 1965. – № 3. – С. 67–72.
8. *Карамов К. С., Базиян Ж. А., Алехин К. П.* К диагностике свежих очаговых поражений миокарда // *Там же*. – 1978. – № 10. – С. 109–112.
9. *Халфен Э. Ш., Сулковская Л. С.* Клиническое значение исследования скоростных показателей зубца Т ЭКГ // *Там же*. – 1986. – № 6. – С. 60–62.
10. *Волкова Э. Г., Калаев О. Ф., Ковынев А. Р.* Диагностические возможности первой производной ЭКГ в оценке состояния коронарной артерии у больных ишемической болезнью сердца // *Терапевт. архив*. – 1990. – № 3. – С. 35–38.
11. *Ахметшин А. М., Ахметшин К. А.* Информационные возможности анализа и отображения электрокардиограммы в базисах сингулярного разложения вложенных векторов // *Клинич. информатика и телемедицина*. – 2011. – **7**, вып. 8. – С. 58–64.
12. *Валужис А. К., Рашимас А. П.* Статистический алгоритм структурного анализа электрокардиосигнала // *Кибернетика*. – 1979. – № 3. – С. 91–95.
13. *Гриценко В. І., Файнзілберґ Л. С.* Персоналізовані засоби цифрової медицини – крок до здоров'я // *Вісн. НАН України*. – 2012. – № 8. – С. 62–70.

В. І. Гриценко, Л. С. Файнзільберг

Комп'ютерна діагностика за сигналами складної форми в умовах внутрішніх та зовнішніх збурень

Розглядається оригінальний метод відновлення корисного сигналу з локально зосередженими діагностичними ознаками на основі усереднення спотворених реалізацій на фазовій площині. Ефективність методу продемонстрована його практичним використанням при створенні діагностичного комплексу ФАЗАГРАФ[®] для оцінювання стану серцево-судинної системи за фазовим портретом електрокардіограми.

V. I. Gritsenko, L. S. Fainzilberg

Computer diagnostics using complex-form signals under conditions of internal and external disturbances

The original method of recovery of a useful signal with locally concentrated diagnostic features based on the averaging of distorted observations in the phase space is considered. The effectiveness of the method is demonstrated by its practical using in creating the FASEGRAPH[®] diagnostic system for the assessment of the cardiovascular system using the phase portrait of an electrocardiogram.

Функціональна ідентифікація градієнтними методами та інтегральними перетвореннями параметрів задач дифузії в неоднорідних наномультікомполітатах

Розглянуто питання ідентифікації градієнтними методами параметрів дифузійної моделі дифузії Fe/Dy в багатошарових наноплівках та застосування інтегральних перетворень Фур'є, Лапласа для отримання розв'язків прямих і спряжених задач. Проведено числові експерименти.

Дослідження дифузійної кінетики в багатошарових нанокполітатах і тонких наноплівках відкриває перспективи створення на базі матеріалів з відомими властивостями матеріалів та середовищ з новими властивостями (з новими явищами провідності, дифузійно-адсорбційними ефектами тощо), виникнення яких пов'язано зі структурними змінами середовищ при агрегуванні наночастинок з різними властивостями [1, 2]. В цій роботі на прикладі задач дифузії в згущених (Fe/Dy) магнітних багатошарових наноплівках, утворених агрегацією наночастинок з високопровідними і низькопровідними матеріалами (ферромагнетики і рідкісноземельні елементи — диспрозіум, тербій), на основі теорії оптимального керування станами багатокомпонентних систем (ОКСБС) [3], інтегральних перетворень Фур'є та Лапласа [4] розроблена методика функціональної ідентифікації параметрів дифузії для неоднорідних наномультікомполітитів. Отримано аналітичні вирази градієнтів функціоналів-нев'язок, зроблено відновлення коефіцієнтів дифузії за даними спостережень на різних поверхнях та виконано моделювання процесу дифузії.

Математична модель двосторонніх градієнтних взаємодій в елементах мультікомполітата. Враховуючи [1, 2], для мультікомполітата з n подвійних наночастинок двох середовищ з різними властивостями, для яких дифузія атомів компонентів 1 (Fe) і 2 (Dy) між суміжними наночастинами викликана наявністю змінних в часі градієнтів концентрацій на межах їх контакту.

На областях $\Omega_{kT} = (0, T) \times \Omega_k (\Omega_k = (l_{k-1}, l_k), k = \overline{1, n+1}, l_0 = 0 < l_1 < \dots < l_{n+1} = l < \infty)$ концентрації $U_{1k}(t, z), U_{2k}(t, z)$ з урахуванням [2] задовольняють систему рівнянь у частинних похідних

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} U_{1k}(t, z) &= D_{11k} \frac{\partial^2}{\partial z^2} U_{1k} - D_{12k} \frac{\partial^2}{\partial z^2} U_{2k}, \\ \frac{\partial}{\partial t} U_{2k}(t, z) &= -D_{21k} \frac{\partial^2}{\partial z^2} U_{1k} + D_{22k} \frac{\partial^2}{\partial z^2} U_{2k}. \end{aligned} \quad (1)$$

Початкові умови такі:

$$\begin{aligned} U_{1k}(t, z)|_{t=0} &\equiv U_{01k} = \begin{cases} 0, & z \in \theta_{1k}, \\ 1, & z \in \theta_{2k}, \end{cases} & U_{2k}(t, z)|_{t=0} &\equiv U_{02k} = \begin{cases} 1, & z \in \theta_{1k}, \\ 0, & z \in \theta_{2k}, \end{cases} \\ \theta_{1k} &= \{z \in (l_{k-1}, l_k), k = 2i + 1; i = \overline{0, [n/2]}\}, \\ \theta_{2k} &= \{z \in (l_k, l_{k+1}), k = 2i + 2; i = \overline{0, [n/2] - 2}\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Крайові та спряжені умови між тонкими шарами за z мають вигляд

$$D_1 \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_{1_1}(t, z) \\ U_{2_1}(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{z=0} = 0, \quad D_{n+1} \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_{1_{n+1}}(t, z) \\ U_{2_{n+1}}(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{z=l} = 0, \quad t \in (0, T), \quad (3)$$

$$[U_{s_k}(t, z) - U_{s_{k+1}}(t, z)] \Big|_{z=l_k} = 0, \quad s = 1, 2,$$

$$\left(D_{S_1} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial z} U_{1_{s_1}}(t, z) \\ \frac{\partial}{\partial z} U_{2_{s_1}}(t, z) \end{bmatrix} - D_{S_2} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial z} U_{1_{s_2}}(t, z) \\ \frac{\partial}{\partial z} U_{2_{s_2}}(t, z) \end{bmatrix} \right) \Big|_{z=l_k} = 0, \quad (4)$$

$$D_k = \begin{bmatrix} D_{11_k} & -D_{12_k} \\ -D_{21_k} & D_{22_k} \end{bmatrix}, \quad k = \overline{1, n},$$

де

$$\begin{cases} s_1 = k, & s_2 = k + 1; & k = 2i + 1; & i = \overline{0, [n/2]}, \\ s_1 = k + 1, & s_2 = k; & k = 2i + 2; & i = \overline{0, [n/2] - 2}. \end{cases}$$

З позиції практичних застосувань важливими є випадки, коли $D_{12_k} = 0$ або $D_{21_k} = 0$, що відповідає кінетиці взаємодії двох елементів з протилежними показниками параметрів: “активної” (високий) і “пасивної” компоненти (низький) і приводить до нових фізичних ефектів [1]. Дифузія в такій системі взаємодій “активний елемент” (Fe) — “пасивний елемент” (Du) визначатиметься обмеженою проникністю “пасивного” елемента в зону “активного” та значною проникністю “активного” елемента в зону “пасивного”.

Задачі ідентифікації та чисельно-аналітичний алгоритм їх розв’язання. Вважаємо, що коефіцієнти дифузії D_{sp} , $s, p = 1, 2$, задачі (1)–(4) є невідомими. Однак на проміжках $\gamma_k \subset \Omega_k$, $k = \overline{1, n+1}$, неоднорідного середовища відомі сліди розв’язку (концентрацій)

$$U_{s_k}(t, z) \Big|_{\gamma_k} = f_{s_k}(t, z) \Big|_{\gamma_k}. \quad (5)$$

Використовуючи дані експериментальних спостережень для шаруватих наноплівочок (Fe/Du), проведених у лабораторії фізики матеріалів Університету м. Руан (Франція) [1], задачу (1)–(5) можемо розв’язати шляхом її декомпозиції.

Задача (1)–(5) трансформується в систему задач ідентифікації для послідовних досить тонких $\gamma_{k_l} = [z_{k_{l-1}}, z_{k_l}]$ сегментів відрізка $\overline{\Omega_k}$, $l = \overline{1, N_k}$, з крайовими умовами

$$U_{s_{k_{l-1}}}(t, z) \Big|_{z=l_{k_{l-1}}} = \overline{U}_{s_{k_{l-1}}}; \quad U_{s_{k_l}}(t, z) \Big|_{z=l_{k_l}} = \overline{U}_{s_{k_l}}, \quad s = 1, 2. \quad (6)$$

Функціонал-нев’язка на $\gamma_{k_l} = \Omega_{k_l}$ запишеться у вигляді

$$J_{k_l}(D_{sp_{k_l}}) = \frac{1}{2} \int_0^T \int_{l_{k_{l-1}}}^{l_{k_l}} ((U_{1_{k_l}}(t, z, D_{sp_{k_l}}) - f_{1_{k_l}})^2 + (U_{2_{k_l}}(t, z, D_{sp_{k_l}}) - f_{2_{k_l}})^2) dz dt. \quad (7)$$

Тим самим отримали серію задач, що полягають в ідентифікації коефіцієнтів дифузії на кожному елементарному проміжку $\overline{\Omega_{k_l}}$, $l = \overline{1, N_k}$, на якому стан системи описується системою рівнянь у частинних похідних (1), початковими умовами (2) та крайовими умовами (6).

Кожну з цих задач з функціоналом-нев'язкою (7), слідуючи [5, 6], будемо розв'язувати за допомогою градієнтних методів О. М. Аліфанова:

$$u_{n+1} = u_n - \beta_n p_n, \quad n = 0, 1, \dots, n^*, \quad (8)$$

починаючи з деякого початкового наближення $u_0 \in U$, де напрям спуску p_n та коефіцієнт β_n визначимо за допомогою виразів для методу мінімальних похибок

$$p_n = J'_{u_n}, \quad \beta_n = \frac{\|e_n\|^2}{\|J'_{u_n}\|^2}.$$

Враховуючи [6], для кожного елементарного відрізка $\overline{\Omega}_{kl}$ на кожному кроці ітераційного процесу (8) спряжену задачу визначимо так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \phi_{1k}(t, z) + D_{11k} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi_{1k}(t, z) - D_{21k} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi_{2k}(t, z) &= -(U_{1k}^n - f_{1k}), \quad (t, z) \in \Omega_{lT}, \\ \frac{\partial}{\partial t} \phi_{2k}(t, z) - D_{12k} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi_{1k}(t, z) + D_{22k} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi_{2k}(t, z) &= -(U_{2k}^n - f_{2k}), \quad (t, z) \in \Omega_{lT}, \\ \phi_k(t, z)|_{t=T} &= 0, \quad z \in \Omega_{ki}, \\ \phi_{sk}(t, z)|_{z \in \partial\Omega_{ki}} &= 0, \quad s = 1, 2, \end{aligned} \quad (9)$$

де $\partial\Omega_{kl}$ — границя області Ω_{kl} , тобто це кінці елементарного відрізка $\overline{\Omega}_{kl}$.

Аналітичні вирази для компонентів градієнтів функціонала-нев'язки (7) у припущенні залежності лише від часу на $\overline{\Omega}_{kl}$ коефіцієнтів дифузії мають вигляд:

$$\begin{aligned} \nabla J_{D_{11k_l}}(t) &= \int_{l_{k_l-1}}^{l_{k_l}} \phi_{1k_l}(t, z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} U_{1k_l}(t, z) dz, \\ \nabla J_{D_{12k_l}}(t) &= - \int_{l_{k_l-1}}^{l_{k_l}} \phi_{1k_l}(t, z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} U_{2k_l}(t, z) dz, \\ \nabla J_{D_{22k_l}}(t) &= \int_{l_{k_l-1}}^{l_{k_l}} \phi_{2k_l}(t, z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} U_{2k_l}(t, z) dz, \\ \nabla J_{D_{21k_l}}(t) &= - \int_{l_{k_l-1}}^{l_{k_l}} \phi_{1k_l}(t, z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} U_{2k_l}(t, z) dz, \quad l = \overline{1, N_k + 1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Регуляризаційний вираз для $(n+1)$ -го кроку визначення функціональної залежності компоненти коефіцієнта дифузії $D_{spk_l}^{n+1}$ від часу, для методу мінімальних похибок, для кожного γ_{k_l} мають вигляд:

$$D_{spk_l}^{n+1}(t) = D_{spk_l}^n(t) - \nabla J_{D_{spk_l}}^n(t) \frac{\|U_{sk_l}(t, \gamma_{k_l}, D_{spk_l}) - f_{sk_l}\|^2}{\|\nabla J_{D_{spk_l}}^n(t)\|^2}, \quad t \in (0, T), \quad (11)$$

$$s, p = 1, 2; \quad k_l = \overline{1, N_l}.$$

Реалізація регуляризаційної процедури (8) полягає в послідовному ітераційному відновленні компонентів коефіцієнтів дифузії $D_{11k_l}^{n+1}(t)$, $D_{12k_l}^{n+1}(t)$, $D_{22k_l}^{n+1}(t)$ для кожної з поверхонь спостереження γ_{k_l} , $k_l = \overline{1, N_k}$.

Аналітичні розв'язки прямої і спряженої задач ідентифікації. В [6] встановлені умови розв'язності задач (1)–(5) і побудовані методом функцій впливу Коші з використанням інтегрального перетворення Фур'є та інтегрального перетворення Лапласа загальні аналітичні їх розв'язки. Єдиний розв'язок прямої задачі (1), (2), (5), (6) має вигляд:

$$\begin{aligned}
 U_{s_k}(t, z) = & \int_0^t (\mathcal{H}_{11k}^s(t - \tau, z, l_{k-1})U_{1l_{k-1}} - \mathcal{H}_{12k}^s(t - \tau, z, l_k)U_{1l_k} - \\
 & - \mathcal{H}_{21k}^s(t - \tau, z, l_{k-1})U_{2l_{k-1}} + \mathcal{H}_{22k}^s(t - \tau, z, l_k)U_{2l_k}) d\tau + \\
 & + \int_0^t \int_{l_{k-1}}^{l_k} (\mathcal{K}_{2i_k}(t - \tau, z, \xi)U_{01k} + \mathcal{K}_{1i_k}(t - \tau, z, \xi)U_{02k}) d\xi d\tau.
 \end{aligned} \tag{12}$$

Тут

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{i1}^s(t, z, l_{k-1}) &= \frac{2}{\Delta l} \sum_{m=0}^{\infty} \beta_m \mathcal{H}_{is_{km}}(t) \sin \beta_m(z - l_{k-1}), \\
 \mathcal{H}_{i2}^s(t, z, l_k) &= \frac{2}{\Delta l} \sum_{m=0}^{\infty} \beta_m (-1)^m \mathcal{H}_{is_{km}}(t) \sin \beta_m(z - l_{k-1}), \quad s, i = 1, 2, \\
 \mathcal{K}_{ij}(t, z, \xi) &= \frac{2}{\Delta l} \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{K}_{ij_{km}}(t) \sin \beta_m(z - l_{k-1}) \sin \beta_m(\xi - l_{k-1}), \\
 \mathcal{K}_{ii_{kn}}(t) &= L^{-1} \left[\frac{p + D_{ss_k} \beta_m^2}{(p - p_1)(p - p_2)} \right] = \frac{1}{(p_1 - p_2)} [(p_1 + D_{ss_k} \beta_m^2) e^{p_1 t} - (p_2 + D_{ss_k} \beta_m^2) e^{p_2 t}], \\
 s &= \begin{cases} 1, & i = 2 \\ 2, & i = 1 \end{cases}, \quad i = 1, 2, \\
 \mathcal{K}_{12_{km}}(t) &= \frac{D_{12_k} \beta_m^2}{p_1 - p_2} [e^{p_1 t} - e^{p_2 t}]; \quad \mathcal{K}_{21_{km}}(t) = \frac{D_{21_k} \beta_m^2}{p_1 - p_2} [e^{p_1 t} - e^{p_2 t}]; \\
 \mathcal{H}_{is_{km}}(t) D_{1i_k} \mathcal{K}_{s1_{km}}(t) &- D_{2i_k} \mathcal{K}_{s2_{km}}(t), \quad i = 1, 2,
 \end{aligned}$$

де L^{-1} – інтегральний оператор оберненого перетворення Лапласа, $\beta_m = m\pi$, $m = \overline{0, \infty}$; $p_{1,2} = -\frac{D_{11_k} + D_{22_k}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(D_{11_k} + D_{22_k})^2 - 4(D_{11_k} D_{22_k} - D_{12_k} D_{21_k}) \beta_m^4}$ – корені рівняння $p^2 + (D_{11_k} + D_{22_k}) \beta_m^2 p + (D_{11_k} D_{22_k} - D_{12_k} D_{21_k}) \beta_m^4 = 0$; p – комплекснозначний параметр інтегрального перетворення Лапласа.

Аналогічним чином отримано аналітичні розв'язки кожної зі спряжених часово-крайових задач ідентифікації.

Результати моделювання та ідентифікації для двох компонентів (Fe і Dy) з використанням запропонованої методики ідентифікації подані на рис. 1, 2 із загальною тривалі-

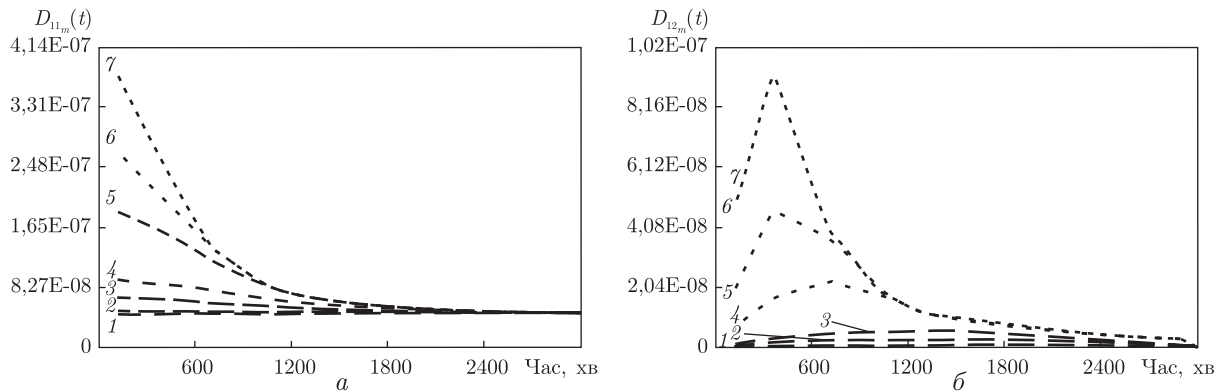


Рис. 1. Відновлення функціональної залежності компонентів D_{11_m}, D_{12_m} коефіцієнта дифузії від часу на кожній ітерації [$z = 7$ нм]:
 1 — початкове наближення; 2 — 100-та; 3 — 500-та; 4 — 1000-та; 5 — 2500-та; 6 — 3500-та; 7 — 4500-та

стю спостереження 48 год та товщиною наномультиматериалу 20 нм. Розглядалося чотири наноплівки по 5 нм кожен. Як дані експериментальних спостережень використовувалися результати для багатокомпонентних (Fe/Dy) наноплівок, отримані в лабораторії фізики матеріалів Університету м. Руан (Франція) [1].

Розглянуте наноконструктивне середовище за товщиною було розбите на 200 дифундуючих наноплівки товщиною 0,1 нм. Це дозволило реалізувати пошарову ідентифікацію компонентів коефіцієнтів дифузії, використовуючи результати спостережень покрокового атомно-томографічного аналізу зразка для усіх розглянутих поверхонь спостережень.

На першому циклі регуляризації здійснюється аналіз значень функціонала-нев'язки для завершальної групи ітерацій при різних комбінаціях початкових наближень відтворюваної групи коефіцієнтів дифузії (в нашому випадку, зокрема, розглядалася група з компонентів D_{11}, D_{12}). Для кожної із відтворюваних компонентів задаються початкові можливі діапазони зміни їх значень, зокрема для D_{11}^0 взято діапазон $1,00e-08 \div 1,00e-06$, для D_{12}^0 — діапазон $1,00e-10 \div 1,00e-08$. Кожен з цих діапазонів розбивається на m_1 (для D_{11}) і m_2 (для D_{12}) проміжних наближень. Отримали мінімальне значення $J(D_{11}, D_{12})_{\min} = 0,00074$, що відповідає відновлюваним значенням $D_{11} = 1,00e-07$ та $D_{12} = 1,00e-09$.

На другому циклі регуляризації здійснюється аналогічний аналіз значень функціонала-нев'язки $J(D_{11}, D_{12})$, де для D_{11} взято діапазон $0,80e-07 \div 2,00e-07$, а для D_{12} — діапазон $0,700e-09 \div 3,00e-09$. Кожен з цих діапазонів знову розбивається на ряд проміжних початкових наближень, як для першого циклу. Нові обчислені значення невязок при різних значеннях початкових наближень відновлюваних параметрів (D_{11}, D_{12}) аналогічно заносяться в таблицю. Парою наближень, що відповідає мінімальному значенню функціонала-нев'язки $J(D_{11}, D_{12})_{\min} = 0,00005$, для даного циклу регуляризації (цикл 2) відповідає відновлюваним значенням коефіцієнтів дифузії $D_{11}^0 = 1,50e-07$ та $D_{12}^0 = 1,00e-09$.

На третьому циклі регуляризації аналізуються значення функціонала-нев'язки $J(D_{11}, D_{12})$ для діапазонів початкових наближень відтворюваних параметрів, взято в околах їх оптимальних значень, отриманих на другому циклі регуляризації, тобто $D_{11}^0 = 1,50e-07$, $D_{12}^0 = 1,00e-09$. Для D_{11} взято діапазон $1,30e-07 \div 1,70e-07$, для D_{12} — $0,80e-09 \div 1,20e-09$, де кожен з них знову аналогічно попереднім циклам ще дрібніше розбивається на ряд проміжних початкових наближень. Нові обчислені значення невязок при різних значеннях початкових наближень відновлюваних параметрів (D_{11}, D_{12}) занесені в таблицю.

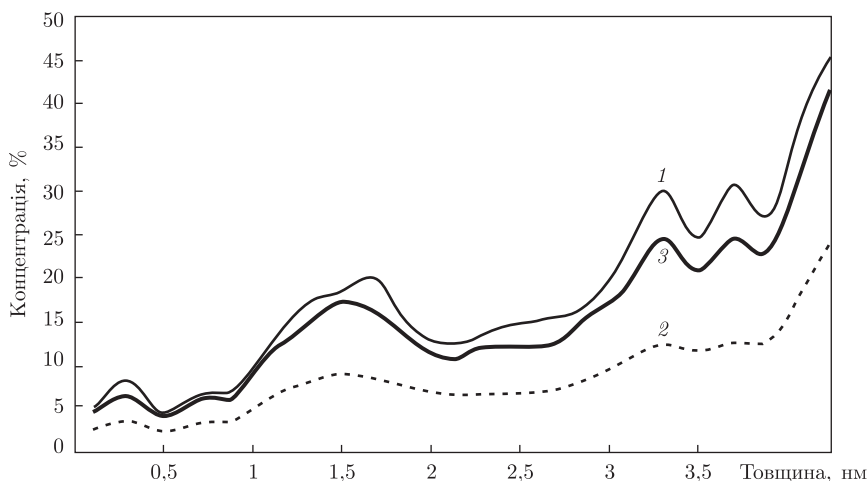


Рис. 2. Концентраційні Fe профілі вздовж координати товщини, побудовані за коефіцієнтами дифузії D_{11_m} та D_{22_m} , відтвореними за процедурою функціональної ідентифікації (крива 1), за константними початковими значеннями (крива 2) та експериментальним слідом (крива 3)

Як видно з табл. 1, мінімальне значення функціонала-нев'язки для даного циклу регуляризації (цикл 3) становить те ж саме, що отримане на попередньому циклі регуляризації $J(D_{11}, D_{12})_{\min} = 0,00005$. Цьому мінімальному значенню функціонала відповідає та сама пара наближень, що і на попередньому циклі: $D_{11} = 1,50e-07$ та $D_{12} = 1,00e-09$.

На рис. 1, а для координати $z = 7$ нм показано процес еволюції функціональної залежності в часі коефіцієнта дифузії $D_{11_{k_1}}^n$, відновлений згідно з регуляризаційною процедурою ідентифікації за формулою (11). Тут подані групи ітерацій, що найістотніше впливають на процес збіжності модельного розв'язку $U_{1_{k_1}}$ до його експериментального сліду $f_{1_{k_1}}(t, \gamma_{k_1})$. Початкове наближення відтворюваної компоненти коефіцієнта дифузії взято $D_{11_m}^0(t) = 1,0 \cdot 10^{-8}$ м²/с. Виконано понад 2500 ітерацій, розбитих на групи.

Діаграми на рис. 1, б демонструють аналогічні результати ідентифікації, отримані щодо еволюції функціональної залежності в часі компонента коефіцієнта дифузії $D_{12_{k_1}}^n$ (що визначає дифузію першої компоненти в присутності другої, $z = 7$ нм).

Рис. 2 ілюструє порівняльний аналіз побудованих концентраційних профілів (компонента Fe) вздовж координати товщини для окремого фрагмента мультикомполімеру в діапазоні $0 < z < 4,3$ нм, а саме, профілю концентрацій, побудованого з урахуванням відтворених коефіцієнтів дифузії D_{11_m} та D_{22_m} за процедурою функціональної ідентифікації (крива 1), профілю, побудованого за константними початковими значеннями відповідних коефіцієнтів

Таблиця 1. Залежності значень функціонала-нев'язки від початкових значень D_{11} , D_{12} (цикл 3)

| для коефіцієнта дифузії D_{11} | Діапазони значень початкових наближень | | | | |
|-------------------------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | для коефіцієнта дифузії D_{12} | | | | |
| | 0,80e-09 | 0,90e-09 | 1,00e-09 | 1,10e-09 | 1,20e-09 |
| 1,30e-07 | 0,00208 | 0,00097 | 0,00014 | 0,00126 | 0,00237 |
| 1,40e-07 | 0,00214 | 0,00103 | 0,00008 | 0,00118 | 0,00229 |
| 1,50e-07 | 0,00220 | 0,00111 | 0,00005 | 0,00105 | 0,00214 |
| 1,60e-07 | 0,00224 | 0,00119 | 0,00011 | 0,00098 | 0,00205 |
| 1,70e-07 | 0,00228 | 0,00123 | 0,00016 | 0,00092 | 0,00200 |

дифузії (крива 2), що, як правило, використовуються в традиційних наближених розрахунках та експериментальним слідом на цій ділянці (крива 3).

Як видно з рис. 2, концентраційна крива, отримана за допомогою ідентифікованих функціональних залежностей коефіцієнтів дифузії, істотно відрізняється (більше 20%) від профілю, побудованого за усередненими константними значеннями відповідних коефіцієнтів дифузії, взятими в початковий момент часу, та значно краще наближує експериментальний профіль (крива 3) вздовж всього досліджуваного діапазону.

1. Tamion A., Ott F., Berche P.-E. et al. Magnetization depth profile of (Fe/Dy) multilayers // J. of Magnetism and Magnetic Mat. – 2008. – **320**, Iss. 21. – P. 2650–2659.
2. Kärger J., Grinberg F., Heitjans P. Diffusion fundamentals. – Leipzig: Leipzig Univ., 2005. – 615 p.
3. Sergiyenko I. V., Deineka V. S. Optimal control of distributed systems with conjugation conditions. – New York: Kluwer. – 2005. – 400 p.
4. Лешок М. П., Петрик М. Р. Интегральные перетворення Фур'є, Бесселя із спектральним параметром в задачах математичного моделювання масопереносу в неоднорідних і нанопористих середовищах. – Київ: Наук. думка, 2000. – 372 с.
5. Сергиенко И. В., Дейнека В. С. Системный анализ многокомпонентных распределенных систем. – Киев: Наук. думка, 2009. – 640 с.
6. Дейнека В. С., Петрик М. Р. Параметрична ідентифікація кінетичних параметрів дифузії в багатошарових неоднорідних Fe/Dy-наномультікомпозиатах // Математичне та комп'ютерне моделювання. Сер. Фіз.-мат. науки: Зб. наук. праць, 2011. – Вип. 5. – С. 85–111.

Інститут кібернетики ім. В. М. Глушкова
НАН України, Київ
Тернопільський національний технічний
університет ім. Івана Пулюя

Надійшло до редакції 09.07.2013

Академик НАН Украины В. С. Дейнека, М. Р. Петрик

Функциональная идентификация градиентными методами и интегральными преобразованиями параметров задач диффузии в неоднородных наномультікомпозиатах

Рассмотрен вопрос идентификации градиентными методами параметров диффузионной модели диффузии Fe/Dy в многослойных нанопленках и применения интегральных преобразований Фурье, Лапласа для получения решений прямых и сопряженных задач. Проведены численные эксперименты.

Academician of the NAS of Ukraine V. S. Deineka, M. R. Petryk

Functional identification of parameters of the problems of diffusion in inhomogeneous nanomulticomposites by gradient methods and integral transformations

The questions of the identification of parameters of the diffusion models of diffusion of Fe/Dy with gradient methods in multilayer nanofilms and the application of the integral Fourier and Laplace transformations to the solution of direct and adjoint problems are considered. Numerical experiments are conducted.

Член-корреспондент НАН Украины Ю. Г. Стоян, В. В. Семкин,
А. М. Чугай

Построение начальных точек и поиск локальных экстремумов задачи компоновки 3D объектов в цилиндрической области

Построена математическая модель задачи поиска приближения к оптимальному размещению трехмерных объектов в цилиндрическую область минимальной высоты с зонами запрета и с учетом ограничений на минимально допустимые расстояния между объектами. На основании свойств математической модели предложен эффективный подход построения начальных точек и поиска локальных экстремумов. Приведен пример.

Применение математического и компьютерного моделирования при решении задач компоновки позволяет значительно улучшить качество получаемых решений. В задачах компоновки инженерно-технические объекты с определенной степенью точности могут быть представлены в виде параллелепипедов, цилиндров, сфер, их сегментов, а также тел, составленных из набора цилиндров, сфер и сегментов. Такое описание объектов целесообразно использовать при предварительной компоновке, например, при решении задачи поиска оптимального размещения объектов. Исходя из этого, в работе исследуется и решается следующая оптимизационная задача геометрического проектирования [1].

Постановка задачи. Задано множество трехмерных геометрических объектов O_i , $i \in I = \bigcup_{k=1}^6 I_k$ (рис. 1).

Объект O_i в зависимости от значения индекса i является одним из следующих множеств: если $i \in I_1 = \{1, 2, \dots, n_1\}$, то O_i является шаром

$$S_i = \{X = (x, y, z) \in R^3 : x^2 + y^2 + z^2 - (r_i^0)^2 \leq 0\};$$

если $i \in I_2 = \{n_1 + 1, n_1 + 2, \dots, N_2 = n_1 + n_2\}$, то O_i является цилиндром

$$C_i = \{X = (x, y, z) \in R^3 : x^2 + y^2 - (r_i^0)^2 \leq 0, -h_i^0 \leq z \leq h_i^0\};$$

если $i \in I_3 = \{N_2 + 1, \dots, N_3 = N_2 + n_3\}$, то O_i является параллелепипедом

$$P_i = \{X = (x, y, z) \in R^3 : -a_i^0 \leq x \leq a_i^0, -b_i^0 \leq y \leq b_i^0, -c_i^0 \leq z \leq c_i^0\};$$



Рис. 1. Рассматриваемые геометрические объекты

© Ю. Г. Стоян, В. В. Семкин, А. М. Чугай, 2013

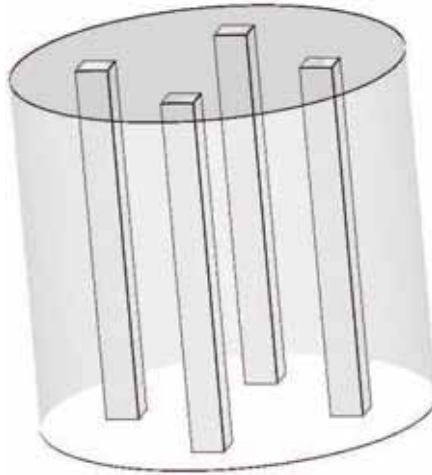


Рис. 2. Многосвязная область размещения

если $i \in I_4 = I_4^1 \cup I_4^2 = \{N_3+1, \dots, N_4 = N_3+n_4\}$, то O_i является сферическим сегментом вида

$$G_i = \{X = (x, y, z) \in R^3: x^2 + y^2 + (z + \tau_i)^2 - (\rho_i^0)^2 \leq 0, -z \leq 0\};$$

если $i \in I_5 = I_5^1 \cup I_5^2 = \{N_4+1, \dots, N_5 = N_4+n_5\}$, то O_i является сферическим сегментом вида

$$\check{G}_i = \{X = (x, y, z) \in R^3: x^2 + y^2 + (z - \tau_i)^2 - (\rho_i^0)^2 \leq 0, z \leq 0\},$$

где $\tau_q = \rho_q - w_q$, $w_q \in (0, 2\rho_q)$ — высота сегмента, $q \in I_4 \cup I_5$, а подмножества индексов $I_4^1, I_4^2 \subset I_4, I_4^1 \cap I_4^2 = \emptyset, I_5^1, I_5^2 \subset I_5, I_5^1 \cap I_5^2 = \emptyset$ такие, что выполнены неравенства $\rho_{\alpha_1}^0 - w_{\alpha_1}^0 \geq 0, \alpha_1 \in I_4^1, w_{\alpha_2} - \rho_{\alpha_2} > 0, \alpha_2 \in I_4^2, \rho_{\beta_1}^0 - w_{\beta_1}^0 \geq 0, \beta_1 \in I_5^1, w_{\beta_2} - \rho_{\beta_2} > 0, \beta_2 \in I_5^2$;

если $i \in I_6 = \{N_5 + 1, \dots, n = N_5 + n_6\}$, то O_i — это сфероцилиндр $SC_i = C_i \cup G_{i1} \cup \check{G}_{i2}$, где

$$C_i = \{X = (x, y, z) \in R^3: x^2 + y^2 - (r_i^0)^2 \leq 0, -h_i^0 \leq z \leq h_i^0\},$$

$$G_{i1} = \{X = (x, y, z) \in R^3: x^2 + y^2 + (z + \tau_{i1})^2 - (\rho_{i1}^0)^2 \leq 0, -z \leq 0\},$$

$$\check{G}_{i2} = \{X = (x, y, z) \in R^3: x^2 + y^2 + (z - \tau_{i2})^2 - (\rho_{i2}^0)^2 \leq 0, z \leq 0\},$$

$\tau_{ij} = \rho_{ij}^0 - w_{ij}^0, \rho_{ij}^0 = ((r_i^0)^2 + (w_{ij}^0)^2)/(2w_{ij}^0), j = 1, 2, w_{ij}^0$ — высота сферических сегментов.

Задана также многосвязная область размещения $T \in R^3$ (рис. 2), которая может быть представлена в виде

$$T = cl\left(C \setminus \left(\bigcup_{j=1}^{\sigma} P^j\right)\right),$$

где clD — замыкание множества $D, C = \{X = (x, y, z) \in R^3: x^2 + y^2 - r^2 \leq 0, h_1 \leq z \leq h_2, h_1 > 0\}; P_j$ — прямые прямоугольные призмы, являющиеся зонами запрета на размещение объектов.

Контейнер T высотой $h = h_2 - h_1$ обозначим $T(h)$. Начало собственной системы координат P^j находится в точке $\dot{u}_j = (\dot{x}_j, \dot{y}_j, 0) \in R^3$, $j \in I_\sigma = \{1, \dots, \sigma\}$.

Обозначим через $\hat{\gamma}_i = (\hat{\gamma}_{i1}, \dots, \hat{\gamma}_{i\kappa_i})$ вектор метрических характеристик объекта O_i , $i \in I$. При этом, если $i \in I_1$, то $\hat{\gamma}_i = r_i$; если $i \in I_2$, то $\hat{\gamma}_i = (r_i, h_i)$; если $i \in I_3$, то $\hat{\gamma}_i = (a_i, b_i, c_i)$; если $i \in I_4$ или $i \in I_5$, то $\hat{\gamma}_i = (\rho_i, w_i)$; если $i \in I_6$, то $\hat{\gamma}_i = (r_i, h_i, w_{i1}, w_{i2})$. Сформируем общий вектор заданных метрических характеристик всех объектов: $\gamma^0 = (\gamma_1^0, \gamma_2^0, \dots, \gamma_\omega^0) \in R^\omega$, $\omega = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 2n_4 + 2n_5 + 4n_6$.

Объекты O_i , $i \in I$, допускают лишь аффинные преобразования трансляции. Объект O_i , $i \in I$, транслированный на вектор $u_i = (x_i, y_i, z_i) \in R^3$, обозначим $O_i(u_i)$. Вектор $u = (u_1, \dots, u_n) \in R^{3n}$ определяет положение всех объектов в R^3 .

Ограничения на область допустимых решений в задачах компоновки можно сформулировать в виде условий непересечения объектов между собой и областью размещения, а также расположения объектов на минимально допустимых расстояниях для устранения механических, тепловых, электрических и других воздействий одного объекта на другой. Поэтому на размещение объектов O_i , $i \in I$, заданы также ограничения в виде следующих минимально допустимых расстояний: $d_{ij} = \min_{x \in O_i, y \in O_j} \|x - y\|$, $i, j \in I$; $d_i^t = \min_{x \in O_i, y \in P^t} \|x - y\|$, $i \in I, t \in I_\sigma$; $d_i = \min_{x \in O_i, y \in \widehat{C}} \|x - y\|$, $d_i^U = \min_{x \in O_i, y \in \overline{C}} \|x - y\|$, $d_i^L = \min_{x \in O_i, y \in \underline{C}} \|x - y\|$, $i \in I$, где \widehat{C} , \overline{C} и \underline{C} являются соответственно боковой, верхней и нижней гранями цилиндра C .

Задача. Найти вектор $u \in R^{3n}$ такой, что объекты O_i , $i \in I$, содержатся в T с учетом заданных минимальных расстояний и h достигает минимума.

Для построения адекватной математической модели воспользуемся аппаратом нормализованных Φ -функций [2]. В работах [3–7] построены нормализованные Φ -функции для рассматриваемых геометрических объектов. Тогда математическая модель поставленной задачи имеет вид

$$h^* = \min h, \quad (u, h) \in W \subset R^{3n+2}, \quad (1)$$

где

$$W = \{(u, h) \in R^{3n+2} : \Phi_{ij}^{O_i O_j}(u_i, u_j) - d_{ij} \geq 0, \Phi_k^{O_k P^t}(u_k) - d_k^t \geq 0, \Phi_k^{O_k}(u_k) - d_k \geq 0, \\ L_k^{O_k}(u_k, h) - d_k^L \geq 0, U_k^{O_k}(u_k, h) - d_k^U \geq 0, i < j \in I, k \in I, t \in I_\sigma\}. \quad (2)$$

Свойства математической модели, определяющие выбор метода решения задачи, следующие:

- 1) задача (1), (2) является обратной выпуклой;
- 2) область допустимых решений W в общем случае несвязна, а каждая компонента связности многосвязная;
- 3) $W = \bigcup_{i=1}^{\mu\nu} W_i$, где $\nu = 3^{s_{14}+s_{15}} \cdot 4^{s_{45}} \cdot 5^{s_{2}+s_{4}+s_{5}+s_{12}+s_{16}} \cdot 6^{s_{24}+s_{25}} \cdot 7^{s_{6}+s_{26}+s_{46}} \cdot 26^{s_3+s_{13}+s_{23}} \times 34^{s_{34}+s_{35}} \cdot 42^{s_{36}}$, $\mu = 26^{(n_1+n_2+n_3)\sigma} \cdot 34^{(n_4+n_5)\sigma} \cdot 42^{n_6\sigma}$, $s_i = n_i(n_i - 1)/2$, $s_{ij} = n_i n_j$, $i, j \in \{1, \dots, 6\}$;
- 4) каждая из подобластей W_i описывается системой нелинейных неравенств и имеет “овражный” характер;
- 5) матрица, задающая систему ограничений, имеет высокую степень разреженности;
- 6) локальные минимумы могут быть нестрогими;

7) глобальный экстремум оптимизационной задачи размещения геометрических объектов теоретически может быть получен с помощью решения последовательности нелинейных многоэкстремальных задач на множестве подобластей, объединение которых формирует область допустимых решений задачи;

8) задача является *NP*-трудной [8].

Известные методы исследования операций пока не позволяют получить глобальный экстремум для практических задач компоновки.

В данной работе рассмотрим один из возможных подходов к поиску начальных точек и локальных экстремумов.

При решении оптимизационных задач размещения геометрических объектов для получения начальных точек используются различные “жадные” алгоритмы [8]. Поскольку суть таких алгоритмов заключается в принятии локально оптимальных решений на каждом этапе, то они не гарантируют получения разнообразных начальных точек, а соответственно значительно сужают множество рассматриваемых локальных оптимумов. Кроме того, следует отметить, что вычислительные затраты для построения начальных точек значительно возрастают в трехмерном случае.

В связи с этим предлагается следующий подход для получения начальных точек. Положим метрические характеристики рассматриваемых объектов переменными. Общий вектор переменных метрических характеристик обозначим через $\gamma = (\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_\omega) \in R^\omega$. Обозначим вектор переменных $X = (u, \gamma) \in R^{3n+\omega}$.

Для получения начальной точки зададим значение $h = h^0$. При этом h^0 выбирается таким образом, что объекты гарантированно размещаются в $T(h^0)$. Сформируем точку $\tilde{X} = (\tilde{u}, 0)$, где вектор \tilde{u} генерируется случайным образом так, что $\tilde{u}_i \in T(h^0)$, $i \in I$. Взяв точку \tilde{X} в качестве начальной, решим задачу

$$F(\tilde{\gamma}) = \max F(\gamma), \quad X \in \Omega \subset R^{3n+\omega}, \quad (3)$$

где

$$F(\gamma) = \sum_{i \in I_\omega} \gamma_i,$$

$$\begin{aligned} \Omega = \{ X = (u, \gamma) \in R^{3n+\omega} : & \Phi_{ij}^{O_i O_j}(u_i, u_j, \gamma_i, \gamma_j) - d_{ij} \geq 0, \Phi_k^{O_k P^t}(u_k, \gamma_k) - d_k^t \geq 0, \\ & \Phi_k^{O_k}(u_k, \gamma_k) - d_k \geq 0, L_k^{O_k}(u_k, \tilde{\gamma}_k, h^0) - d_k^L \geq 0, U_k^{O_k}(u_k, \gamma_k, h^0) - d_k^U \geq 0, \\ & \gamma_q^0 - \gamma_q \geq 0, \rho_{\alpha_1} - w_{\alpha_1} \geq 0, w_{\alpha_2} - \rho_{\alpha_2} \geq 0, \rho_{\beta_1} - w_{\beta_1} \geq 0, w_{\beta_2} - \rho_{\beta_2} \geq 0, \\ & r_s - w_{s1} \geq 0, r_s - w_{s2} \geq 0, i < j \in I, k \in I, q \in I_\omega = \{1, \dots, \omega\}, s \in I_6, \\ & \alpha_1 \in I_4^1, \alpha_2 \in I_4^2, \beta_1 \in I_5^1, \beta_2 \in I_5^2, t \in I_\sigma \}. \end{aligned} \quad (4)$$

Пусть в результате решения задачи (3), (4) получим точку локального максимума $\tilde{X} = (\tilde{u}, \tilde{\gamma})$. Если точка локального максимума \tilde{X} такая, что $F(\tilde{\gamma}) = \Sigma$, где $\Sigma = \sum_{i \in I_\omega} \gamma_i^0$, то $(\tilde{u}, h^0) \in W$, является точкой глобального максимума задачи (3), (4) и может быть взята в качестве начальной точки для поиска локального минимума задачи (1), (2) (см. рис. 3, а).

Если $F(\tilde{\gamma}) < \Sigma$, то, по крайней мере, один размер γ_q не достиг своего заданного значения γ_q^0 . В этом случае точка \tilde{X} является точкой либо локального, либо глобального максимума задачи (3), (4).

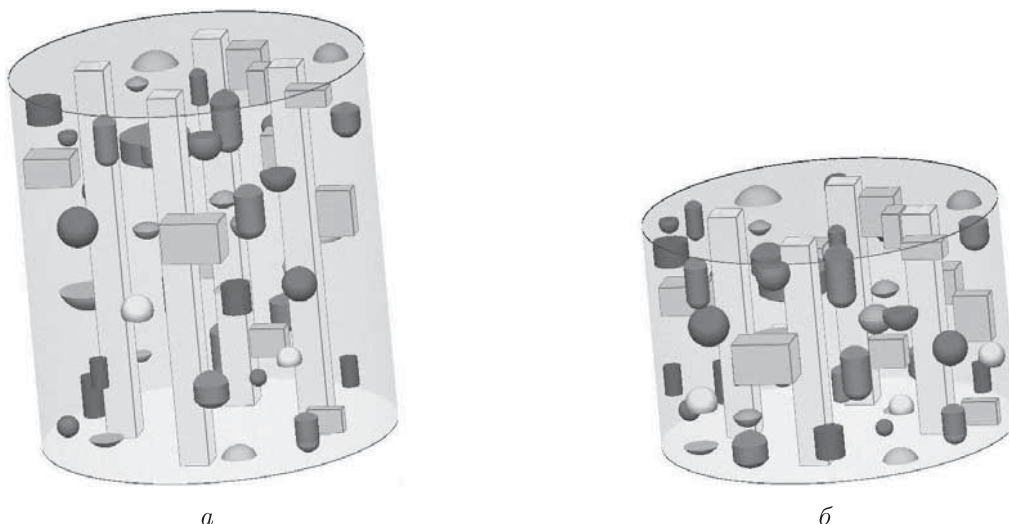


Рис. 3. Начальная точка и локальный минимум для задачи размещения 55 объектов

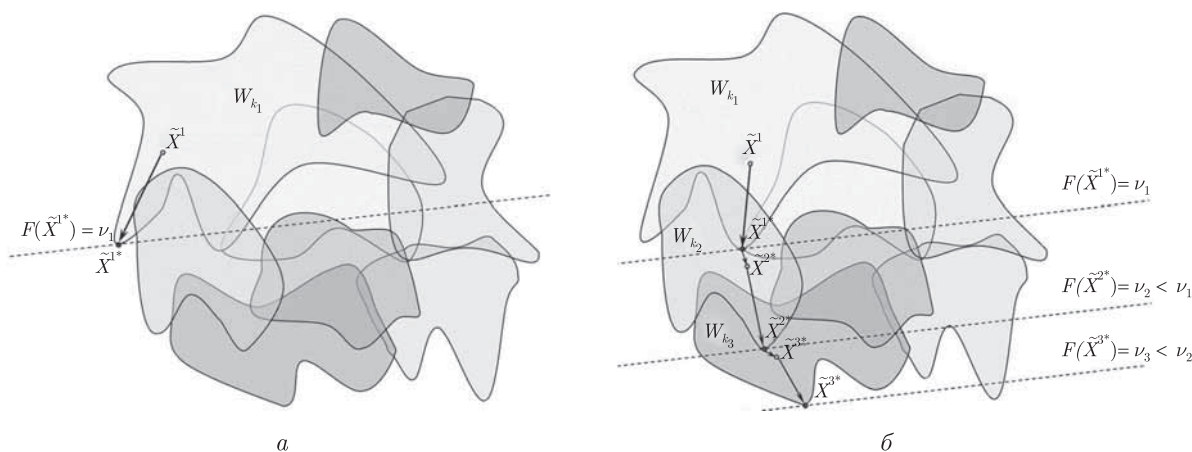


Рис. 4. Схема поиска локального минимума задачи (1), (2)

Если $F(\tilde{\gamma}) = \Sigma$, то взяв начальную точку $(\tilde{u}, h^0) \in W$, вычисляем локальный минимум задачи (1), (2). В результате получим точку локального минимума $(u^{*0}, h^{*0}) \in W$ (см. рис. 3, б).

Поиск локального минимума задачи (1), (2) осуществляется следующим образом. Для начальной точки $\tilde{X}^1 = \tilde{X} \in W$ выделяется одна из подобластей $W_{k_1} \in W$, которая содержит \tilde{X}^1 . На выделенной подобласти решается задача (1), (2). Найденный в результате решения задачи локальный минимум \tilde{X}^{1*} может быть локальным минимумом как всей задачи (рис. 4, а), так и локальным минимумом только для подобласти W_{k_1} (рис. 4, б). Если существуют другие подобласти $W_{k_j} \in W$, для которых $\tilde{X}^{1*} \in W_{k_j}$, $j = 2, \dots, \vartheta$, и точка \tilde{X}^{1*} не является локальным минимумом для этих подобластей, то вновь решается задача поиска локального минимума на одной из этих подобластей. Процесс повторяется до тех пор, пока не будет найден локальный минимум задачи (1), (2) (рис. 4, б).

Поиск локального минимума на подобластях может быть произведен различными методами нелинейной оптимизации. Например, в работе [9] предложена модификация метода

возможных направлений, основанная на концепции набора ε -активных ограничений. Следует отметить, что поскольку метод использует только первые производные, то он обладает большими временными затратами. Кроме того, метод не позволяет получить решение, если матрица системы ограничений является плохо обусловленной. Для того чтобы преодолеть эти недостатки, для поиска решения задач (3), (4) и (1), (2) применялся метод внутренней точки, который в настоящее время является мощным инструментом, позволяющим решать практические задачи большой размерности. Ключевая идея метода состоит в исключении из задачи ограничений-неравенств с помощью введения в целевую функцию логарифмического или квадратичного штрафа за приближение к границам допустимой области. Большинство распространенных библиотек (BRMPD, NORDM, IPOPT), в которых реализованы алгоритмы внутренних точек, демонстрируют свою эффективность как на задачах с заполненными матрицами, так и на задачах с блочной структурой и высокой степенью разреженности, а также на плохо обусловленных задачах.

Поскольку библиотеки BRMPD и NORDM не используют матрицу Гессе, то нами была использована библиотека IPOPT. Это позволило сократить время поиска локальных экстремумов по сравнению с применением метода возможных направлений. Так, например, время поиска начальной точки и соответствующего ей локального минимума для задачи компоновки 55 объектов (см. рис. 3) с использованием библиотеки IPOPT составило 34 с вместо 120 с при применении модификации метода возможных направлений (вычислительный эксперимент проводился с использованием компьютера на базе процессора Intel Core I5). При этом с учетом большой размерности задачи и сложного вида функций, формирующих область допустимых решений, использовалось квазиньютоновское приближение матрицы Гессе. Следует отметить, что время решения задачи может быть уменьшено за счет применения современных технологий параллельных вычислений.

Таким образом, применение метода Ф-функций для построения математической модели задачи компоновки позволило использовать для построения начальных точек и поиска локальных экстремумов задачи современные методы градиентной оптимизации.

1. Стоян Ю. Г., Яковлев С. В. Математические модели и оптимизационные методы геометрического проектирования. – Киев: Наук. думка, 1986. – 268 с.
2. Stoyan Yu. G. Φ -function and its basic properties // Доп. НАН України. – 2001. – № 8. – С. 112–117.
3. Стоян Ю. Г., Чугай А. М. Математическая модель и метод решения задачи размещения сфероцилиндров и цилиндров с учетом специальных ограничений // Электрон. моделирование. – 2008. – 30, № 5. – С. 3–20.
4. Стоян Ю. Г., Романова Т. Е., Шайтхауэр Г. Математическое моделирование взаимодействий базовых геометрических 3D объектов // Кибернетика и системный анализ. – 2005. – № 3. – С. 19–31.
5. Семкин В. В., Чугай А. М. Нормализованная Ф-функция сферических сегментов // Доп. НАН України. – 2012. – № 12. – С. 41–48.
6. Семкин В. В., Чугай А. М. Нормализованная Ф-функция параллелепипеда и сфероцилиндра // Там само. – 2013. – № 2. – С. 36–41.
7. Семкин В. В., Чугай А. М. Нормализованные Ф-функции сферического сегмента с параллелепипедом, цилиндром, шаром и сфероцилиндром // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Сер. “Мат. моделювання. Інформ. технології. Автоматизовані системи управління”. – 2012. – № 1037, вип. 20. – С. 190–201.
8. Кормен Т., Лейзерсон Ч., Ривест Р., Штайн К. Алгоритмы: построение и анализ. – Москва: Вильямс, 2005. – 1296 с.
9. Stoyan Y. G., Zlotnik, M. V., Chugay, A. M. Solving an optimization packing problem of circles and non-convex polygons with rotations into a multiply connected region // J. of the Operational Research Society. – 2012. – No 63 (3). – P. 379–391.

*Институт проблем машиностроения
им. А. Н. Подгорного НАН Украины, Харьков*

Поступило в редакцию 20.05.2013

Член-кореспондент НАН України Ю. Г. Стоян, В. В. Сьомкін, А. М. Чугай

Побудова початкових точок і пошук локальних екстремумів задачі компоновки 3D об'єктів у циліндричній області

Побудовано математичну модель задачі пошуку наближення до оптимального розміщення тривимірних об'єктів у циліндричній області мінімальної висоти із зонами заборони та із урахуванням обмежень на мінімально припустимі відстані між ними. На підставі властивостей математичної моделі запропоновано ефективний підхід побудови стартових точок і пошуку локальних екстремумів. Наведено приклад.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. G. Stoyan, V. V. Semkin, A. M. Chugay**

Constructing the starting points and searching for the local extrema of the layout problem of 3D objects in a cylindrical domain

We construct a mathematical model of the problem of finding an approximation to the optimal placement of 3D objects in a cylindrical domain of the minimal height with prohibition zones with regard for minimum admissible distances between them. In order to construct the starting points and to find the local extrema of the problem, an effective approach based on properties of the mathematical model is proposed. An example is given.



УДК 542.67.+628.16

В. Л. Поляков

Теоретический анализ плоскорадиального фильтрации суспензии

(Представлено академиком НАН Украины В. Т. Гринченко)

Сформулирована математическая задача плоскорадиального фильтрации суспензии через пористую загрузку с высокой адгезионной способностью. Получено ее приближенное решение, которое практически совпало с частными строгими. На типичных примерах установлено, что указанный способ фильтрации в сравнении с вертикальным позволяет в несколько раз увеличить длительность фильтроцикла.

В современных технологиях водоочистки фильтрация суспензий вследствие своей большой стоимости, как правило, осуществляется на их заключительном этапе. При традиционном вертикальном течении суспензии через слой специального пористого (зернистого) материала, обладающего высокой адгезионной способностью, осветлительный ресурс водоочистных фильтров обычно используется очень нерационально. Для интенсификации фильтрации предварительно вносятся химические реагенты, применяются слоистые загрузки, поверхность материала модифицируется и пр. [1–3]. Таким образом удается заметно повысить эффективность фильтровальных установок, но вместе с тем возрастают эксплуатационные затраты, в фильтрате появляются вредные для здоровья человека химические соединения. Избежать нежелательных последствий от принимаемых для улучшения работы фильтра мер и при этом существенно продлить время непрерывного разделения суспензии (длительность фильтроцикла) позволяет проведение плоскорадиального фильтрации [4, 5].

Ранее предпринимались немногочисленные попытки его изучения экспериментальными, теоретическими (численными) методами [6–8]. На основании данных технико-экономического анализа плоскорадиального безнапорного фильтрации показано, что оно намного выгоднее вертикального [9]. Тем не менее в настоящее время подобный способ фильтрации не практикуется, что, прежде всего, объясняется отсутствием его надежного научного обоснования. Цель данной работы как раз и состоит в том, чтобы на основе накопленных знаний о закономерностях массопереноса и массообмена в хорошо сорбирующих (в обобщенном смысле) пористых средах, а также результатов математического моделирования плоскорадиального фильтрации выявить его достоинства и дать им количественную оценку.

© В. Л. Поляков, 2013

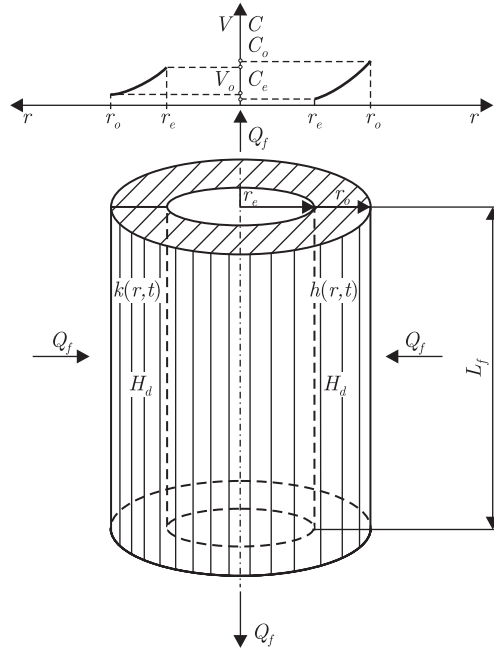


Рис. 1. Схема плоскорадиального фильтрования суспензии (подача воды извне)

Плоскорадиальное фильтрование реализуется в загрузке, имеющей форму цилиндрического слоя (рис. 1). Ее вертикальное положение дает возможность наращивать производительность фильтра (путем увеличения высоты) L_f без изменения занимаемой им площади и удельного расхода воды. При этом осесимметричный горизонтальный фильтрационный поток может формироваться на внешней ($r = r_o$) или внутренней ($r = r_e$) цилиндрических поверхностях. Благодаря ряду общепринятых и тщательно апробированных в теории фильтрования допущений, как-то определяющая роль в массопереносе конвективного механизма, линейность кинетики массообмена, постоянство расхода суспензии и пр., базовая математическая модель окончательно формулируется следующим образом:

$$V(r) \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{\partial S}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha_V V^l(r) C - \beta_V V^q(r) S, \quad (2)$$

$$V(r) = k(S) \frac{\partial h}{\partial r}, \quad (3)$$

$$k(S) = k_0 \left[1 - \left(\gamma \frac{S}{n_0} \right)^{m_1} \right]^{m_2}, \quad (4)$$

$$r = r_o, \quad C = C_0, \quad r = r_e, \quad h = H_d, \quad (5)$$

$$t = 0, \quad S = 0. \quad (6)$$

Здесь V — переменная в радиальном направлении скорость фильтрования; C , S — объемные концентрации взвешенных и осажденных частиц суспензии; h — пьезометрический напор; α_V , β_V — приведенные коэффициенты скоростей прилипания и отрыва указанных частиц;

k, k_0 — коэффициенты фильтрации заиляемой и чистой загрузки; γ — соотношение между объемными концентрациями осадка и содержащихся в нем частиц примеси; n_0 — пористость чистой загрузки; C_0 — исходная объемная концентрация взвеси; H_d — напор на выходе из загрузки; l_1, l_2, m_1, m_2 — эмпирические коэффициенты; вода поступает извне.

Количество модельных параметров существенно сокращается путем введения безразмерных переменных и коэффициентов: $\bar{V} = V/V_0$, $V_0 = Q_f/(2\pi r_0)$, Q_f — производительность фильтра, отнесенная к высоте загрузки; $\bar{C} = C/C_0$, $\bar{S} = S/(n_0 C_0)$, $\bar{r} = r/r_0$, $\bar{t} = V_0 t/(n_0 r_0)$, $\bar{\alpha}_V = r_0 V_0^{l-1} \alpha_V$, $\bar{\beta}_V = n_0 r_0 V_0^{q-1} \beta_V$, $\bar{k} = k/k_0$, $\bar{\gamma} = \gamma C_0$, $\bar{r}_e = r_e/r_0$, а также приведенного напора

$$\tilde{h}(\bar{r}, \bar{t}) = \frac{h(r, t) - H_d}{h(r_0, 0) - H_d} = \frac{k_0}{r_0 V_0} [h(r, t) - H_d].$$

После несложных преобразований исходная математическая модель принимает вид

$$\bar{V}(\bar{r}) \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{r}} - \frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{t}} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{t}} = \bar{\alpha}_V \bar{V}^l(\bar{r}) \bar{C} - \bar{\beta}_V \bar{V}^q(\bar{r}) \bar{S}, \quad (8)$$

$$\bar{V}(\bar{r}) = -\bar{k}(\bar{S}) \ln \bar{r}_e \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \bar{r}}, \quad (9)$$

$$\bar{k}(\bar{S}) = [1 - (\bar{\gamma} \bar{S})^{m_1}]^{m_2}, \quad (10)$$

$$\bar{r} = 1, \quad \bar{C} = 1, \quad \bar{r} = \bar{r}_e, \quad \tilde{h} = 0, \quad (11)$$

$$\bar{t} = 0, \quad \bar{S} = 0. \quad (12)$$

Фактически исходная модель состоит из двух взаимосвязанных блоков — осветлительного и фильтрационного. Первый блок включает уравнения (7), (8) и условия (11), (12) и при постоянных Q_f, V_0 может рассматриваться независимо от второго. По аналогии с работами [10, 11], для построения приближенного решения поставленной задачи достаточно в уравнении (8) выполнить осреднение функции концентрации осажденных частиц (интенсивности их отрыва) по времени в пределах расчетного периода (от 0 до T). Таким образом, в задачу вводятся параметр T и осредненная характеристика

$$\bar{S}_c(\bar{r}; T) = \frac{1}{T} \int_0^T \bar{S}(\bar{r}, \bar{t}) d\bar{t},$$

через которые выражается вторая искомая характеристика

$$\bar{C}(\bar{r}; T) = e^{-\mu(\bar{r})} \left[1 + \bar{\beta}_V \int_{\bar{r}}^1 e^{\mu(\eta)} \bar{V}^{q-1}(\eta) \cdot \bar{S}_c(\eta; T) d\eta \right], \quad (13)$$

где $\mu(\bar{r}) = \bar{\alpha}_V \int_{\bar{r}}^1 \bar{V}^{l-1}(\xi) d\xi$. После ряда преобразований осветлительный блок сводится к задаче

$$\frac{dy}{d\bar{r}} + \bar{\beta}_V U(\bar{r}, T) y + U(\bar{r}, T) = 0, \quad (14)$$

$$\bar{r} = 1, \quad y = 0, \quad (15)$$

в которой $y = \int_{\bar{r}}^1 e^{\mu(\eta)} \bar{V}^{q-1}(\eta) \bar{S}_c(\eta; T) d\eta$,

$$U(\bar{r}; T) = \frac{\bar{\alpha}_V T \bar{V}^{l+q-1}}{2 + \bar{\beta}_V T \bar{V}^q(\bar{r})}.$$

Решение задачи (14), (15) имеет вид

$$y(\bar{r}; T) = \frac{1}{\bar{\beta}_V} \left[\exp \left(\bar{\beta}_V \int_{\bar{r}}^1 U(\xi; T) d\xi \right) - 1 \right]. \quad (16)$$

Интегрирование уравнения (8), в котором описывающее явление отрыва осадка слагаемое осреднено по времени, при начальном условии (12) с учетом (16) дает

$$\bar{S}(\bar{r}, T) = \frac{2\bar{\alpha}_V \bar{t} \bar{V}^l(\bar{r})}{2 + \bar{\beta}_V \bar{t} \bar{V}^q(\bar{r})} \exp \left(-2\bar{\alpha}_V \int_{\bar{r}}^1 \frac{\bar{V}^{l-1}(\xi) d\xi}{2 + \bar{\beta}_V \bar{t} \bar{V}^q(\xi)} \right). \quad (17)$$

Общее выражение для концентрации \bar{C} получено путем подстановки (17) в уравнение (7) и в итоге

$$\bar{C}(\bar{r}, T) = 2 \exp \left(-2\bar{\alpha}_V \int_{\bar{r}}^1 \frac{\bar{V}^{l-1}(\xi) d\xi}{2 + \bar{\beta}_V \bar{t} \bar{V}^q(\xi)} \right) - \exp \left(-\bar{\alpha}_V \int_{\bar{r}}^1 \bar{V}^{l-1}(\xi) d\xi \right). \quad (18)$$

При плоскорадиальном фильтровании с постоянным удельным расходом Q_f скорость фильтрования в размерной и безразмерной формах будет следующей:

$$V = \frac{Q_f}{2\pi r}, \quad \bar{V} = \frac{1}{\bar{r}}. \quad (19)$$

Тогда изменение относительной выходной концентрации взвеси \bar{C}_e со временем описывается зависимостью

$$\bar{C}_e(\bar{t}) = 2 \exp \left(-2\bar{\alpha}_V \int_{\bar{r}_e}^1 \frac{\xi^{q+1-l}}{2\xi^q + \bar{\beta}_V \bar{t}} d\xi \right) - \exp \frac{\bar{\alpha}_V \bar{r}_e^{2-l} - \bar{\alpha}_V}{2-l}. \quad (20)$$

При известном распределении осадка в слое загрузки интегрированием уравнения (9) при условии (11) легко выводится выражение для приведенного напора

$$\tilde{h}(\bar{r}, \bar{t}) = -\frac{1}{\ln \bar{r}_e} \int_{\bar{r}_e}^{\bar{r}} \frac{\bar{V}(\xi) d\xi}{\{1 - [\bar{\gamma} \bar{S}(\xi, \bar{t})]^{m_1}\}^{m_2}}. \quad (21)$$

Полные относительные потери напора в загрузке $\Delta \bar{h}$ на момент времени t , таким образом, равны $\tilde{h}(1, \bar{t})$.

Добиться максимальной отдачи от фильтра позволяет своевременное прекращение фильтрования с последующей промывкой его частично заиленной загрузки. Соответствующий этому момент времени t_f устанавливается, исходя из двух критериев [12]. Первый и основной контролирует качество осветления суспензии, так что концентрация взвеси в фильтрате не должна превышать нормативное значение C_* . Относительное время \bar{t}_p увеличения выходной концентрации \bar{C}_e до \bar{C}_* или, другими словами, время защитного действия загрузки в общем случае следует находить подбором из уравнения

$$\exp\left(-2\bar{\alpha}_V \int_{\bar{r}_e}^1 \frac{\bar{V}^{l+q-1}(\xi)}{2 + \bar{\beta}_V \bar{t}_p \bar{V}^q(\xi)} d\xi\right) = \bar{C}_* + \exp\left(-\bar{\alpha}_V \int_{\bar{r}_e}^1 \bar{V}^{l-1}(\xi) d\xi\right). \quad (22)$$

Чрезмерный рост потерь напора в загрузке ведет к снижению производительности фильтра. Выполнение второго критерия, согласно которому указанные потери ограничиваются предельно допустимым значением Δh_* , гарантируют стабильность работы фильтра. Относительный момент времени \bar{t}_h , когда фактические потери достигают Δh_* , предлагается вычислять из уравнения

$$\int_{\bar{r}_e}^1 \frac{\bar{V}(\xi) d\xi}{\{1 - [\bar{\gamma} \bar{S}(\xi, \bar{t}_h)]^{m_1}\}^{m_2}} + \Delta \bar{h}_* \ln \bar{r}_e = 0. \quad (23)$$

Поскольку оба критерия должны соблюдаться одновременно, то важнейший технологический параметр \bar{t}_f при ранее определенных характерных временах \bar{t}_p , \bar{t}_h отождествляется с меньшим из них, т. е.

$$\bar{t}_f = \min(\bar{t}_p, \bar{t}_h). \quad (24)$$

Так как полученное выше решение не является строгим, то особое значение приобретает вопрос о правомочности его использования при изучении закономерностей и в инженерных расчетах плоскорадиального фильтрования. Эталоном при установлении вычислительных погрешностей в связи с частичным осреднением уравнения кинетики массообмена могут служить два ранее построенных точных частных решения для строго определенных значений показателей l , q [8]. Так, в случае независимости массообменных процессов от скорости фильтрования ($l = q = 0$) соответствующее решение выражается зависимостями

$$\begin{aligned} \bar{C}_e(\bar{t}) = e^{-0,5\bar{\alpha}_V(1-\bar{r}_e^2)} & \left[e^{-\bar{\beta}_V \bar{t}} I_0\left(\sqrt{2\bar{\alpha}_V \bar{\beta}_V \bar{t}(1-\bar{r}_e^2)}\right) + \right. \\ & \left. + \bar{\beta}_V \int_0^{\bar{t}} e^{-\bar{\beta}_V \lambda} I_0\left(\sqrt{2\bar{\alpha}_V \bar{\beta}_V \lambda(1-\bar{r}_e^2)}\right) d\lambda \right], \end{aligned} \quad (25)$$

$$\bar{S}(\bar{r}, \bar{t}) = \bar{\alpha}_V e^{-0,5\bar{\alpha}_V(1-\bar{r}^2)} \int_0^{\bar{t}} e^{-\bar{\beta}_V \lambda} I_0\left(\sqrt{2\bar{\alpha}_V \bar{\beta}_V \lambda(1-\bar{r}^2)}\right) d\lambda, \quad (26)$$

$$\tilde{h}(\bar{r}, \bar{t}) = \frac{1}{\ln \bar{r}_e} \int_1^{\bar{r}} \frac{d\xi}{[1 - \bar{\gamma}^{m_1} \bar{S}^{m_1}(\xi, \bar{t})]^{m_2}}. \quad (27)$$

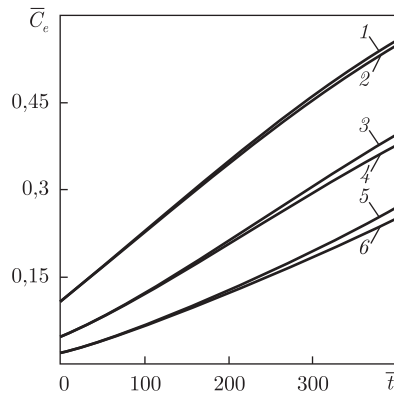


Рис. 2. Рост относительной выходной объемной концентрации взвеси со временем: 1, 3, 5 — точный расчет; 2, 4, 6 — приближенный

Плоскорadiaльное фильтрование анализировалось на целом ряде примеров с исходными данными, отражающими разнообразие физико-химических свойств загрузки и суспензии. При этом, во-первых, оценивалась точность построенного приближенного решения, во-вторых, демонстрировались серьезные преимущества нетрадиционного фильтрования в технологическом отношении. Во всех примерах были зафиксированы значения $\bar{\beta}_V(0,005)$ и $\bar{r}_e(0,333)$, основной массообменный коэффициент ($\bar{\alpha}_V$) варьировался дискретно или непрерывно.

В первой серии выбранные значения $\bar{\alpha}_V$ характерны для фильтрующего материала с низкой (6), умеренной (8) и высокой (10) сорбционной способностью. Характеристика качества фильтрата $\bar{C}_e(\bar{t})$ находилась по эталонной формуле (25) и вытекающей из (20) формуле

$$\bar{C}_e(\bar{t}) = 2 \exp \left[-\frac{\bar{\alpha}_V(1 - \bar{r}_e^2)}{2 + \bar{\beta}_V \bar{t}} \right] - \exp \frac{\bar{\alpha}_V \bar{r}_e^2 - \bar{\alpha}_V}{2}. \quad (28)$$

Данные расчетов представлены на рис. 2 и свидетельствуют о минимальном расхождении точных и приближенных кривых только при $\bar{t} > 200$, $\bar{C}_e > 0,15$. Подобные значения \bar{t} , \bar{C}_e отвечают нерабочей ситуации, когда фильтр уже не способен обеспечивать требуемую степень очистки воды. В пределах же фильтроцикла оба решения дают практически одинаковые результаты. Такая же картина наблюдалась и при сравнении приближенного решения со вторым строгим. Все это дает основание считать первое надежным инструментом для прогноза осветления суспензии плоскорadiaльным фильтрованием.

Для оптимизации наиболее ответственного звена в технологических схемах водоочистки особенно важен правильный выбор способа фильтрования. С экономической точки зрения предпочтительнее способ, обеспечивающий наибольшую длительность фильтроцикла. Поэтому расчеты относительного времени \bar{t}_f выполнялись параллельно для нетрадиционного плоскорadiaльного и традиционного вертикального фильтрования. Сравнительный анализ проводился с привлечением приближенных уравнений (22), (23), а также их аналогов, выведенных сходным образом и апробированных в работе [11] для нисходящего фильтрования с постоянной скоростью. Объектами анализа стали загрузки двух типов. Первая загрузка имеет форму куба со стороной 1 м, вторая — форму цилиндрического слоя также высотой $L_f = 1$ м с внутренним радиусом $r_e = 0,2$ м. Для корректности сравнения подобраны одинаковые экономические показатели — единые объемы дорогостоящего сорбирующего

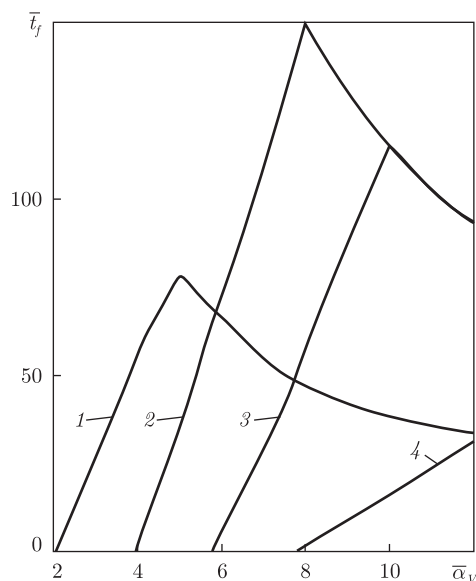


Рис. 3. Зависимость $\bar{t}_f(\bar{\alpha}_V)$: 1, 2 – $l = 0,7$; 3, 4 – $l = -0,3$; 1, 4 – вертикальное фильтрование; 2, 3 – плоскорадиальное

материала, так что $r_0 = 0,6$ м, $\bar{r}_e = 0,333$, и производительности фильтров ($Q_f = 10$ м³/ч). Принципиальное значение имеет выбор в выражениях для массообменных коэффициентов показателей степени. Ввиду слабой изученности процесса отрыва осадка, как правило, в теоретических разработках принимается $q = 1$. Эмпирические значения l в литературе значительно разнятся. Опытами установлено, что фильтрационное течение может и усиливать, и ослаблять прилипание частиц суспензии [13, 14], а поэтому показатель l соответственно оказывается положительным или отрицательным. Во второй серии примеров взяты два его характерных значения (0,7 и –0,3), а также широкий диапазон значений для $\bar{\alpha}_V$. В первую очередь вычислялись времена \bar{t}_p и \bar{t}_h , а затем \bar{t}_f согласно (23). Кривые зависимости $\bar{t}_f(\bar{\alpha}_V)$ для двух способов фильтрования и указанных значений l изображены на рис. 3 и позволяют сделать следующие важные выводы. При низкой адгезионной способности загрузки ($\bar{\alpha}_V < 6$) предпочтительнее обычное вертикальное фильтрование. Однако в таком случае подобное разделение суспензии вообще малоэффективно. При умеренной и высокой адгезионной способности загрузки ($\bar{\alpha}_V > 7$) плоскорадиальное фильтрование существенно улучшает работу фильтра, в частности, длительность фильтроцикла увеличится примерно в три раза.

Итак, при плоскорадиальном фильтровании суспензии вследствие неравномерности фильтрационного течения и зависимости массообмена от его скорости часто рост затрат механической энергии на преодоление гидравлического сопротивления заиленной загрузки существенно замедляется. Таким образом, становится реальным продление непрерывной продуктивной работы водоочистных фильтров в несколько раз. Поэтому применение радиальных фильтров при условии углубленного экспериментального и теоретического изучения физико-химических процессов в них имеет большие перспективы.

1. Гироль Н. Н., Журба М. Г., Семчук Г. М., Якимчук Б. Н. Доочистка сточных вод на зернистых фильтрах. – Ровно: СП ООО “Типография” Левобережная, 1998. – 92 с.
2. Шевчук Е. А., Мамченко А. В., Гончарук В. В. Технология прямоочного фильтрования природных и сточных вод через зернистые загрузки // Химия и технология воды. – 2005. – 27, № 4. – С. 369–384.

3. Benkli Y. E., Can M. F., Turan M., Celik M. S. Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors // *Water Res.* – 2005. – **39**. – P. 487–493.
4. Грабовский П. А., Ларжина Г. М., Прогульный В. И. Промывка водоочистных фильтров. Дренаж, отвод промывной воды. – Одесса: Оптимум, 2012. – 240 с.
5. Орлов В. О. Водоочисні фільтри із зернистою засипкою. – Рівне: НУВГП, 2005. – 163 с.
6. Дзюбо В. В., Алферова Л. И. Фильтрация природных вод в режиме неравномерных скоростей // *Вестн. ТГАСУ.* – 2007. – № 2. – С. 180–190.
7. Жужиков В. А. Фильтрация. Теория и практика разделения суспензии. – Москва: Химия, 1980. – 400 с.
8. Поляков В. Л. О теоретическом обосновании интенсификации осветления суспензий безреагентным фильтрованием при постоянной гидравлической нагрузке // *Вісн. НУВГП.* – 2013. – Вип. 3(63). – С. 42–49.
9. Войтов Е. Л. Доочистка биологически очищенных городских сточных вод на радиальных фильтрах. – Автореф. дис. . . . канд. техн. наук (05.23.04). – Новосибирск, 1974. – 27 с.
10. Поляков В. Л. Инженерный расчет фильтрования суспензии через двухслойную загрузку при линейной кинетике массообмена // *Химия и технология воды.* – 2011. – **33**, № 4. – С. 367–380.
11. Поляков В. Л. О прогнозе потерь напора в загрузке фильтра // *Доп. НАН України.* – 2010. – № 3. – С. 70–76.
12. Поляков В. Л. Теоретический анализ длительности фильтроцикла // *Химия и технология воды.* – 2009. – **31**, № 6. – С. 605–618.
13. Минц Д. М. Теоретические основы технологии очистки воды. – Москва: Стройиздат, 1964. – 155 с.
14. Ison C. R., Ives K. J. – Removal mechanism in deep bed filtration // *Chem. Engng. Sci.* – 1969. – **21**. – P. 337–350.

Институт гидромеханики НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 24.04.2013

В. Л. Поляков

Теоретичний аналіз плоскорадіального фільтрування суспензії

Сформульовано математичну задачу плоскорадіального фільтрування суспензії крізь пористе завантаження з високою адгезійною здатністю. Одержано її наближений розв'язок, який практично збігся з частинними строгими. На типових прикладах встановлено, що вказаний спосіб фільтрування порівнянно з вертикальним дозволяє в кілька разів збільшити тривалість фільтроциклу.

V. L. Polyakov

Theoretical analysis of the planar radial filtration of a suspension

The mathematical problem of the planar radial filtration of a suspension through a porous filter medium with high sorption ability is posed. Its approximate solution, which is in substantial agreement with particular exact solutions, is obtained. It has been established on characteristic examples that the planar radial filtration in comparison with the vertical one allows one to increase the run time by several times.

М. Ф. Селіванов

Поширення тріщини у в'язкопружному тілі внаслідок прикладання навантаження до її берегів

(Представлено академіком НАН України В. Д. Кубенком)

В рамках лінійної теорії в'язкопружності побудовано визначальні рівняння для залежного від часу розміру тріщини нормального відриву. Внаслідок того, що силу прикладено симетрично до верхнього і нижнього берегів тріщини поза її центром, швидкості прямолінійного поширення її кінців різняться. Визначальні рівняння являють собою систему інтегрального рівняння та нерівності при поширенні в один бік (до досягнення в дальньому від сили кінці тріщини критичного значення розкриття) та систему двох інтегральних рівнянь при поширенні в обидва боки. На чисельному прикладі проілюстровано можливість такого варіанту поширення, коли відстані від кінців тріщини до точки прикладання сили зрівнюються аж при зупиненні поширення.

Велика кількість елементів конструкцій виготовляється з матеріалів, механічні характеристики яких залежать від часу. Під дією навантаження в таких матеріалах виникають та поширюються тріщини, що з часом призводить до руйнування елемента конструкції. Аналіз довготривалого зростання тріщини є ключовим аспектом надійного прогнозування часу до руйнування.

Для дослідження довготривалого поширення тріщини в роботі застосовується теорія докритичного поширення тріщини у в'язкопружному середовищі [1]. В основу цієї моделі покладена δ_c -модель тріщини Леонова–Панасюка [3], згідно з якою перед вершиною тріщини з кінцями в точках $x = a$ і $x = b$ вводиться зона послаблених зв'язків (область передруйнування) у вигляді розрізів довжиною d_a і d_b .

Довжини розрізів на продовженні тріщини знаходяться в ході розв'язання задачі з умови скінченності напружень в точках зовнішніх границь додаткових розрізів.

Застосування теорії докритичного зростання тріщини у випадку нормального відриву вимагає визначення величини пружного розкриття $\delta_I(x) = 2v(x; L, a, b, \sigma, p)$ в обох вершинах фізичної тріщини, тобто при $x = a$ і $x = b$ (L — пружні характеристики матеріалу; p — інтенсивність зовнішнього навантаження; $v(x)$ — вертикальне переміщення берегів тріщини). Тоді критерій руйнування набуде вигляду

$$\max_{x=a,b} \{\delta_I(x; L, a, b, \sigma, p_*)\} = \delta_{Ic}, \quad (1)$$

де p_* — значення інтенсивності зовнішнього навантаження, при досягненні якого тріщина почне зростати; δ_{Ic} — критичне розкриття тріщини (в роботі ми будемо користуватися константою $v_c = \delta_{Ic}/2$). Критерій (1) дозволяє визначити рівень критичного навантаження p_* .

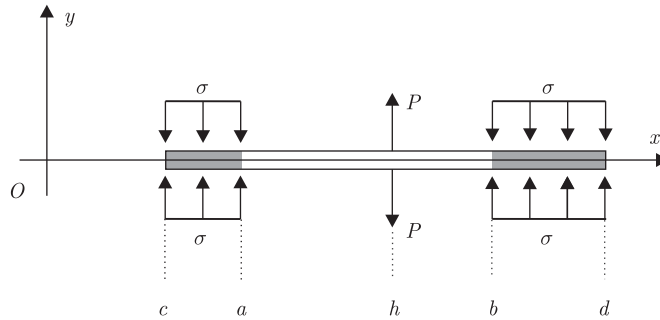


Рис. 1

В'язкопружне зміщення берегів на продовженні тріщини $v(a(t); L(t), a(t), b(t), \sigma, p)$ визначатимемо на основі розв'язку задачі про пружне переміщення. З цією метою використовуємо принцип пружно-в'язкопружної аналогії, що є аналогом принципу Вольтерра, який одержав обґрунтування для аналогічних задач в роботі [1]. Умовою застосування принципу Вольтерра є збільшення довжини тріщини з часом. Згідно з принципом Вольтерра, у виразах для зміщень берегів на продовженні тріщини замінимо пружні модулі $L(t)$ відповідними перетвореними величинами і скористаємося оберненим перетворенням.

При дослідженні повільного зростання тріщини, яке відбувається при докритичному рівні зовнішнього навантаження, критерій критичного розкриття (1) набуває форми

$$\begin{cases} \delta_I(b(t); L(t), a_0, b(t), \sigma, p) = \delta_{Ic}, \\ \delta_I(a_0; L(t), a_0, b(t), \sigma, p) < \delta_{Ic} \end{cases} \quad (2)$$

при зростанні тріщини в один з боків (вправо) і

$$\begin{cases} \delta_I(a(t); L(t), a(t), b(t), \sigma, p) = \delta_{Ic}, \\ \delta_I(b(t); L(t), a(t), b(t), \sigma, p) = \delta_{Ic} \end{cases} \quad (3)$$

при зростанні в обидва боки. З систем (2) і (3) при заданих релаксаційних властивостях матеріалу як функцій часу $L(t)$, рівні зовнішнього навантаження p і параметрі тріщиностійкості матеріалу σ знаходимо $a(t)$ і $b(t)$ — залежність положень границь тріщини від часу.

У роботі розглянемо випадок, коли поширення границь тріщини відбувається за рахунок зміни з часом релаксаційних властивостей матеріалу пластини $L(t)$ при сталому рівні зовнішнього навантаження p . Побудуємо визначальні рівняння для координат кінців фізичної тріщини як функцій часу.

Розв'язок задачі теорії пружності про переміщення берегів тріщини з прикладеним до її берегів зосередженим зусиллям. Переміщення берегів тріщини, одержані в рамках δ_c -моделі руйнування, мають вигляд

$$v(x) = L\sigma v_0(x), \quad (4)$$

де у випадку плоского напруженого стану $L = 4/E$ (E — модуль Юнга матеріалу пластини);

$$v_0(x) = \frac{1}{2\pi} \left\{ K_{x0}(x) + \frac{K_{x1}(x)}{\rho} \right\} - \quad (5)$$

функція геометричних параметрів та відносного параметра навантаження $\rho = \sigma/P$;

$$K_{x0}(x) = K_{x\Delta}(x, b) - K_{x\Delta}(x, a),$$

$$K_{x1}(x) = -x_h[2(e - h) \operatorname{arctg} \delta(x) + \widehat{X}(x)] - C_{x\Delta}(x, h),$$

$$K_{x\Delta}(x, \xi) = (x - \xi)C_{x\Delta}(x, \xi) - 2\widehat{X}(\xi) \operatorname{arctg} \delta(x),$$

$$C_{x\Delta}(x, \xi) = \ln \left| \frac{\delta(x) - \delta(\xi)}{\delta(x) + \delta(\xi)} \right|, \quad x_h = \frac{1}{\widehat{X}(h)},$$

$$\widehat{X}(x) = \sqrt{(x - c)(d - x)}, \quad \delta(x) = \sqrt{\frac{x - c}{d - x}}.$$

Зовнішні границі зон передруйнування c і d визначаються з системи рівнянь

$$\begin{cases} \rho \Delta X_0 + (e - h)x_h = 0, \\ \rho B_0 - x_h = 0, \end{cases}$$

де $\Delta x_0 = \widehat{x}(b) - \widehat{x}(a)$, $B_0 = \pi - 2(\operatorname{arctg} \delta(b) - \operatorname{arctg} \delta(a))$.

Рівняння докритичного розвитку тріщини з прикладеним до її берегів зосередженим зусиллям. Інкубаційний період розвитку тріщини характеризується збільшенням вертикального переміщення берегів тріщини без зростання її довжини. Час закінчення інкубаційного періоду (позначаємо його t_0) визначається як час досягнення розкриттям в одній з вершин тріщини критичного значення. По закінченні інкубаційного періоду ініціюється початок зростання довжини тріщини. Покладаємо $h > (a + b)/2$. Таким чином, в момент часу t_0 вертикальне переміщення досягає свого критичного значення в правій вершині; t_0 можна визначити за допомогою рівняння

$$L(t)\sigma v_0(b_0) = v_c.$$

Далі тріщина починає своє зростання вправо. Положення правого кінця $b(t)$ при $a(t) = a_0$ визначатимемо з рівняння

$$v(b(t), t) = v_c, \tag{6}$$

доки $v(a_0, t) < v_c$. В (6)

$$v(x, t) = L_0\sigma v_0[x; a(t), b(t)] + \int_0^t L'(t - \tau)\sigma v_0[x; a(\tau), b(\tau)] d\tau, \tag{7}$$

функція $v_0(x; a, b)$ визначена у (5), функція $L = 4/E$ характеризує зміну релаксаційних властивостей матеріалу від часу.

При досягненні величиною $v(a_0, t)$ критичного значення ініціюється зростання в лівий бік. Положення кінців тріщини $a(t) > a_0$ і $b(t)$ при зростанні в обидва боки будемо шукати з системи рівнянь

$$\begin{cases} v(a(t), t) = v_c, \\ v(b(t), t) = v_c. \end{cases}$$

Перейдемо до визначення релаксаційної характеристики $L(t)$.

В'язкопружний аналог модуля Юнга матеріалу в більшості випадків можна подати у вигляді

$$E(t) = E_\infty + \sum_i a_i E_{\delta,1}(-b_i t^\delta), \quad (8)$$

де E_∞ — довготривале значення механічної характеристики, а її миттєве значення $E_0 = E_\infty + \sum a_i$;

$$E_{\delta,\gamma}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(\delta n + \gamma)} - \quad (9)$$

функція Мітгаг–Леффлера; Γ — гамма-функція Ейлера. При $\delta = 1$ і $\gamma = 1$ функція (9) перетворюється на експоненту. Для якісного дослідження при врахуванні релаксаційних властивостей матеріалу будемо використовувати лише один доданок в (8). У цьому випадку модуль (8) в області зміни часу запишеться у вигляді

$$E(t) = E_\infty + (E_0 - E_\infty) E_{\delta,1}(-bt^\delta). \quad (10)$$

Для побудови залежності від часу вертикального переміщення на лінії розташування тріщини скористаємося принципом пружно-в'язкопружної аналогії [2], замінюючи залежну від часу характеристику релаксації (10) відповідною перетвореною величиною

$$\tilde{E}(s) = E_\infty + (E_0 - E_\infty) \frac{s^\delta}{s^\delta + b},$$

де $\tilde{E}(s) = s\mathcal{L}\{E(t)\}$ — перетворення Лапласа–Карсона функції часу $E(t)$; s — параметр перетворення. Зображення Лапласа–Карсона функції $l(t) = L(t)/L_0 = E_0/E(t)$ та його обернене перетворення

$$\tilde{l}(s) = k_1 + (1 - k_1) \frac{s^\delta}{s^\delta + \beta},$$

$$l(t) = k_1 + (1 - k_1) E_{\delta,1}(-\beta t^\delta),$$

де $k_1 = E_0/E_\infty$, $\beta = b/k_1$, за допомогою функції $l(t)$ (7) можна переписати у вигляді

$$v(x, t) = L_0 \sigma v_0[x; a(t), b(t)] + \int_0^t l'(t - \tau) L_0 \sigma v_0[x; a(\tau), b(\tau)] d\tau. \quad (11)$$

Чисельні розрахунки кінетики зростання тріщини з прикладеними до її берігів зусиллями. Всі чисельні розрахунки проведемо для матеріалу пластини з такими параметрами моделі (10):

$$E_0 = 4000 \quad \text{МПа}, \quad k_1 = 10, \quad \delta = 0,5,$$

а параметр b візьмемо таким, щоб інкубаційний період при заданих геометричних і силових параметрах задачі дорівнював одиниці. Тим самим вводимо безрозмірний час, який вимірюється долями інкубаційного періоду.

Перейдемо до визначення кінетики розвитку тріщини. Будемо шукати розв'язок рівняння (6) в моменти часу $t_k = t_0 + k\Delta t$ ($k = 1, 2, \dots$). На кожному відрізку часу $[t_k, t_{k+1}]$ вважатимемо швидкість зростання функції $b(t)$ сталою:

$$b(t) = b_{k-1} + \frac{t - t_{k-1}}{\Delta t} \Delta b_k, \quad t_{k-1} \leq t \leq t_k.$$

Рівняння (6) дозволяє визначити приріст Δb_k на k -му часовому проміжку. Це рівняння можна записати в формі

$$v(b_k, t_k) = v_c,$$

$$b_k = b(t_k) = b_{k-1} + \Delta b_k,$$

або, згідно з (11), більш детально:

$$v_0[b_k; a_0, b_k] + \int_0^{t_k} l'(t_k - \tau) v_0[b_k; a_0, b(\tau)] d\tau = \frac{v_c}{L_0 \sigma}. \quad (12)$$

Це рівняння буде визначальним для b_k , доки величина

$$v(a_0, t_k) = L_0 \sigma v_0[a_0; a_0, b_k] + \int_0^{t_k} l'(t_k - \tau) L_0 \sigma v_0[a_0; a_0, b(\tau)] d\tau$$

менша за v_c . В іншому разі b_k , а також наступні значення шуканої функції b_{k+1}, b_{k+2}, \dots визначатимемо разом з відповідними $a_k = a_{k-1} - \Delta a_k, a_{k+1}, a_{k+2}, \dots$ з системи

$$\begin{cases} v_0[a_k; a_k, b_k] + \int_0^{t_k} l'(t_k - \tau) v_0[a_k; a(\tau), b(\tau)] d\tau = \frac{v_c}{L_0 \sigma}, \\ v_0[b_k; a_k, b_k] + \int_0^{t_k} l'(t_k - \tau) v_0[b_k; a(\tau), b(\tau)] d\tau = \frac{v_c}{L_0 \sigma}. \end{cases} \quad (13)$$

При розрахунку кінетичних кривих взято такі значення параметрів моделі: $\sigma = 35$ МПа, $v_c = 1,5 \cdot 10^{-5}$ м.

На рис. 2, а наведено вертикальні переміщення берегів тріщини для вказаних значень безрозмірного часу. Початкові геометричні параметри задачі $a_0 = -0,5$ см, $b = 0,5$ см, точка прикладання зосередженого зусилля $h = 0,1$ см, відносний силовий параметр $\rho = 2$.

Вертикальні переміщення в зонах переддруйнування окремо винесено на рис. 2, б, на якому також проілюстровано принцип побудови кінетичних кривих.

При аналізі кінетичних кривих слід відзначити наступне. Можливим варіантом докритичного поширення тріщини внаслідок прикладання зосередженої сили до її берегів можна було б назвати такий: тріщина підростає до симетричної конфігурації ($h - a(t) = b(t) - h$) і, починаючи з відповідного моменту часу, зростає з однаковою швидкістю в обидва боки. Для проведених числових розрахунків у рамках дослідженого інтервалу часу симетричної конфігурації досягти не вдалося: величина $b(t) - h - (h - a(t))$ для моменту часу $600t_0$ становила 0,003, змінюючись досить повільно. Тобто можна казати про

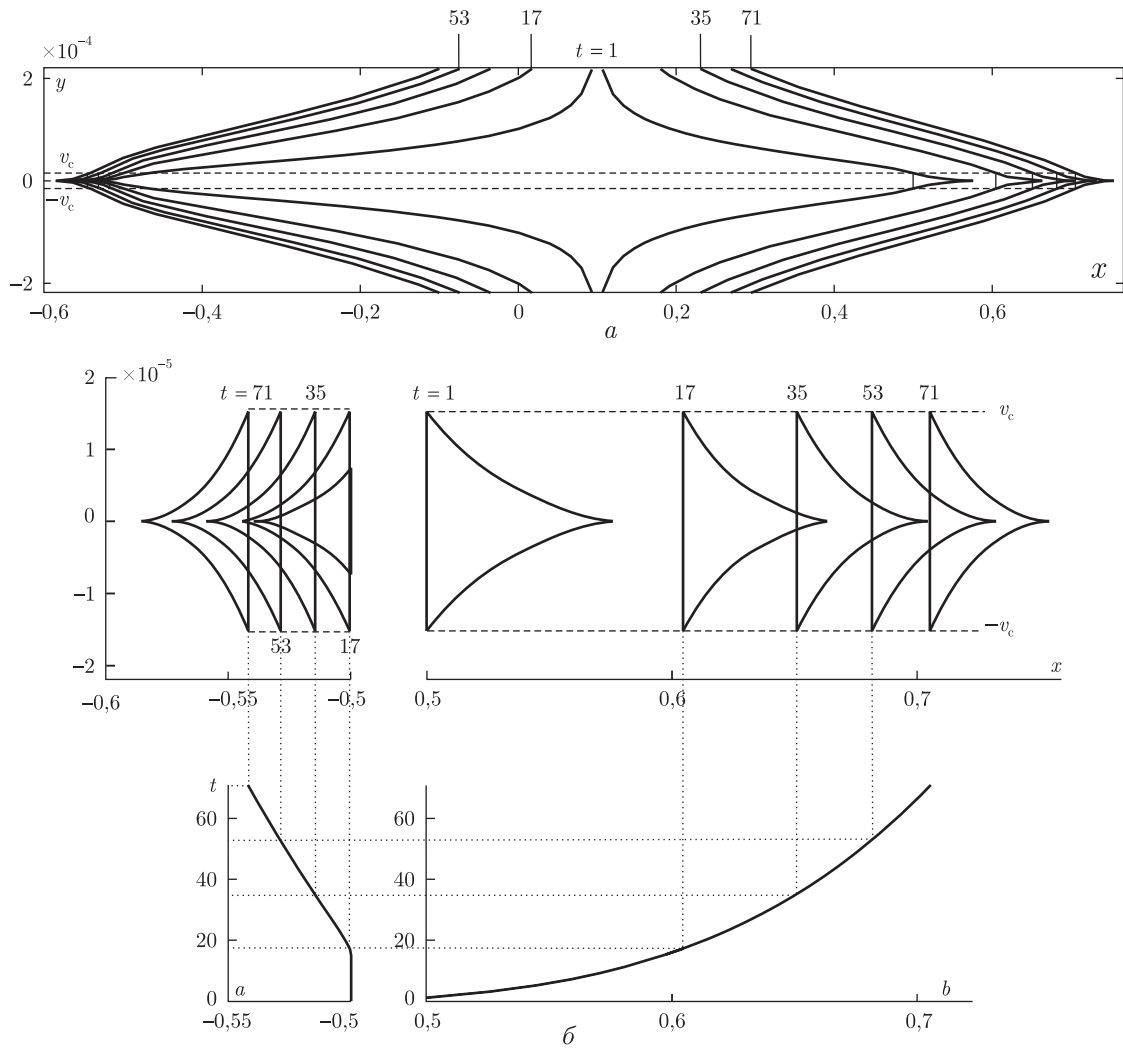


Рис. 2

такий варіант докритичного поширення, коли симетрична конфігурація не буде досягнута аж до зупинення тріщини (коли $L(t)$ наблизиться до граничного максимального значення).

1. Каминский А. А. Разрушение вязкоупругих тел с трещинами. – Киев: Наук. думка, 1990. – 310 с.
2. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. – Москва: Мир, 1982. – 336 с.
3. Панасюк В. В. Механика квазихрупкого разрушения материалов. – Киев: Наук. думка, 1991. – 416 с.
4. Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения. – Москва: Наука, 1974. – 640 с.

Інститут механіки ім. С. П. Тимошенка
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 30.05.2013

М. Ф. Селиванов

Распространение трещины в вязкоупругом теле вследствие приложения нагрузки к ее берегам

В рамках линейной теории вязкоупругости получены определяющие уравнения для зависящего от времени размера трещины нормального отрыва. Вследствие того, что силу приложено симметрично к верхнему и нижнему берегам трещины вне ее центра, скорости прямолинейного распространения концов трещины различны. Определяющие уравнения являются системой интегрального уравнения и неравенства при распространении в одну сторону (до достижения в дальнем от силы конце трещины критического раскрытия) и системой двух интегральных уравнений при распространении в обе стороны. На численном примере проиллюстрирована возможность такого варианта распространения, когда расстояния от концов трещины до точки приложения силы сравниваются при остановке трещины.

M. F. Selivanov

Propagation of a crack in the viscoelastic body due to loads on crack faces

Within the linear viscoelasticity theory, the constitutive relations for a time-dependent size of a mode I crack are obtained. If the force is applied symmetrically to the upper and lower crack faces out of the crack center, the propagation rates of the crack tips are different. The constitutive relations are the system of an integral equation and an inequality, when the crack grows in one direction (until the crack opening displacement reaches its critical value at the crack tip remote relative to the force), and a system of two integral equations, when the crack propagates in both directions. The numerical example shows a possibility of the crack propagation regime, when the distances from the crack tips to the force application point become equal at the crack arrest moment.

М. П. Семенюк, Н. Б. Жукова, Н. І. Іванова

Про моделювання недосконалого контакту фаз при розрахунку ефективних механічних характеристик нанокompозитів

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

Запропоновано наближений підхід для визначення ефективних характеристик нанокompозитів при наявності часткової взаємодії між фазами. В основу розрахунків покладено відомі методи мікромеханіки композитів. Досліджено залежність механічних характеристик нанокompозитів від об'ємного вмісту наповнювача та розміру області несучільного контакту.

У роботах [1–3] виконано аналіз проблем механіки композитів, які створюються за допомогою технології “bottom-up”, починаючи з атомів та молекул у вигляді нанотрубок, нановолокон, нанопластинок та інших нанорозмірних елементів і полімерної (або металічної) матриці. З цього аналізу випливає, що дуже важливою є проблема моделювання взаємодії фаз нанокompозита в зоні контакту компонентів. У зв'язку з практичною неможливістю врахування всіх факторів, якими супроводжується деформування міжфазного шару, автори [1, 2] пропонують використати продуктивний в механіці конструкцій підхід, коли застосовуються спрощення без втрати суті задачі. В даному випадку таким спрощенням є двостороння оцінка впливу взаємодії фаз, де в першому варіанті розглядається бездефектний контакт компонентів, а в другому — контакт з проковзуванням по геометричній поверхні, що розділяє фази [4].

Нижче наводиться наближений підхід до розрахунку ефективних характеристик нанокompозитів при наявності часткової взаємодії між фазами (рис. 1, а, б). Включення в роз-

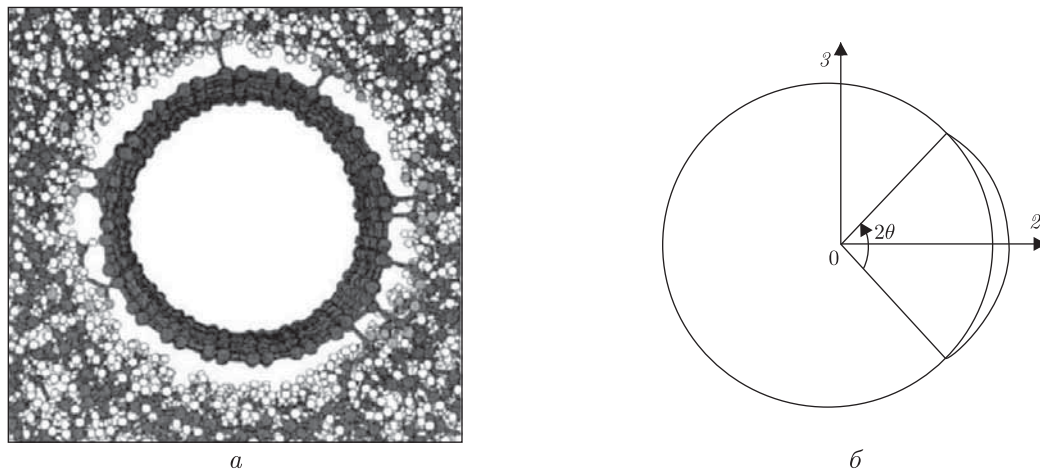


Рис. 1

рахункову модель параметра, що характеризує розмір області недосконалого контакту фаз, розширює можливості континуальної моделі деформування нанокompatитів.

Механічні властивості композитів з недосконалим контактом фаз. Розглядається матеріал, що складається з паралельних циліндричних включень, які в континуальному наближенні являють собою одношарові частинки (SWNT) і матриці. У роботах [5, 6] отримано аналітичні розв'язки задач статки для волокнистих середовищ з різними періодичними структурами. Однак у формулах першого наближення ефекти, що зумовлені особливостями розташування волокон у поперечному перетині елементарної комірки, не враховуються. Для врахування нерівномірної щільності дискретних зв'язків між нановолокном і матрицею в континуальній моделі вважаємо, що на міжфазній границі є ділянки розриву суцільності — тріщини, які можуть бути довільно розташовані по периметру волокна, але мають однакову величину. Щоб отримати вирази для наведених характеристик такого матеріалу, використовуємо отриманий в [5] розв'язок для випадку, коли тріщини мають не тільки однакову величину, але і орієнтацію. При постановці задачі у [5] прийнято, що волокнисте середовище однорідне вздовж волокон.

Осі системи координат розташовані так, що вісь 1 збігається з напрямком волокон, вісь 2 перпендикулярна до волокна і ділить тріщину з центральним кутом 2θ навпіл (рис. 1, б), вісь 3 — перпендикулярна до площини, утвореної осями 1 і 2. Волокна і сполучне вважаються ізотропним і пружними з модулями Юнга E_a і E , коефіцієнтами Пуассона ν_a та ν відповідно. Волокнисте середовище з недосконалим контактом подібного виду на макрорівні буде ортотропним з невідомими дев'ятьма незалежними коефіцієнтами. Співвідношення пружності мають для композиту, що розглядається, такий вигляд:

$$\varepsilon = a\sigma, \quad (1)$$

де — $\varepsilon = (\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, 2\varepsilon_{44}, 2\varepsilon_{55}, 2\varepsilon_{66})$, $\sigma = (\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{44}, \sigma_{55}, \sigma_{66})$ — вектори, компоненти яких є компонентами тензорів деформацій і напружень; a — матриця шостого порядку з ненульовими коефіцієнтами

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{1}{E_1}, & a_{12} &= -\frac{\nu_{12}}{E_2}, & a_{13} &= -\frac{\nu_{13}}{E_3}, \\ a_{22} &= \frac{1}{E_2}, & a_{23} &= -\frac{\nu_{23}}{E_3}, & a_{33} &= \frac{1}{E_3}, \\ a_{44} &= \frac{1}{G_{23}}, & a_{55} &= \frac{1}{G_{13}}, & a_{66} &= \frac{1}{G_{23}}, & a_{ij} &= a_{ji}. \end{aligned} \quad (2)$$

При заданих об'ємному вмісті волокон ξ , сполучного $\eta = 1 - \xi$, куті розкриття тріщини 2θ технічні сталі (2) визначаються за допомогою формул [5]:

$$\begin{aligned} E_1 &= \xi E_a + \eta E + \frac{8\xi\eta(\nu_a - \nu)^2 mGG_a}{u_{26}}, \\ \frac{1}{E_2} &= \frac{\nu_{21}^2}{E_1} + \frac{1 + \kappa}{4G} \frac{u_{23} - \xi G_a \Omega(\theta)}{u_{24}(\lambda_1) + u_{25}}, & \frac{1}{E_3} &= \frac{\nu_{31}^2}{E_1} + \frac{1 + \kappa}{4G} \frac{u_{23} - \xi G_a \mu(\theta)}{u_{24}(\lambda_2) + u_{25}}, \\ G_{12} &= G \frac{u_{11} - u_{12}}{u_{22} + u_{12}}, & G_{13} &= G \frac{u_{11} + u_{12}}{u_{22} - u_{12}}, \\ G_{23} &= G \frac{(1 + \kappa)[1 + \xi\chi(\theta)]G_a + \eta(1 + \kappa_a)G}{(1 + \kappa)[1 - \xi\chi(\theta)]G_a + (1 + \kappa_a)(1 + \xi\kappa)G}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{\nu_{23}}{E_2} = -\frac{\nu_{21}\nu_{31}}{E_1} + \frac{1}{2Gu_{24}(\lambda_1)}[(1 + \kappa)G_a + (1 + \kappa_a)(1 + \xi\kappa)G - 0,5\xi(1 + \kappa)G_a(\Omega(\theta) + \kappa(1 + 4\beta^2)\sin^2\theta)],$$

$$\nu_{21} \approx \nu_{31} = \nu + \frac{\xi(1 + \kappa)(\nu_a - \nu)mG_a}{u_{26}},$$

де

$$\kappa = 3 - 4\nu, \quad \chi(\theta) = (\cos\theta - 2\beta\sin\theta)e^{-2\beta(\pi-\theta)} - \frac{\sin^4\theta(1 + 4\beta^2)^2}{4[1 + (\cos\theta + 2\beta\sin\theta)e^{2\beta(\pi-\theta)}]},$$

$$m(1 + e^{2\beta\pi}) = 1 + (\cos\theta - 2\beta\sin\theta)e^{2\beta(\pi-\theta)}, \quad e^{2\beta\pi} = \frac{G + \kappa G_a}{G_a + \kappa_a G},$$

$$u_{11} = (1 + \xi\cos\theta)G_a + \eta G, \quad u_{12} = \frac{1}{2}\xi G_a \sin^2\theta, \quad u_{22} = (1 - \xi\cos\theta)G_a + (1 + \xi)G,$$

$$u_{23} = \kappa G_a + (1 + 2\xi)[G_a + (1 + \kappa_a)G], \quad u_{24}(\lambda_1) = (1 + \kappa)[1 + \eta + \xi\lambda_1(\theta)]G_a,$$

$$u_{25} = 2\eta(1 + \kappa_a)G, \quad u_{26} = \xi(1 + \kappa)mG_a + 2\eta(G_a + \kappa_a G) - \eta(1 + \kappa_a)mG,$$

$$\Omega(\theta) = q + m(1 + e^{2\pi\beta}) + 2\kappa(\cos\theta - 2\beta\sin\theta)e^{-2\beta(\pi-\theta)} - 0,5(1 + 4\beta^2)[\kappa + 2 + \kappa q(1 + e^{2\beta\pi})^{-1}]\sin^2\theta,$$

$$4\lambda_{1,2}(\theta) = 2q + 2m(1 + e^{2\pi\beta}) + 4(\cos\theta - 2\beta\sin\theta)e^{-2\beta(\pi-\theta)} \pm (1 + 4\beta^2)[\xi + q(1 + e^{2\beta\pi})^{-1}]\sin^2\theta,$$

$$\mu(\theta) = q + m(1 + e^{2\pi\beta}) + (1 + 8\beta^2)\sin^2\theta + 2\kappa(\cos\theta - 2\beta\sin\theta)e^{-2\beta(\pi-\theta)} + 0,5(1 + 4\beta^2)[1 + \kappa q(1 + e^{2\beta\pi})^{-1}]\sin^2\theta,$$

$$q = (1 + \kappa)mG \frac{m(1 + e^{2\beta\pi}) - (1 + 4\beta^2)\sin^2\theta}{2(G_a + \kappa_a G) - (1 + \kappa_a)mG}.$$

У виразі $\chi(\theta)$ при $\theta = \pi$ (повне відшарування) у другому доданку знаменник стає рівним нулю. Однак, враховуючи те, що $\sin^4\theta$ при $\theta \rightarrow \pi$ буде малою величиною вищого порядку, другий доданок слід покласти рівним нулю.

Формули (3) отримано для випадку симетричного відносно осей координат розміщення на поверхні волокна областей недосконалого контакту компонентів. Узагальнення цього варіанту формул для розрахунку ефективних характеристик при довільному розміщенні розривів суцільності можна отримати, провівши їх перерахунок відносно системи координат, яка повернута навколо осі 1 на деякий кут α . У новій системі координат армований волокнами матеріал буде мати тільки одну площину пружної симетрії, перпендикулярну до напрямку волокон. Замість співвідношень (1) матимемо

$$\varepsilon' = a'\sigma', \tag{4}$$

де не рівні нулю коефіцієнти матриці a визначаються таким чином:

$$\begin{bmatrix} a'_{11} \\ a'_{12} \\ a'_{13} \\ a'_{14} \\ a'_{22} \\ a'_{23} \\ a'_{24} \\ a'_{33} \\ a'_{34} \\ a'_{44} \\ a'_{55} \\ a'_{56} \\ a'_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ u_1 & u_2 & 0 & 0 & 0 \\ u_1 & -u_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -u_2 & 0 & 0 \\ u_3 & u_4 & 0 & u_5 & 0 \\ u_6 & 0 & 0 & u_5 & 0 \\ 0 & 0 & -u_4 & 0 & -2u_5 \\ u_3 & -u_4 & 0 & u_5 & 0 \\ 0 & 0 & -u_4 & 0 & 2u_5 \\ u_7 & 0 & 0 & -u_5 & 0 \\ u_8 & u_9 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u_9 & 0 & 0 \\ u_8 & -u_9 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2\alpha \\ \sin 2\alpha \\ \cos 4\alpha \\ \sin 4\alpha \end{bmatrix}. \quad (5)$$

Константи u_i , що використовуються в (5), знаходяться за допомогою виразів:

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{1}{2}(a_{12} + a_{13}), & u_2 &= \frac{1}{2}(a_{12} - a_{13}), & u_3 &= \frac{1}{8}(3a_{22} + 2a_{23} + 3a_{33} + a_{44}), \\ u_4 &= \frac{1}{2}(a_{22} - a_{33}), & u_5 &= \frac{1}{8}(a_{22} - 2a_{23} + a_{33} - a_{44}), \\ u_6 &= \frac{1}{8}(a_{22} + 6a_{23} + a_{33} - a_{44}), & u_7 &= \frac{1}{2}(a_{22} - 2a_{23} + a_{33} + a_{44}), \\ u_8 &= \frac{1}{2}(a_{55} + a_{66}), & u_9 &= \frac{1}{2}(a_{55} - a_{66}). \end{aligned} \quad (6)$$

Відзначимо, що в [5] також розглянуто випадок довільного розташування тріщин. Частина формул цієї роботи збігаються з наведеними вище, інші мають вигляд, який складно використовувати при розрахунках. У реальних композитах з недосконалим контактом компонентів значення кутів α змінюються від 0 до π . Якщо у представницькому об'ємі матеріалу розподіл значень α стохастично рівномірний по всіх волокнах, що укладені в цей об'єм, то усереднені деформації і напруження не будуть залежати від напрямку осей 2 і 3. Армований матеріал на макрорівні буде трансверсально ізотропним, оскільки площина, що перпендикулярна до волокон, ізотропна. Усереднені значення пружних констант a_{ij} будуть дорівнювати величинам, наведеним у першому стовпці матриці в співвідношенні (5). Серед них всього п'ять незалежних, тому що $a'_{12} = a'_{13}$, $a'_{22} = a'_{33}$, $a'_{55} = a'_{66}$, $a'_{22} - a'_{23} = a'_{44}/2$. Для трансверсально ізотропного тіла співвідношення (1) запишемо у вигляді

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= b_{11}\varepsilon_{11} + b_{12}\varepsilon_{22} + b_{13}\varepsilon_{33}, & \sigma_{22} &= b_{12}\varepsilon_{11} + b_{22}\varepsilon_{22} + b_{23}\varepsilon_{33}, \\ \sigma_{33} &= b_{12}\varepsilon_{11} + b_{23}\varepsilon_{22} + b_{22}\varepsilon_{33}, & \sigma_{23} &= 2b_{44}\varepsilon_{23}, & \sigma_{13} &= 2b_{55}\varepsilon_{13}, & \sigma_{12} &= 2b_{66}\varepsilon_{12}, \end{aligned} \quad (7)$$

де

$$\begin{aligned}
b_{11} &= \frac{a'_{22} + a'_{23}}{\Delta}, & b_{12} &= -\frac{a'_{12}}{\Delta}, & b_{22} &= \frac{a'_{11}a'_{22} - (a'_{12})^2}{(a'_{22} - a'_{23})\Delta}, \\
b_{23} &= -\frac{a'_{11}a'_{22} - (a'_{12})^2}{(a'_{22} - a'_{23})\Delta}, & \Delta &= a'_{11}a'_{22} + a'_{11}a'_{23} - 2(a'_{12})^2, \\
b_{44} &= \frac{1}{a'_{44}}, & b_{55} &= \frac{1}{a'_{55}}, & b_{66} &= \frac{1}{a'_{66}}, & b_{22} - b_{23} &= 2b_{44}.
\end{aligned} \tag{8}$$

У роботі [7] співвідношення (7) покладені в основу підходу, що дозволяє отримати усереднені характеристики армованого тіла з довільною орієнтацією волокон. При обертанні осі 1, спрямованої вздовж волокон, відносно фіксованої осі x'_i і заданні деформації в напрямку осі 3' встановлено, що середні значення $\sigma'_{ij}/\epsilon'_{33}$ в напрямку волокон знаходяться за допомогою виразів

$$\left. \frac{\sigma'_{33}}{\epsilon'_{33}} \right|_{\text{ср}} = \frac{1}{15}(3b_{11} + 4b_{12} + 8b_{22} + 8b_{66}), \tag{9}$$

$$\left. \frac{\sigma'_{22}}{\epsilon'_{33}} \right|_{\text{ср}} = \frac{1}{15}(b_{11} + 8b_{12} + b_{22} - 8b_{66} + 5b_{23}). \tag{10}$$

Оскільки тіло з довільною орієнтацією волокон на макрорівні є ізотропним, то враховуючи те, що права частина рівняння (9) дорівнює $E(1 - \nu)/((1 + \nu)(1 - 2\nu))$, а (10) дорівнює $\nu E/((1 + \nu)(1 - 2\nu))$, знаходимо

$$\begin{aligned}
E &= \frac{(2b_{11} + 7b_{22} - 5b_{23} - 4b_{12} + 12b_{66})(b_{11} + 2b_{22} + 2b_{23} + 4b_{12})}{D}, \\
\nu &= \frac{3(b_{11} + b_{22} + 5b_{23} + 8b_{12} - 4b_{66})}{D}, \\
D &= 3(4b_{11} + 9b_{22} + 5b_{23} + 12b_{12} + 4b_{66}).
\end{aligned} \tag{11}$$

Подібний розв'язок одержано в [7] для ізотропного середовища, що еквівалентно композиційному, отриманому хаотичним армуванням матриці довгими волокнами. Відмінною особливістю формул (11) є те, що при їх виведенні враховується недосконалий контакт компонентів. Ці формули використовуються також у разі волокон кінцевої довжини. Якщо відношення довжини волокон до діаметра досить велике, то, як впливає з результатів роботи [7], ефектами на кінцях волокон можна знехтувати.

Вплив структури і недосконалого контакту компонентів на механічні властивості композитів, що складаються з полімерної матриці і нанотрубок як наповнювача. Механічні властивості матриці прийемо відповідними епоксидній смолі, для якої модуль пружності $E = 0,315 \cdot 10^{10}$ Па, коефіцієнт Пуассона $\nu = 0,382$ [5]. Значення модуля пружності нанотрубок і коефіцієнта Пуассона можуть змінюватися в широких межах [8]. Використовуючи дані роботи [8], прийемо $E = 1,127$ ТПа, $\nu = 0,19$. Розглянемо два варіанти нанокомпозитів. У першому випадку вважаємо, що довгі нанотрубки розподілені в матриці рівномірно (вид упаковки не враховується) і паралельно до деякого напрямку. Області недосконалого контакту матриці і нанотрубок розподілені так, що на макрорівні композит можна розглядати як трансверсально ізотропне тіло з площиною ізотропії, перпендикулярної до напрямку волокон. У другому варіанті вважаємо, що розподіл трубок

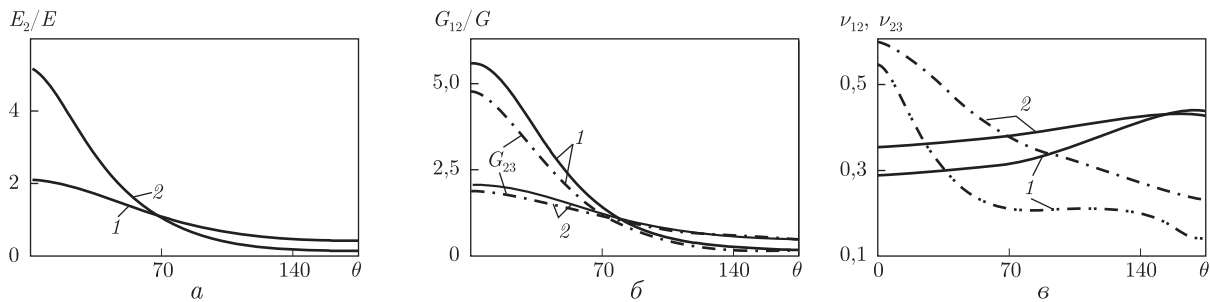


Рис. 2

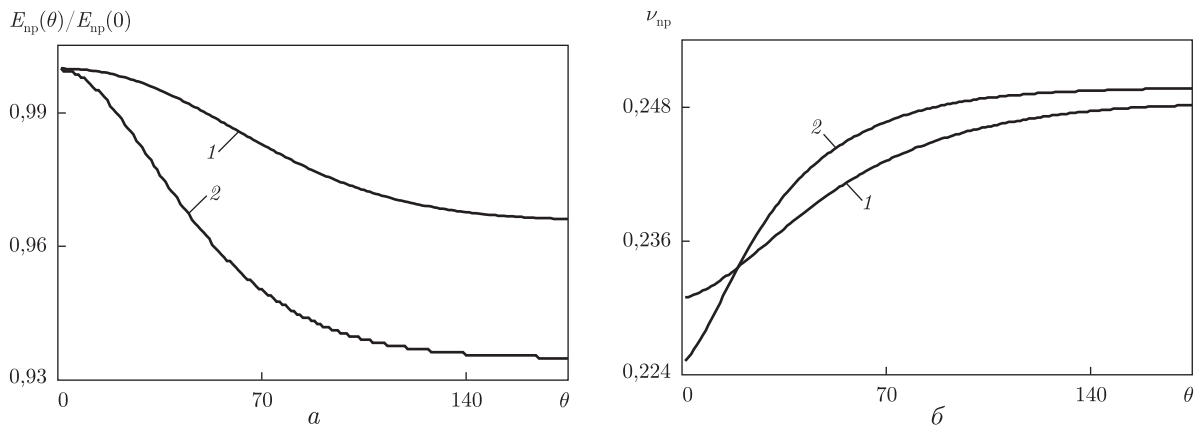


Рис. 3

також рівномірний, але спрямовані вони можуть бути довільно з однаковою ймовірністю відносно осей тривимірної системи координат. На макрорівні такий матеріал буде ізотропним [7]. На рис. 2, 3 у вигляді графіків наведено результати розрахунку характеристик для двох вказаних типів композитів. Криві 1 і 2 на рис. 2, а ілюструють залежність модуля E_2 від величини кута θ при об'ємному вмісті наповнювача $\xi = 0,35$ і $\xi = 0,7$ відповідно. Видно, що при $\xi = 0,7$ модуль E_2 більше, ніж при $\xi = 0,35$, але тільки до $\theta = 67^\circ$. Якщо ж область розриву суцільності стає такою, що $\theta > 67^\circ$, то $E_2|_{\xi=0,7} < E_2|_{\xi=0,35}$. При перетині кривих буде $E_2 = E$ в обох випадках. Такі ж залежності для модулів зсуву G_{12} і G_{23} наведені на рис. 2, б. Суцільні криві 1 і 2 — це функції $G_{12}(\theta)/G$, а штрихпунктирні — $G_{23}(\theta)/G$. Перетин кривих 1 і 2 має місце при $\theta = 78^\circ$, коли $G_{ij} = G$. Якщо ж $\theta > 78^\circ$, то значення обох модулів зсуву стають менше модуля зсуву сполучного, причому більш помітно при $\xi = 0,7$.

Вплив недосконалого контакту компонентів на коефіцієнти Пуассона ν_{21} і ν_{23} показано на рис. 2, в кривими 1 і 2 при $\xi = 0,35$ і $\xi = 0,7$ відповідно. Суцільні криві обчислені для коефіцієнта ν_{21} , штрихпунктирні — для коефіцієнта ν_{23} . Спостерігається зростання коефіцієнта ν_{21} як при $\xi = 0,35$, так і при $\xi = 0,7$, і зменшення коефіцієнта ν_{23} . Оскільки модуль E_1 практично не залежить від величини кута θ (доданок у формулі (3) істотно перевищує всі інші), то внаслідок рівності $\nu_{21}E_2 = \nu_{12}E_1$ незмінним буде також коефіцієнт ν_{12} .

Незначна залежність модуля E_1 від величини кута θ відображується на модулі $E_{\text{пр}}$ довільно армованого композиту. На рис. 3, а наведені дані про змінюваність цього модуля при зростанні області недосконалого контакту сполучного і наповнювача. Значення відношення $E_{\text{пр}}(\theta)/E_{\text{пр}}(0)$ при $\xi = 0,35$ (1) і $\xi = 0,7$ (2) зменшуються зі зростанням кута θ ,

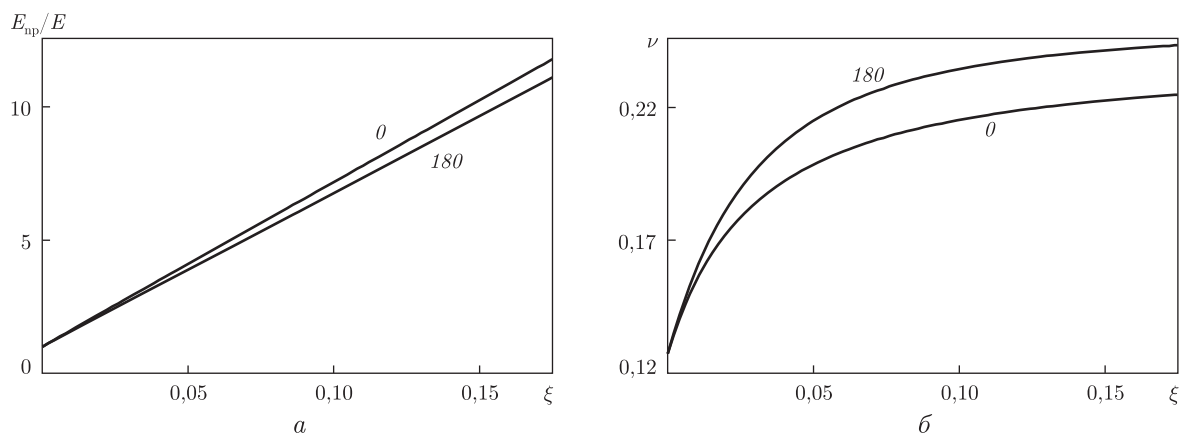


Рис. 4

причому більш помітно при $\xi = 0,7$. Однак в обох випадках це відношення не менше 0,9. При тому ж об'ємному вмісті наповнювача залежності коефіцієнта Пуассона ілюструють криві на рис. 3, б.

Становить інтерес більш детально вивчення залежності характеристик $E_{\text{пр}}$ і $\nu_{\text{пр}}$ при малому об'ємному вмісті нанотрубок і граничних значеннях кута θ . На рис. 4, а наведено графіки залежності $E_{\text{пр}}(\xi)/E$ при $\theta = 0^\circ$ і $\theta = 180^\circ$. Криві 0 і 180 відрізняються незначно. При вмісті наповнювача $\xi = 0,01$ відношення $E_{\text{пр}}(\xi)/E = 1,63$, коли $\theta = 0^\circ$ і $E_{\text{пр}}(\xi)/E = 1,60$, коли $\theta = 180^\circ$. Відповідно при $\xi = 0,02$ отримуємо $E_{\text{пр}}(\xi)/E = 2,25$ і $E_{\text{пр}}(\xi)/E = 2,17$.

Як бачимо, наповнення полімерного сполучного нанотрубками порядку 1–2% від об'єму призводить до збільшення модуля Юнга ізотропного композита в 1,5–2 рази. Це можна використовувати для створення високомодульних зв'язуючих при виробництві композитів, армованих звичайними волокнами або односпрямованими наночастинками. Отриманий результат узгоджується з відомими даними [9]. При довільній орієнтації волокон вплив типу граничних умов на міжфазних поверхнях неістотно позначається на ефективних характеристиках матеріалу. Цей висновок підтверджується також графіками $\nu_{\text{пр}}(\xi)$ при $\theta = 0^\circ$ і $\theta = 180^\circ$, наведеними на рис. 4, б.

Дослідження залежності модулів однонаправленого композита від величини об'ємного вмісту нановолокон ξ показало, що поздовжній модуль практично пропорційний параметру ξ , поперечний модуль і модулі поздовжнього і поперечного зсуву збільшуються з ростом ξ тільки при відсутності або наявності незначних розшарувань на міжфазній границі. Якщо розрив суцільності охоплює більше третини периметра волокна, то збільшення вмісту волокон надає зворотний ефект — вони зменшуються. Довільно армований композит менше реагує на наявність розривів суцільності. Частково цей ефект залежить від розрахункової моделі, що застосовується, згідно з якою волокна сприймають навантаження однаково в будь-якому напрямку.

Одержані результати використані в роботі [10] при розрахунку стійкості циліндричних оболонки, виготовлених з матеріалу з властивостями, що відповідають наведеним на рис. 2–4. Це дало можливість виявити деякі особливості функціонування нанокompозитів в конструкціях вказаного типу.

1. Гузь А. Н., Руцицкий Я. Я. Наноматериалы. О механике наноматериалов // Прикл. механика. – 2003. – 39, № 11. – С. 36–58.

2. Гузь А. Н., Руцицкий Я. Я., Гузь И. А. Введение в механику нанокompозитов. – Киев: Ин-т механики им. С. П. Тимошенко, 2010. – 398 с.
3. Thostenson E. T., Chunya Li, Chou T. W. Nanocomposites in context (review) // Composites Science and Technology. – 2005. – **65**. – P. 491–516.
4. Гузь А. Н., Руцицкий Я. Я., Гузь И. А. О построении основ механики нанокompозитов // Прикл. механика. – 2007. – **43**, № 3. – С. 3–36.
5. Ванин Г. А. Микромеханика композиционных материалов. – Киев: Наук. думка, 1985. – 304 с.
6. Ванин Г. А., Семенюк Н. П. Устойчивость оболочек из композиционных материалов с несовершенствами. – Киев: Наук. думка, 1987. – 200 с.
7. Кристенсен Р. М. Введение в механику композитов. – Москва: Мир, 1982. – 334 с.
8. Lau K. T., Chong G., Hui D. A critical review on nanotube and nanotube / nanoclay related polymer composite materials // Composites. Part B. – 2006. – **37**. – P. 425–436.
9. Odegard G. V., Gates T. S., Wise K. E. et al. Constitutive modeling of nanotube-reinforced polymer composites // Composite Science and Technology. – 2003. – **63**. – P. 1671–1687.
10. Семенюк Н. П., Бабич И. Ю., Жукова Н. Б. Влияние неполной адгезии компонентов на механические свойства и устойчивость цилиндрических оболочек из нанокompозитов // Прикл. механика. – 2010. – **46**, № 12. – С. 47–57.

*Институт механіки ім. С. П. Тимошенка
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 22.04.2013

Н. П. Семенюк, Н. Б. Жукова, Н. И. Иванова

О моделировании несовершенного контакта фаз при расчете эффективных механических характеристик нанокompозитов

Предложен приближенный подход к определению эффективных характеристик нанокompозитов при наличии частичного взаимодействия между фазами. В основу расчетов положены известные методы микромеханики композитов. Исследована зависимость механических характеристик нанокompозитов от объемного содержания наполнителя и размера области несплошного контакта.

N. P. Semenyuk, N. B. Zhukova, N. I. Ivanova

On modeling the imperfect contact of phases at the calculation of effective mechanical characteristics of nanocomposites

An approximate approach to the definition of effective characteristics of nanocomposites in the presence of a partial interaction between phases is proposed. The calculations are based on the known methods of the micromechanics of composites. The dependence of mechanical characteristics of nanocomposites on the volumetric amount of a filler and the size of the incomplete contact area is researched.



УДК 537.312.5;621.383

Т. Я. Горбач, П. С. Смертенко,
член-кореспондент НАН України Є. Ф. Венгер

Функціональність гібридів ароматична сполука — кремній

Досліджено чотири нові гібридні комбінації кремнію з органічною плівкою гетероциклічних ароматичних сполук фармацевтичного походження з функціональними якостями перетворювача сонячної енергії з ККД 8%, фотоприймача та випромінювача. Гібриди сформовані хімічним осадженням при кімнатній температурі в результаті хемосорбції функціональних амінових, амідових, карбоксильних, тіольних, галогенних та фосфорних груп на патерн-поверхню кремнію.

Пошук та дослідження гібридів, таких як органічні, біонеорганічні сполуки, які мають комплексну мультифункціональність, є напрямком, що найбільше дискутується у науковій спільноті і проходить на межі досягнень фізики, хімії, біології, медицини, фармакології. Це виявило нові властивості гібридів і можливості нових використань у молекулярній електроніці, оптоелектроніці, фотовольтаїці, біосенсоріці, клінічній практиці. Для таких гібридів як неорганічний матеріал все частіше використовують кремній з плоскою або поруватою поверхнею, а як органічні матеріали — пігменти, барвники, полімери тощо [1–6].

Нами вперше крім традиційних матеріалів, наприклад пентацену [7], були використані як органічні матеріали лікарські препарати тіамін діфосфат (вітамін В₁), кордарон, новокаїн амід, метамезол sodium (аналгін) і патерн-поверхня Si. Структури сонячних елементів з коефіцієнтом корисної дії (ККД) ≤ 5–7% збільшували його до 15%, а ККД 15–16% — на 1%. Коли ж такі препарати наносилися на Si патерн-поверхню n-типу, можна було отримати ККД від 1 до 4% при АМ 1,5. При цьому гібриди формувалися з хімічного розчину при кімнатній температурі [8–10].

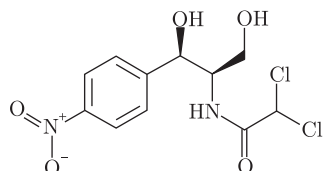
Для нагальності картини та збільшення ККД у цій роботі використані інші лікарські препарати — левометицин, сульфацил натрію, клонідін, цианокобаламін (вітамін В₁₂). Останній може бути віднесений до біоматеріалів, оскільки його протеїновий молекулярний комплекс є основою молекул дезонуклеїнової (ДНК) та рибонуклеїнової (РНК) кислот, а його коринове кільце подібне до порфіринового кільця, яке є у хлорофілі, гемі та цитохромі.

Експериментальна частина. Формування гібридів відбувалось на nSi хімічно травлених патерн-поверхнях у вигляді тетрагональних пірамід, які здебільшого використовуються

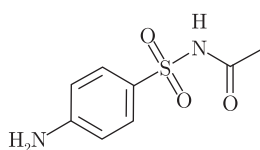
© Т. Я. Горбач, П. С. Смертенко, Є. Ф. Венгер, 2013

у фотовольтаїці [11]. Осадження проводилося при кімнатній температурі з хімічного розчину лікарського препарату. Розчинником були вода та пентахлорфенол C_6Cl_5OH , а також їхня суміш у пропорції 1 : 1. Нижче наведено молекулярні формули речовин, що були осаджені на Si [12].

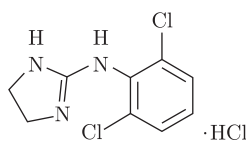
1. Левометицин (ЛМ) [Д(-)-трео-1-паранитрофенол]-2-дихлорацетиламіно-1,3-пропандіол



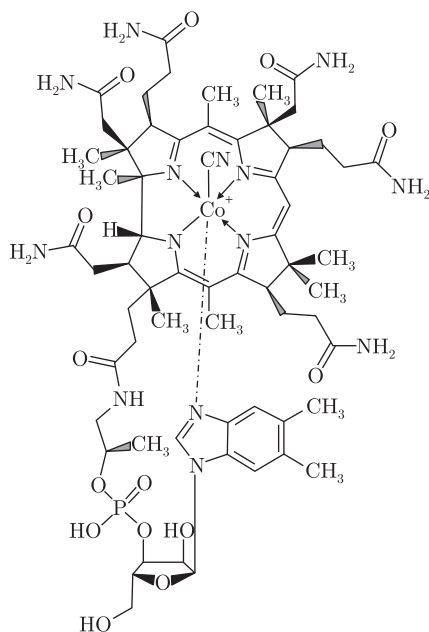
2. Сульфацил натрію (СН) сульфоацетамід гідрохлорид



3. Клонидин гідрохлорид (КЛОН) 2-(2,6-дихлорфеніл аміно) імідазоліна гідрохлорид



4. Цианокобаломін (ЦКА) (вітамін В₁₂) (Co α -[α -(5,6-диметил бензинімідазоліл)-Co β -кобаміцианид



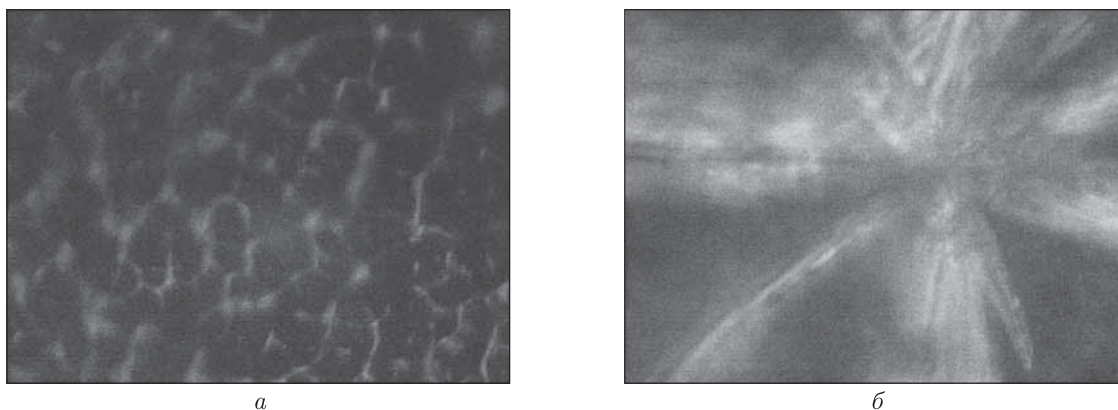


Рис. 1. Оптимальна морфологія гібридів (а) та фрагмент органічної нитки (б)

Зразки Si занурювались у розчин до утворення на їхній поверхні сітки, як результат з'єднання верхівок пірамід органічними нитками. Попередніми дослідженнями така морфологія була визнана оптимальною з точки зору функціональності гібридів і фіксувалась оптичним мікроскопом МП-4 з фотокамерою [9].

Функціональність гібридів визначалася фотовольтаїчними параметрами (ФП) та спектральною характеристикою струму короткого замикання ($I_{кз}$), інтенсивністю фотолюмінесценції (ФЛ) ($I_{фл}$) та наявністю функціональних груп на їхніх поверхнях.

ФП вимірювались на автоматизованій установці при стандартних умовах. Струм короткого замикання досліджувався у діапазоні 0,4–1,0 мкм. Для одержання спектрів ФЛ зразки опромінювались азотним лазером ($\lambda = 0,337$ мкм) і реєструвались ФЕП у режимі лічби фотонів. Осаджені органічні групи аналізувались інфрачервоним Фур'є-спектрометром у режимі відбивання світла у діапазоні 400–8000 см^{-1} .

Результати та їх обговорення. Функціональність гібридів виникала, коли на поверхню Si осаджувалися функціональні групи вищезначених сполук, які є гетероциклічними ароматичними вуглеводнями з аміно-амідними, карбоксильними, тіольними, пептидними та іншими групами з утворенням плівки з оптимальною морфологією та товщиною 20–40 нм.

Модифікацію поверхні гібридів від пірамідальної до дендритної як результат функціоналізації ретельно описано в [9] та визначено оптимальну морфологію для досягнення бажаних характеристик. Для більшої наглядності на рис. 1 наводиться фрагмент оптимальної морфології у вигляді сітки, яка формується як результат з'єднання верхівок пірамід органічними нитками, та фрагмент нитки, яка складається з мікрониток, а ті, в свою чергу, з нанониток та нанокрапок.

На рис. 2 наведено спектральні характеристики струму короткого замикання $J_{кз}$ (рис. 2, а) і інтенсивності фотолюмінесценції $J_{фл}$ (рис. 2, б). Видно, що для $J_{кз}$ спектральні характеристики типові для Si структур, за винятком гібрида СН-Si, для якого маємо плато від 650 до 800 нм. Щодо фотолюмінесценції, то для H_2O розчинів КЛОН-Si має три максимуми при 450, 530 та 820 нм (крива 1). При суміші $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$ крива 2 має аналогічні максимуми і зменшення інтенсивності ФЛ. Для ЦКА-Si $\lambda_{\text{max}} = 500, 800$ нм і плече у короткохвильовій області 400 нм.

Як видно з рис. 3, всі чотири гібриди є фотоперетворювачами та мають ККД на рівні 2–7%. При тому найбільший ККД становив 8,5% для гібриду КЛОН-Si, осадженого з суміші $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$.

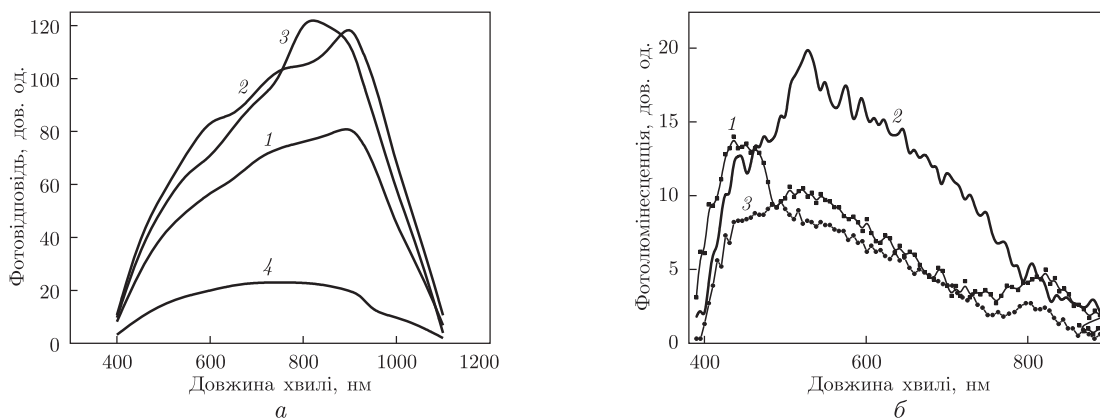


Рис. 2. Спектральні залежності струму короткого замикання (а) (1-3 – КЛОН-Si; 4 – СН-Si; 1-4 – гібриди, осаджені з водного розчину; 2 – з розчину C_6Cl_5OH ; 3 – з суміші $H_2O + C_6Cl_5OH$) та інтенсивності фотолюмінесценції (б) (1-3 – КЛОН-Si; 4 – ЦКА-Si; 1, 2 – гібриди, осаджені з водного розчину; 3 – з суміші $H_2O + C_6Cl_5OH$)

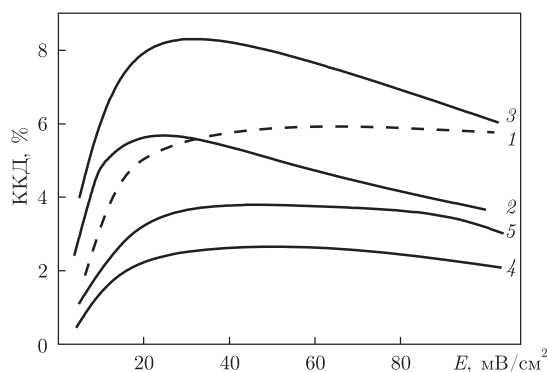


Рис. 3. Залежність ККД від рівня освітлюваності для гібридів: 1-3 – КЛОН-Si; 4 – ЛМ-Si та СН-Si; 5 – ЦКА-Si. Гібриди 1, 4, 5 – гібриди, осаджені з водних розчинів; 2 – з розчину C_6Cl_5OH ; 3 – з суміші $H_2O + C_6Cl_5OH$

Нижче наведено інші фотовольтаїчні параметри: струм короткого замикання $J_{кз}$, напруга холостого ходу $V_{хх}$ та фактор заповнення Φ_3 .

Для АМ-Si

$$J_{кз} = 25,55 \text{ мА/см}^{-3}, V_{хх} = 0,236 \text{ В}, \Phi_3 = 0,33, \text{ ККД} = 1,93\% (2,6\% \text{ при } 63 \text{ мВт/см}^2);$$

для СН-Si

$$J_{кз} = 30,73 \text{ мА/см}^{-3}, V_{хх} = 0,281 \text{ В}, \Phi_3 = 0,27, \text{ ККД} = 2,03\% (2,6\% \text{ при } 63 \text{ мВт/см}^2);$$

для КЛОН-Si (водний розчин)

$$J_{кз} = 36,52 \text{ мА/см}^{-3}, V_{хх} = 0,410 \text{ В}, \Phi_3 = 0,39, \text{ ККД} = 5,78\% (5,97\% \text{ при } 65 \text{ мВт/см}^2);$$

для КЛОН-Si (суміш $H_2O + C_6Cl_5OH$)

$$J_{кз} = 40,21 \text{ мА/см}^{-3}, V_{хх} = 0,438 \text{ В}, \Phi_3 = 0,35, \text{ ККД} = 6,04\% (8,42\% \text{ при } 25 \text{ мВт/см}^2);$$

для ЦКА-Si

$$J_{кз} = 33,44 \text{ мА/см}^{-3}, V_{хх} = 0,255 \text{ В}, \Phi_3 = 0,37, \text{ ККД} = 3,01\% (3,75\% \text{ при } 64 \text{ мВт/см}^2).$$

Аналіз коливальних мод в ГЧ спектрах відбиття від поверхні гібридів показав, що утворюється хімічний зв'язок Si з функціональними групами, які мають у своєму складі нітроген (аміни $NH_{x=0,1,2}$, аміді OCN , цианонітрили (CN) , карбон або гідрокарбон $(CH_{x=1,2,3})$,

окисген (гідроксил OH, пептид CO), галоген (хлорамін), фосфор (ОРО(OH)₂). Остання група належить тільки до вітаміну В₁₂. Найбільше коливальних мод показують гібриди КЛОН-Si, утворені сумішшю розчинів Н₂O + С₆Cl₅ОН та з водного розчину вітаміну В₁₂. Але оскільки з фізичної точки зору використані для утворення гібридів речовини є донорно-акцепторні комплекси, де OH, SH, NH₂, Cl, В₂, СН₃ — донори електронів, NO₂, SO₃, Н, COOH — акцептори електронів, а СОСН₃, СНCl₂, СН₂NO₂ амфотерні, можна вважати, що на поверхні Si створюються *n*⁻ або *p*⁻ шар, тобто бар'єрна структура. Не виключено, що фостерівський механізм переносу носіїв та енергії [13], а також антенний механізм [14] мають місце у гібридах.

Робота виконана в рамках проекту 1.4.14. "Розроблення і створення низькотемпературних самоорганізованих гібридних гетероструктур для фотоперетворювачів сонячної енергії" Державної цільової науково-технічної програми "Розроблення і створення сенсорних наукоємних продуктів".

1. Gunes S., Sariciftci N. S. Hybrid solar cell // Inorg. Chem. Acta. – 2008. – **361**. – P. 581–585.
2. Goetzberger A., Hebling C., Schook H. W. Photovoltaic materials, history, status and outlook // Material Sci. and Eng. – 2003. – **R40**. – P. 1–46.
3. Buryak J. M. Organometallic chemistry on silicon germanium surfaces // Chemic. Reviews. – 2002. – **102**. – P. 1271–1308.
4. Tao F., Bernasek S. L., Xu G.-Q. Electronic and structural factors in modification and functionalization of clean and passivated semiconductor surfaces with aromatic systems // Ibid. – 2009. – **109**. – P. 3991–4024.
5. Low S. P., Voelcker N. H., Canham L. T., Williams K. A. The biocompatibility of porous silicon in tissues of eye // Biomaterials. – 2009. – **30**, **15**. – P. 2873–2880.
6. Chang X. L. Research and application of targeting nano-drugs // NanoBiomed. Eng. – 2011. – **3**. – P. 73–83.
7. Wisz G., Virt I., Kuzma M. et al. Electrical properties of pentacene films obtained by pulsed laser deposition // Review on Adv. Material Sci. – 2010. – **23**, No 2. – P. 229–233.
8. Gorbach T. Ya., Smertenko P. S., Svechnikov S. V., Kuzma M. Organic layer effect on Si solar cell performance // Thin Solid Films. – 2006. – **511** – **512**. – P. 494–497.
9. Gorbach T., Kostilyov V., Smertenko P. New organic materials for organic-inorganic silicon-based solar cells // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – **535**. – P. 174–178.
10. Венгер Є. Ф., Голостюк В. М., Горбач Т. Я., Панін А. І., Смертенко П. С. Сенсibiliзація та функціоналізація поверхні та структур Si сонячних елементів // Оптоелектроника и полупроводниковая техника. – 2012. – Вип. 47. – С. 59–63.
11. Машиковский М. Д. Лекарственные средства. – Москва: Новая волна, 2000. – Т. 1. – 540 с.; Т. 2. – 608 с.
12. Sze S. M. Physics of semiconductor devices. – New York: Wiley, 1981. – 868 p.
13. Foster R. Organic charge-transfer complex. – London: Academic Press. – 1969.
14. Huber S., Calzaferri G. Energy transfer from Dye-Zeolite L antenna crystals to bulk silicon // Chem. Phys. Chem. – 2004. – **5**. – P. 239–242.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ

Надійшло до редакції 21.05.2013.

Т. Я. Горбач, П. С. Смертенко,
член-корреспондент НАН України **Е. Ф. Венгер**

Функциональность гибридов ароматическое соединение — кремний

Исследовано четыре новые гибридные комбинации кремния с органической пленкой гетероциклических ароматических соединений фармацевтического происхождения с функциональными свойствами преобразователя солнечной энергии с КПД 8%. Гибриды сформированы химическим осаждением при комнатной температуре в результате хемосорбции функциональных аминовых, амидовых, карбоксильных, тиольных, галогеновых и фосфорных групп на патерн-поверхность кремния.

T. Ya. Gorbach, P. S. Smertenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **E. F. Venger**

Functionality of aromatic compound — silicon hybrids

Four new hybrid combinations of silicon with an organic film of heterocyclic aromatic compounds of the pharmaceutical origin with functional properties of a solar energy converter with an efficiency of 8% are investigated. Hybrids have been formed by the chemical deposition at room temperature as a result of the chemisorption of functional amine, amide, carboxylic, thiol, halogen, and phosphoric groups on the pattern silicon surface.

P. O. Mchedlov-Petrosyan, D. Yu. Kopychenko

Exact solutions for some modifications of the nonlinear Cahn–Hilliard equation*(Presented by Academician of the NAS of Ukraine N. F. Shul’ga)*

The exact travelling wave solutions for convective, higher-order convective, and convective-viscous Cahn–Hilliard equations are obtained. Without any additional restrictions on the parameters, the solutions with non-zero propagation velocity exist only for an asymmetric potential. However, for an additional constraint on the higher-order convective term or for a special balance between nonlinearity and viscosity, the non-zero velocity exists for a symmetric potential as well. In the latter case, the exact two-wave solution is obtained; asymptotically, it converges to the well-known static kink solution.

Recently, the nonlinear convective Cahn–Hilliard equation in one space dimension for a symmetric double-well potential was introduced in several articles [1–6]. Leung [1] proposed this equation as a continual description of the lattice gas phase separation under the influence of an external field. Similarly, Emmott and Bray [2] proposed this equation as a model of the spinodal decomposition of a binary alloy in an external field. In both cases, the dependence of the mobility on the order parameter is presumed, which introduces, in turn, the connection to the external field. In [3–4], this equation was derived in a model of kinetically controlled evolution of two-dimensional crystals. Several approximate solutions and only two exact static kink and anti-kink solutions were obtained; the “coarsening” of domains separated by kinks and anti-kinks was also discussed [1–6]. Here, we consider the slightly different equation corresponding to an asymmetric potential; we also rescale the variables to get

$$u_t - \alpha uu_x = (u^3 - \delta u^2 - u - u_{xx})_{xx}. \quad (1)$$

In (1), α is the (rescaled) applied field; in accord with [2] α is positive for positive direction of the external field. For $\delta = 0$, the case of symmetric potential is recovered. For the classic Cahn–Hilliard equation [7], the static kink solution corresponding to asymmetric potential was generally discarded [8], because it violates the global conservation of the order parameter. However, there is generally no global conservation for (1). Even more, the very notion of coarsening or “Ostwald ripening,” as considered in the theory of first-order phase transitions [9], relates to the competitive growth of stable-phase domains inserted into the metastable phase. In terms of the quartic free energy for the Cahn–Hilliard equation, this corresponds to unequal depths of two potential wells and $\delta \neq 0$ in (1). The asymmetric potential naturally arises in some applications and generalizations of the convective Cahn–Hilliard equations [3, 10].

Here, we give the exact travelling wave solutions of (1). *Introducing the travelling wave coordinate* $z = x - vt$ and integrating once yield

$$-vu - \frac{\alpha}{2}u^2 + c\frac{\alpha}{2} = (u^3 - \delta u^2 - u - u_{zz})_z, \quad (2)$$

where c is an arbitrary constant. At $z = \pm\infty$, all derivatives equal zero; that is, the left-hand side also equals zero. This yields a quadratic equation; the roots of this equation, i. e., the values of u at $\pm\infty$, are

$$u_{1,2} = -\frac{v}{\alpha} \mp \eta, \quad \eta = \left| \sqrt{\frac{v^2}{\alpha^2} + c} \right|; \quad (3)$$

The travelling kink solutions connecting u_1 and u_2 are

$$u = \frac{u_1 + u_2 \exp\{2\kappa\eta(x - vt)\}}{1 + \exp\{2\kappa\eta(x - vt)\}}. \quad (4)$$

In addition to (3), there are three relations for κ , v , η :

$$v = -\frac{1}{3}\alpha\delta, \quad \eta^2 = c + \frac{v^2}{\alpha^2} = 1 + \frac{\alpha}{2\kappa} + \frac{1}{3}\delta^2. \quad (5)$$

If $\kappa > 0$, the solution increases monotonically from a smaller stationary value u_1 at $z = -\infty$ to a larger stationary value u_2 at $z = +\infty$; it is usually called “kink”. If $\kappa < 0$, the solution decreases from u_2 at $z = -\infty$ to u_1 at $z = +\infty$; it is usually called “anti-kink”. For $\delta = 0$, i. e., $v = 0$, this solution reduces to the well-known static symmetric kink/anti-kink solutions [1, 2]. Emmott and Bray [2] pointed out that the “negative-field-kink” combination is equivalent to the “positive-field-anti-kink” one. They have also shown that, for a negative field, the static kink solution is stable, while the anti-kink solution is unstable. This simple symmetry is broken for $\delta \neq 0$. Depending on the signs of α and δ , there are four cases for the travelling-wave solutions, as shown in Fig. 1. The study of the stability of these solutions is more complicated and will be given elsewhere.

The convective Cahn–Hilliard equation with cubic nonlinearity in the convective term was introduced and approximately solved in [3]. Higher-order polynomials both for the convective term and the potential were also considered in [10]. Here, we give the exact travelling-wave solutions of the equation

$$u_t - \alpha_1 u u_x + 2\alpha_2 u^3 u_x = (u^3 - \delta u^2 - u - u_{xx})_{xx}. \quad (6)$$

The scaling and notations here and below differ from those of [3] and other cited papers, to match our above consideration. Introducing the travelling-wave coordinate $z = x - vt$ and integrating once, we obtain

$$\frac{\alpha_2}{2} \left(u^4 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2} u^2 - \frac{2v}{\alpha_2} u - c \right) = (u^3 - \delta u^2 - u - u_{zz})_z, \quad (7)$$

where c is an integration constant. As different from (2), the polynomial on the left-hand side is of the fourth order. For large enough (positive) c , this polynomial has at least two real roots u_1 and u_2 ; for definiteness, we take $u_1 < u_2$. They will be the stationary values of u at $z = \pm\infty$, where the right-hand side of (7) equals zero. Then the solutions may be again written in the form (4); however, the system of equations for κ , v , η and u_1 , u_2 is more complicated and admits several different solutions:

$$2\kappa^2 - 1 - \frac{\alpha_2}{6\kappa} = 0, \quad (8)$$

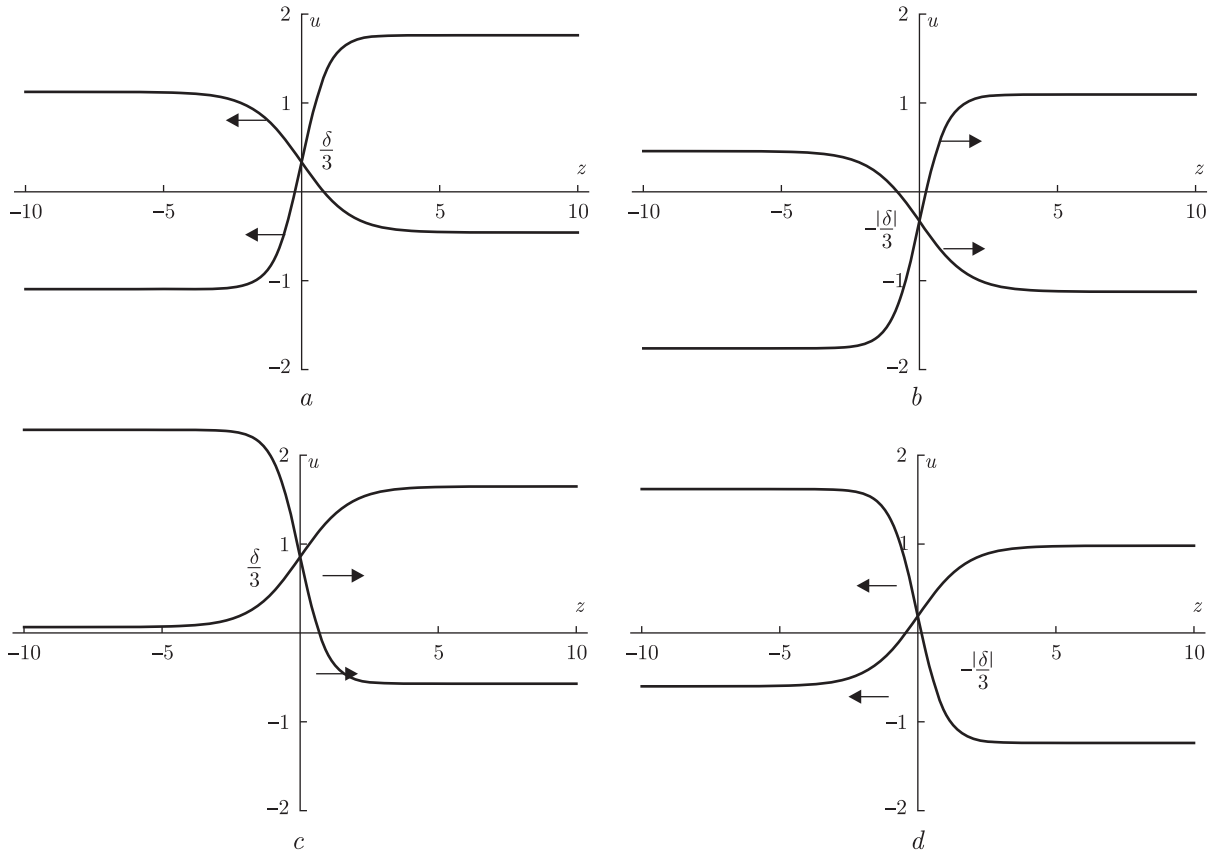


Fig. 1

$$v = \frac{u_1 + u_2}{2} [\alpha_2(u_1^2 + u_2^2) - \alpha_1], \quad (9)$$

$$(u_1 + u_2) \left(\frac{\alpha_2}{4\kappa} + 3\kappa^2 \right) = \delta, \quad (10)$$

$$(u_1 + u_2)^2 \left(\frac{\alpha_2}{2\kappa} - \kappa^2 \right) - u_1 u_2 \left(\frac{\alpha_2}{2\kappa} - 2\kappa^2 \right) = 1 + \frac{\alpha_1}{2\kappa}, \quad (11)$$

$$2\eta = u_2 - u_1. \quad (12)$$

For $\alpha_2 = 0$, (8) reduces to the first constraint in (5). For arbitrary non-zero α_2 , (8) is a cubic equation; it has three different real roots if $\alpha_2^2 < 8/3$, and only a single real root if $\alpha_2^2 > 8/3$. It is evident from (9) and (10) that, for arbitrary α_2 , the non-zero velocity of a kink is possible if $\delta \neq 0$ only. Solving system (10), (11), we find the corresponding stationary values u_1, u_2 for each root of (8):

$$u_{1,2} = \frac{2\kappa\delta}{\alpha_2 + 3\kappa} \mp \eta, \quad (13)$$

$$\eta = \left| \left\{ \frac{3}{2\alpha_2 + 3\kappa} \left[\frac{\kappa^2 \delta^2 (3\kappa - \alpha_2)}{(\alpha_2 + 3\kappa)^2} + \frac{\alpha_1}{2} + \kappa \right] \right\}^{1/2} \right|. \quad (14)$$

The substitution of (13) into (9) determines the kink velocity v . If $\delta = 0$, we still have either a single or three static kink solutions, depending on the number of the roots of (8). On the other hand, for $\delta = 0$ and the additional constraint imposed on α_2 and κ ,

$$\frac{\alpha_2}{4\kappa} + 3\kappa^2 = 0, \quad (15)$$

relation (10) is satisfied for arbitrary values of $(u_1 + u_2)$. It is possible, however, only for the special value of $\alpha_2^2 = 9/4$ and the corresponding $\kappa = -\alpha_2/3$. In other words, even for $\delta = 0$, there is a travelling kink solution for $\alpha_2 = -3/2$ and the anti-kink one for $\alpha_2 = 3/2$; and there is only the single constraint (11) imposed on u_1, u_2 .

The *viscous* Cahn–Hilliard (VCH) equation was introduced by Novick-Cohen [11] to include some viscous effects, which are neglected in the derivation of the classic Cahn–Hilliard equation [7]. The VCH equation could also be derived [12] as a certain limit of the classic phase-field model (as for the phase-field model and its relations to other phase-separation models, see [13, 14] and references therein). To study the joint effects of nonlinear convection and viscosity, Witelski [15] introduced the *convective-viscous-Cahn–Hilliard* equation with a general symmetric double-well potential. With an additional constraint on nonlinearity and viscosity, the approximate travelling-wave solution was obtained in [15]. Here, we consider a polynomial generally asymmetric potential, i. e., the equation

$$u_t - \alpha u u_x = (u^3 - \delta u^2 - u - u_{xx} + \mu u_t)_{xx} \quad (16)$$

Equation (16) has exact travelling kink solutions of the form (4), where the five parameters κ, v, η and u_1, u_2 are given as the solutions of the system

$$2\kappa^2 = 1, \quad (17)$$

$$v \left(\kappa \mu - \frac{3}{\alpha} \right) = \delta, \quad (18)$$

$$\eta^2 + (2\kappa\mu\alpha - 3) \frac{v^2}{\alpha^2} - \left(1 + \frac{\alpha}{2\kappa} \right) = 0, \quad (19)$$

$$u_1 + u_2 = -2 \frac{v}{\alpha}, \quad (20)$$

$$u_2 - u_1 = 2\eta. \quad (21)$$

If the “driving force” α and the viscosity μ are given independently, the travelling kinks are possible for $\delta \neq 0$ only, i. e., for an asymmetric potential (see (18)). However, relation (18) with $\delta = 0$ is satisfied for arbitrary non-zero v if $\kappa\alpha\mu = 3$, i. e., for a special balance between the driving force and the viscosity, which is in accord with the result in [15]. Even more, in this case, (16) has the exact two-wave solution

$$u = \frac{\sigma}{\kappa} \frac{\exp\{\sigma(x + vt) + \varphi\} - \exp\{-\sigma(x - vt) + \varphi\}}{1 + \exp\{\sigma(x + vt) + \varphi\} + \exp\{-\sigma(x - vt) + \varphi\}}, \quad (22)$$

where $2\kappa^2 = 1$, $v = (\alpha\sigma)/(2\kappa)$, $\sigma = (1/2 + \alpha/(4\kappa))^{1/2}$, and φ is an arbitrary constant. This solution is obtained using the bilinear Hirota method. For $\kappa > 0$, it consists of two kinks (or anti-kinks for $\kappa < 0$) moving toward each other and merging asymptotically (as $t \rightarrow \infty$) into the

well-known symmetric static kink/anti-kink solution [1, 2]. The discussion on the stability and applications of the above solutions will be given in the following communications.

We are thankful to Prof. N.F. Shul'ga for the interest to this work. P.M.-P. is indebted to Prof. V.V. Slyozov for numerous discussions on the Ostwald ripening.

1. *Leung K.* Theory on morphological instability in driven systems // *J. of Stat. Phys.* – 1990. – **61**, No 1./2. – P. 345–364.
2. *Emmott C. L., Bray A. J.* Coarsening dynamics of a one-dimensional driven Cahn–Hilliard system // *Phys. Rev. E.* – 1996. – **54**, No 5. – P. 4568–4575.
3. *Golovin A. A., Davis S. H., Nepomnyashchy A. A.* A convective Cahn–Hilliard model for the formation of facets and corners in crystal growth // *Physica D.* – 1998. – **118**. – P. 202–230.
4. *Golovin A. A., Davis S. H., Nepomnyashchy A. A.* Modeling the formation of facets and corners using a convective Cahn–Hilliard model // *J. of Crystal Growth.* – 1999. – **198/199**. – P. 1245–1250.
5. *Watson S. J., Otto F., Rubinstein B. Y., Davis S. H.* Coarsening dynamics for the convective Cahn–Hilliard equation // *Max-Planck-Institut für Math. in den Naturwiss. Leipzig, Preprint.* – 2002. – No 35.
6. *Watson S. J., Otto F., Rubinstein B. Y., Davis S. H.* Coarsening dynamics of the convective Cahn–Hilliard equation // *Physica D.* – 2003. – **178**. – P. 127–148.
7. *Cahn J. W., Hilliard J. E.* Free energy of a nonuniform systems. I. Interfacial free energy // *J. Chem. Phys.* – 1958. – **28**. – P. 258–267.
8. *Novick-Cohen A., Segel L. A.* Nonlinear aspects of the Cahn–Hilliard equation // *Physica D.* – 1984. – **10**. – P. 277–298.
9. *Lifshitz I. M., Slyozov V. V.* The kinetic of precipitation for supersaturated solid solution // *J. of Phys. and Chem. of Solids.* – 1961. – **19**. – P. 1549–1564.
10. *Zhao X., Liu B.* The existence of global attractor for convective Cahn–Hilliard equation // *J. Korean Math. Soc.* – 2012. – **49**, No 2. – P. 357–378.
11. *Novick-Cohen A.* On the viscous Cahn–Hilliard equation // *Material Instabilities in Continuum Mechanics and Related Mathematical Problems* / Ed. J. M. Ball. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1988. – P. 329–342.
12. *Bai F., Elliott C. M., Gardiner A., Spence A., Stuart A. M.* The viscous Cahn–Hilliard equation. Part I: Computations // *Nonlinearity.* – 1995. – **8**. – P. 131–160.
13. *Caginalp G., Chen X.* Convergence of the phase field model to its sharp interface limits // *Eur. J. of Appl. Math.* – 1998. – **9**. – P. 417–445.
14. *Fife P. C.* Models for phase separation and their mathematics // *Electronic J. of Diff. Equa.* – 2000. – **2000**. – No 48. – P. 1–26.
15. *Witelski T. P.* The structure of internal layers for unstable nonlinear diffusion equations // *Studies in Appl. Math.* – 1996. – **96**. – P. 277–300.

*O.I. Akhiezer Institute for Theoretical Physics
National Science Center “Kharkiv Institute of Physics and Technology”*

Received 22.07.2013

П. О. Мчедлов-Петросян, Д. Ю. Копійченко

Точні розв’язки для деяких модифікацій нелінійного рівняння Кана–Хилларда

Отримано точні розв’язки у вигляді біжучої хвилі для конвективного, конвективного з більшим ступенем нелінійності та конвективно-в’язкого рівняння Кана–Хилларда. Без будь-яких додаткових обмежень на параметри розв’язки з ненульовою швидкістю існують тільки для асиметричного потенціалу. Однак при додатковому обмеженні на конвективний член старшого ступеня або у випадку спеціального балансу між нелінійністю та в’язкістю розв’язки з ненульовою швидкістю існують і для симетричного потенціалу. Для останнього випадку отримано і точний двохвильовий розв’язок; асимптотично він збігається до відомого статичного кінк-розв’язку.

П. О. Мчедлов-Петросян, Д. Ю. Копейченко

Точные решения для некоторых модификаций нелинейного уравнения Кана–Хилларда

Получены точные решения в виде бегущей волны для конвективного, конвективного с более высокой степенью нелинейности и конвективно-вязкого уравнений Кана–Хилларда. Без каких-либо дополнительных ограничений на параметры решения с ненулевой скоростью распространения существуют только для асимметричного потенциала. Однако при дополнительном ограничении на конвективный член старшего порядка или для случая специального баланса между нелинейностью и вязкостью решения с ненулевой скоростью существуют и для симметричного потенциала. Для последнего случая получено и точное двухволновое решение; асимптотически оно сходится к известному статическому кинк-решению.



УДК 551.465(262.5)

Д. В. Алексеев

Моделирование транспорта донных осадков в районе Голубого залива Черного моря

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Л. В. Черкесовым)

Изучены процессы эрозии и седиментации донных осадков в районе Голубого залива Черного моря с использованием численной модели XBeach (eXtreme Beach behavior), которая описывает волны, течения, транспорт наносов и изменения рельефа дна. Источником энергии для прибрежных процессов являлось штормовое волнение. Рассмотрены случаи набегания штормовых волн из юго-западной и юго-восточной частей моря. Установлено, что при набегании волн из юго-восточной части моря эрозия происходит на больших глубинах (до 10 м), чем при набегании волн с юго-запада (до 5–10 м). В первом случае преобладает перенос донных осадков вдоль берега на северо-восток, а во втором — существенным оказывается перенос в направлении от берега. Накопление осадков происходит глубже областей эрозии в непосредственной близости от них.

Проблема расчета переноса донных осадков особенно актуальна для береговой зоны морей, где происходит интенсивная трансформация и рассеивание энергии прибрежных вод [1]. Основной вклад в динамические процессы здесь вносят индуцируемые ветровым волнением течения [2], возникающие в результате диссипации энергии волн при их распространении к берегу. Скорость волновых течений в прибрежной зоне значительно больше, чем скорость постояннодействующих крупномасштабных течений, таких, например, как дрейфовые или термохалинные. Для Южного берега Крыма выполнены оценки интенсивности транспорта наносов волнами и течениями с использованием полуэмпирических методик, приведенных в монографии [2]. В данном сообщении представлены результаты расчетов переноса донных осадков в районе Голубого залива Черного моря с использованием численной гидродинамической модели XBeach (eXtreme Beach behavior) [3], описывающей волны, течения, транспорт наносов и изменения рельефа дна в штормовых условиях.

1. Математическая постановка задачи. Короткие волны в численной модели XBeach можно описать нестационарным уравнением баланса волновой энергии в спектральной форме [3]:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial(c_x A)}{\partial x} + \frac{\partial(c_y A)}{\partial y} + \frac{\partial(c_\theta A)}{\partial \theta} = -\frac{D_w}{\sigma}, \quad (1)$$

© Д. В. Алексеев, 2013

где t — время; x и y — горизонтальные координаты; $A = E_w/\sigma$ — плотность волнового действия; E_w — энергия волн; σ — собственная частота волн; θ — направление распространения волн; D_w — скорость диссипации энергии вследствие обрушения волн; c_x , c_y и c_θ — скорости переноса энергии в направлении осей x , y и θ .

Для описания передачи энергии обрушающихся волн к роллерам используется уравнение баланса энергии роллеров E_r [3]:

$$\frac{\partial E_r}{\partial t} + \frac{\partial(c_x E_r)}{\partial x} + \frac{\partial(c_y E_r)}{\partial y} + \frac{\partial(c_\theta E_r)}{\partial \theta} = D_w - D_r. \quad (2)$$

Здесь в качестве источника выступает D_w , при этом скорость диссипации энергии самих роллеров D_r .

Возвышение уровня η и течения, индуцированные короткими и инфрагравитационными волнами, находим из нелинейных уравнений мелкой воды [3, 4]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} - f v + g \frac{\partial \eta}{\partial x} - \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) = \frac{F_x - \tau_{bx}}{\rho h}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + f u + g \frac{\partial \eta}{\partial y} - \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) = \frac{F_y - \tau_{by}}{\rho h}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\partial(hu)}{\partial x} + \frac{\partial(hv)}{\partial y} = 0, \quad (5)$$

где u , v — компоненты скорости течения; f — параметр Кориолиса; g — ускорение силы тяжести; μ — коэффициент турбулентной вязкости; ρ — плотность воды; h — динамическая глубина; τ_{bx} , τ_{by} — компоненты придонных касательных напряжений трения, квадратично зависящие от скоростей течений; F_x , F_y — компоненты индуцированного волнами дополнительного импульса:

$$F_x = -\frac{\partial(S_{xx} + R_{xx})}{\partial x} - \frac{\partial(S_{xy} + R_{xy})}{\partial y}, \quad F_y = -\frac{\partial(S_{xy} + R_{xy})}{\partial x} - \frac{\partial(S_{yy} + R_{yy})}{\partial y}. \quad (6)$$

Здесь S_{ij} , R_{ij} зависят от E_w , E_r и представляют собой напряжения, обусловленные соответственно наличием волн и роллеров. Потоки наносов в модели XBeach определяются выражениями [3]

$$Q_x = hCu - \mu_c h \frac{\partial C}{\partial x}, \quad Q_y = hCv - \mu_c h \frac{\partial C}{\partial y}, \quad (7)$$

где C — осредненная по глубине концентрация наносов; μ_c — коэффициент турбулентной диффузии. Изменения C получаем из уравнения переноса и диффузии вида [3]

$$\frac{\partial(hC)}{\partial t} + \frac{\partial Q_x}{\partial x} + \frac{\partial Q_y}{\partial y} - h \frac{C_{eq} - C}{T} = 0, \quad (8)$$

где C_{eq} — равновесная концентрация; T — время адаптации концентрации к равновесному состоянию.

Далее по известным Q_x , Q_y можно определить деформации дна, согласно уравнению [3]:

$$(1-p) \frac{\partial z_b}{\partial t} + \frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} = 0, \quad (9)$$

где $q_x = Q_x + \alpha|u|\frac{\partial z_b}{\partial x}$, $q_y = Q_y + \alpha|v|\frac{\partial z_b}{\partial y}$, z_b — координата донной поверхности; p — пористость грунта; $\alpha = 1-10$.

При решении уравнения (1) на твердых боковых границах полагаем, что $E_w = 0$. По угловой переменной используется условие периодичности $E_w(\theta = 0) = E_w(\theta = 2\pi)$, по частотной переменной для σ_{\min} и σ_{\max} — условие $E(\sigma_{\min}) = E(\sigma_{\max}) = 0$. В численной модели XBeach для задания граничных условий на мористой границе используется двумерный частотно-угловой спектр вида

$$E_w(\sigma, \theta) = F(\sigma)\psi(l) \cos^{2l}\left(\frac{\theta - \bar{\theta}}{2}\right), \quad \psi(l) = \frac{2^{2l-1} \Gamma^2(l+1)}{\pi \Gamma(2l+1)}, \quad (10)$$

где l — показатель степени углового рассеивания волн; Γ — гамма-функция; $F(\sigma)$ — частотный спектр JONSWAP (Joint North Sea Wave Project), определяемый по формуле

$$F(\sigma) = 0,307\alpha_F \left(\frac{h_s}{\sigma_p}\right) \frac{\exp(-1,23a^{-4})}{a^5} \gamma^\beta, \quad (11)$$

где $a = \frac{\sigma}{\sigma_p}$, $\beta = \exp\left(-\frac{(a-1)^2}{2b}\right)$, $b = \begin{cases} 0,07 & \text{при } a \leq 1, \\ 0,09 & \text{при } a > 1, \end{cases}$ h_s — высота значительных волн; σ_p — частота волн, соответствующая пику спектра ($\tau_p = 2\pi/\sigma_p$ — период пика спектра); γ — параметр пиковатости спектра; $\alpha_F = 0,0131$ — обобщенный параметр Филлипса.

В уравнениях мелкой воды (3)–(5) и в уравнении транспорта осадков (8) на твердых боковых границах предполагается отсутствие потоков жидкости и осадков. На жидких границах применялось условие свободного прохождения [3].

2. Анализ результатов численных экспериментов. Рельеф дна расчетной области иллюстрирует рис. 1. Шаги сетки по осям x и y составляют 20 м. На восточной и западной границах расчетной области для волнения задавались условия свободного прохождения. На южной границе параметры входящих волн определялись на основе соотношений (10), (11). Параметры частотного спектра JONSWAP принимались следующими: высота значительных волн $h_s = 6$ м; пиковый период волн $\tau_p = 11$ с; параметр пиковатости спектра $\gamma = 3,3$; показатель степени углового рассеивания волн $l = 10$. Данные параметры соответствуют развитому ветровому волнению штормовой силы и получены из предварительных численных экспериментов [5] с использованием спектральной волновой модели SWAN [6] на четырех вложенных сетках, последняя из которых соответствовала расчетной области, приведенной на рис. 1. В начальный момент времени донные осадки с диаметром частиц $D_{50} = 5 \cdot 10^{-4}$ м и плотностью 2650 кг/м³ покрывали дно равномерным слоем толщиной 25 см.

Согласно 20-летним рядам данных наблюдений на океанографической платформе [7], расположенной в районе Голубого залива, наибольшей повторяемостью здесь характеризуются ветры северо-восточного и юго-западного направлений, т. е. вдольбереговые ветры. Однако наибольший разгон имеют волны, создаваемые ветрами юго-западного направления, вследствие чего они вызывают наиболее интенсивные волновые течения. Поэтому рассмотрим процессы эрозии и седиментации донных осадков, когда волны распространяются из юго-западной части Черного моря. Для сравнения изучим случай распространения волн из юго-восточной части моря, которые также имеют значительный разгон. Интегрирование по времени выполнялось в течение одних суток.

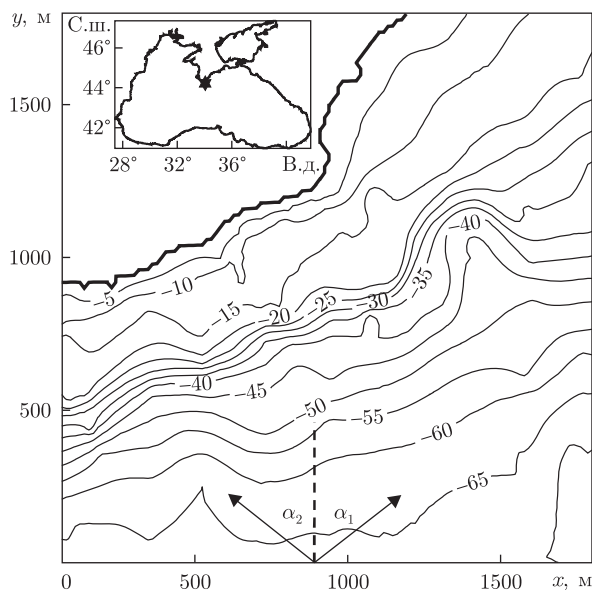


Рис. 1. Рельеф дна (м) в районе Голубого залива. Вертикальная ось направлена вверх, α_1 и α_2 — направления набегания волн.

На врезке звездочкой показано положение Голубого залива

Пространственное распределение волновых течений становится установившимся после 3 ч интегрирования. В случае набегания волн из юго-западной части Черного моря в области с глубинами более 20 м течения направлены на северо-восток (рис. 2, а) и их скорости достаточно малы (не превышают 0,01–0,02 м/с). Приведенное на рисунке а поле отражает среднюю по глубине циркуляцию вод в исследуемом районе. Между изобатами 20 и 10 м интенсивность течений существенно больше, а в распределении их направлений заметным становится влияние конфигурации береговой линии. В области с глубинами менее 10 м волновые течения приобретают характер интенсивной вдольбереговой струи с юго-запада на северо-восток со скоростью более 0,1 м/с. В Голубом заливе, вследствие его мелководности, ширина струи увеличивается, а ее интенсивность уменьшается.

При набегании волн с юго-востока интенсивного вдольберегового потока не возникает. В поле средних по глубине волновых течений образуется два циклонических круговорота к западу от Голубого залива (см. в на рис. 2). Непосредственно в самом заливе течения направлены на север и северо-восток, причем их скорости здесь достигают максимальных значений относительно всего рассматриваемого региона. Однако по величине максимальная скорость волновых течений при набегании волн с юго-востока оказывается меньше, чем в случае их распространения с юго-запада.

Интенсивность эрозионных процессов определяется величиной и пространственным распределением придонных сдвиговых напряжений. В случае набегания волн с юго-запада наибольшие по величине придонные сдвиговые напряжения имеют место в достаточно узкой прибрежной полосе. На востоке рассматриваемой области в Голубом заливе эта полоса ограничена изобатой 5 м, а на западе — изобатой 10 м. На начальном этапе эрозия начинается на глубинах до 5 м. Это приводит к увеличению концентрации донных осадков, которые вовлечены в процесс переноса волновыми течениями у дна и в толще воды. На западе придонные сдвиговые напряжения направлены практически на юг и имеют макси-

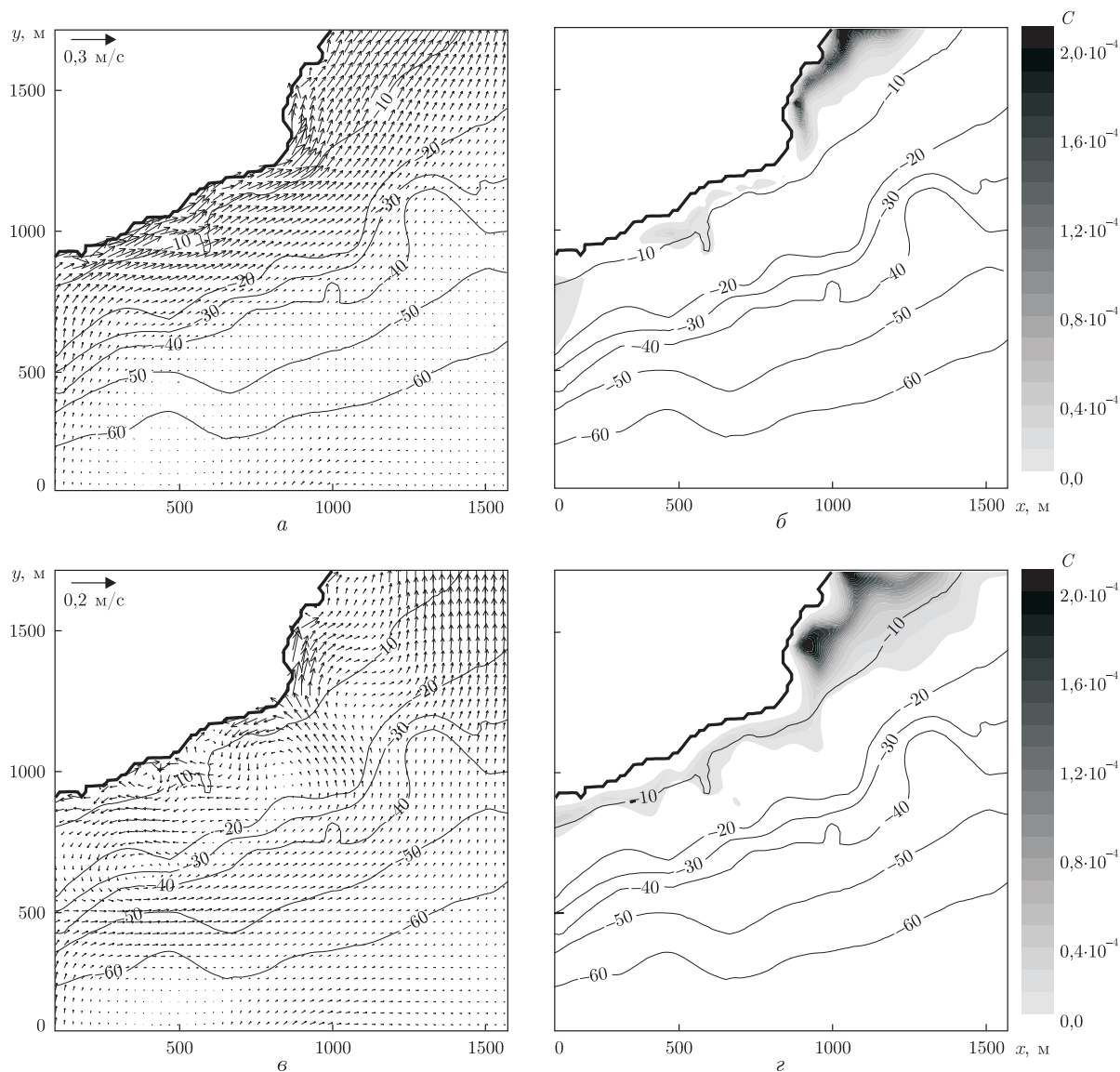


Рис. 2. Поле скоростей (м/с) средних по глубине установившихся волновых течений (а, в) и суммарная концентрация переносимых донных осадков (б, г) после 24 ч воздействия волновых течений в районе Голубого залива при набегании волн с юго-запада (а, б) и юго-востока (в, г). Изолинии глубин приведены в м

мальные величины, а в Голубом заливе у них достаточно велика восточная составляющая и их величины имеют несколько меньшие значения. Все это определяет направление и интенсивность переноса донных осадков. Вследствие более интенсивного переноса суммарная концентрация находящихся в подвижном состоянии донных осадков в западной части рассматриваемой акватории меньше, чем в восточной. При этом в первом случае область, в которой происходит перемещение осадков, значительно шире, чем во втором.

На глубинах более 5–10 м придонные сдвиговые напряжения меньше значения, необходимого для начала процесса эрозии. Здесь начинает преобладать процесс осаждения донных осадков. Поскольку скорости придонных волновых течений быстро убывают по мере уда-

ления от берега и на глубинах более 10 м становятся незначительными, то вынос донных осадков из областей эрозии редко происходит в районы с глубинами более 10 м. Это и определяет границы области последующего осадконакопления. Поскольку продолжительность процесса эрозии ограничена запасом осадков на дне, то с течением времени концентрация переносимых осадков перестает возрастать и постепенно начинает уменьшаться за счет их выноса за границы областей эрозии и последующего осаднения. После 24 ч значительная по размерам область с высокой концентрацией имеет место только в Голубом заливе, вынос осадков из которого происходил менее интенсивно, чем в западной части акватории (см. б на рис. 2).

В случае набегания волн с юго-востока придонные сдвиговые напряжения в прибрежной зоне имеют несколько большие значения, чем в случае набегания волн с юго-запада, хотя, как описано выше, для средних по глубине течений отмечается обратная закономерность. Это приводит к возникновению больших по площади областей эрозии, границы которых располагаются мористее, относительно рассмотренного случая. Причем, поскольку данные границы практически всюду совпадают с изобатой 10 м, то в Голубом заливе располагается самая обширная область эрозии. Расширение областей эрозии и наличие в поле средних по глубине течений районов, где они направлены от берега, приводят к образованию существенно больших по площади областей со значительными концентрациями перемещаемых донных осадков, чем в случае набегания волн с юго-запада (см. б и г на рис. 2).

Таким образом, для района Голубого залива Черного моря рассмотрены особенности эрозионных процессов в штормовых условиях. При набегании волн из юго-восточной части моря эрозия происходит на больших глубинах (до 10 м), чем при набегании волн с юго-запада (до 5–10 м). В первом случае преобладает перенос донных осадков вдоль берега с юго-запада на северо-восток, а во втором — существенным оказывается перенос в направлении от берега. Накопление осадков происходит мористее областей эрозии в непосредственной близости от них.

1. Блатов А. С., Иванов В. А. Гидрология и гидродинамика шельфовой зоны Черного моря. – Киев: Наук. думка, 1992. – 244 с.
2. Иванов В. А., Фомин В. В. Математическое моделирование динамических процессов в зоне море – суша. – Севастополь: НПЦ “ЭКОСИ-Гидрофизика”, 2008. – 363 с.
3. *XBeach* model description and manual. – UNESCO-IHE Institute for Water Education. – Deltares; Delft: Deltares and Delft Univ. Technology, 2010. – 106 p.
4. Черкесов Л. В., Иванов В. А., Хартиев С. М. Введение в гидродинамику и теорию волн. – Санкт-Петербург: Гидрометеиздат, 1992. – 264 с.
5. Михайличенко С. Ю., Фомин В. В. Расчеты нестационарного ветрового волнения в акватории Голубого залива на основе модели SWAN // Экол. безопасность прибреж. и шельф. зон и комплекс. использование ресурсов шельфа. – 2011. – 2, вып. 25. – С. 275–280.
6. *SWAN* technical documentation. – Delft: Delft Univ. Technology, 2007. – 98 p.
7. Иванов В. А., Репетин Л. Н., Мальченко Ю. А. Климатические изменения гидрометеорологических и гидрохимических условий прибрежной зоны Ялты. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2005. – 164 с.

Д. В. Алексеєв

Моделювання транспорту донних осадків в районі Блакитної затоки Чорного моря

Вивчено процеси ерозії й седиментації донних осадків у районі Блакитної затоки Чорного моря з використанням числової моделі XBeach (eXtreme Beach behavior), яка описує хвилі, течії, транспорт наносів і зміни рельєфу дна. Джерелом енергії для прибережних процесів було штормове хвилювання. Розглянуто випадки набігання штормових хвиль із південно-західної й південно-східної частин моря. Встановлено, що при набіганні хвиль із південно-східної частини моря ерозія відбувається на більших глибинах (до 10 м), ніж при набіганні хвиль із південного заходу (до 5–10 м). У першому випадку переважає перенесення донних осадків уздовж берега на північний схід, а в другому — істотним виявляється перенесення у напрямі від берега. Нагромадження осадків відбувається глибше областей ерозії в безпосередній близькості від них.

D. V. Alekseev

Simulation of the sediment transport in the region of the Blue Bay of the Black Sea

The processes of erosion and sedimentation of bottom sediments in the region of the Blue Bay of the Black Sea are studied by using the XBeach (eXtreme Beach behavior) numerical model, which describes waves, currents, sediment transport, and bottom profile changes. Storm waves are assumed to be a source of energy for the near shore processes. The cases of waves running from the south-west and south-east parts of the sea are considered. It is obtained that when waves run from the south-east, the erosion occurs on the bigger depths (up to 10 m) than when waves run from the south-west (up to 5–10 m). In the first case, the sediment transport along the shore to the north-east dominates. In the second one, the most significant transport occurs in the direction from the shore. The deposition of sediments takes place in the deeper regions than erosion ones in the near vicinity of them.

І. М. Наушко, З. Г. Матвіїшин, Л. Ф. Телепко, Б. Е. Сахно,
Р. В. Хомутник

Про мінералого-генетичні особливості рудних парагенезисів північної периферійної частини Берегівського родовища (Закарпаття)

(Представлено академіком НАН України Є. Ф. Шнюковим)

На підставі вивчення парагенезисів мінералів і флюїдних включень у кварці, сфалериті, бариті, флюориті і кальциті жильних утворень відтворено умови процесів мінералогенезису північної периферійної частини Берегівського золотополіметалічного родовища. Оптимальний температурний інтервал рудоутворення становить 240–210 °С. У складі летких компонентів флюїдних включень у мінералах рудних парагенезисів діоксид вуглецю переважає над азотом. За мінеральними асоціаціями і параметрами мінералоутворювальних флюїдів вивчені рудні парагенезиси є близькими до руд продуктивних стадій золотосрібного Мужієвського родовища, що визначається геолого-структурними особливостями рудоносних структур, насамперед більшим ерозійним зрізом горсту власне Берегівського родовища.

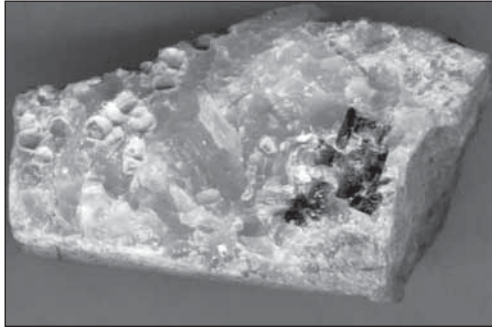
У межах Берегівського рудного поля Карпатської золоторудної провінції за умов експлуатації відомих Берегівського і Мужієвського родовищ особливого значення набувають пошуки та оцінка нових рудних тіл, обґрунтованих матеріалами геологорозвідувальних робіт [1, 2] та експериментальних досліджень [3], що передбачають з'ясування перспектив рудоносності периферійних ділянок.

Берегівське рудне поле [1, 4, 5] приурочене до горстового підняття [6] донеогенового фундаменту в зоні зчленування Закарпатського внутрішнього прогину з Паннонським середнім масивом. Його будова визначається Берегівською вулканічною депресією, яка на сході межує з Куклянським горстом.

Берегівське родовище розташоване у внутрішній прибортовій частині Берегівської депресії. Рудні тіла жильного і прожилково-вкрапленого типу, сульфідні і кварц-сульфідні за складом. Мужієвське родовище, що знаходиться безпосередньо на борту депресії, з заходу обмежене шостою розломною зоною, зі сходу — зоною зсувів по борту вулканоструктури (бортовою розломною зоною). Сульфідні, кварц-сульфідні, кварц-баритові і кварцові жили і прожилки пов'язані з субширотними тріщинними і розломними зонами. Жильні рудні тіла супроводжуються прожилково-вкрапленою мінералізацією у зальбандах [1].

Предметом нашого дослідження стала одна з перспективно рудоносних периферійних ділянок на півночі Берегівського рудного поля, яка відокремлена від центральної частини Берегівського родовища рядом крупних розломних зон, а від Мужієвського — шостою розломною зоною. Найбільш представницький розріз ділянки спостерігали в керні свердловини № 1344 в околицях г. Вереш.

Вивчення парагенезисів, розвинених у межах ділянки жильних і прожилково-вкраплених утворень, мінералого-онтогенічними [7] і мінералофлюїдологічними [8] методами буде



a



б

Рис. 1. Прожилкові утворення гідротермально-метасоматичного походження у вулканогенних верствах північної периферійної частини Березівського рудного поля (по розрізу св. № 1344 в околицях г. Вереш): *a* — кварц-карбонатний прожилок з сульфідами. Зр. № 2020, інт. гл. 413,5–417,5 м. Натур. величина; *б* — сульфідно-кальцитовий прожилок у парагенезісі з тичкуватим кварцом. Зр. № 2036, гл. 573 м. Натур. величина

основою для порівняння золоторудних асоціацій центральної і периферійних частин Березівського рудного поля з метою відтворення флюїдного режиму мінералогенезису [9] як підстави для їхньої прогностичної оцінки.

Подібно до родовища загалом, саме з тріщинними і розломними зонами у межах ділянки пов'язані жили різноманітного складу і прожилково-вкраплені утворення, що розкриті свердловиною № 1344 в околицях г. Вереш. Найпоширенішими серед них виявилися кварц-кальцит-сульфідні жили і прожилки, рідше кварц-флюоритові гнізда. Характерною є зональна будова жил і прожилків. Вмісні породи у приконтактовій зоні звичайно тріщинуваті. Тріщини вповнені кварцом з сульфідами, зосередженими в основному в призальбандових ділянках.

У жили аметистоподібного кварцу з сульфідами (*a* на рис. 1) встановлено два різновиди кварцу, які, можливо, є окремими генераціями. Перший (очевидно, ранній) — представлений прозорими тичкуватими агрегатами (до 3 мм) з виділеннями сульфідів (галеніт, сфалерит, бляклі руди (?), у підпорядкованій кількості — пірит), основна маса яких зосереджена в призальбандових ділянках, а незначна частка — розпилена у вигляді вкраплень (до 2 × 2 мм) у масі кварцу. Другий (пізній) — складають прозорі аметистоподібні тичкуваті агрегати (до 9 мм), практично без виділень сульфідів. На межі різновидів кварцу спостерігаються виділення кристаликів сфалериту, що досягають розміру 1 × 1 мм.

По периферії кварц-кальцитових прожилків знаходиться кварц, з яким пов'язані сульфідні (переважає галеніт, рідко пірит). Центральна частина прожилків вповнена кальцитом двох генерацій: найраніша представлена прозорим кальцитом, пізніша — жовтими натічними виділеннями.

У сульфідно-кальцитових прожилках потужністю до 7 мм (див. *б* на рис. 1) сульфідні (халькопірит, пірит, галеніт) сконцентровані у зальбандах та розсіяні в кальцито-сульфідній масі, іноді утворюють облямівку навколо зерен кварцу і кальциту. В цих прожилках

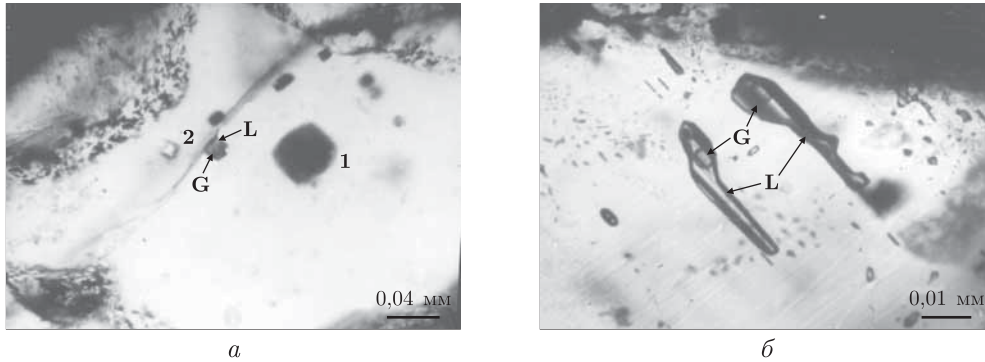


Рис. 2. Флюїдні включення в мінералах гідротермально-метасоматичних прожилків у вулканогенних верствах північної периферійної частини Березівського рудного поля (по розрізу св. № 1344 в околицях г. Вереш):

a — розплавні включення **1** у фенокристалах кварцу туфів, що перенаповнені пізнішими розчинами з утворенням газово-рідких включень **2** типу **L + G** (**L** — водний розчин; **G** — газова фаза) (температура гомогенізації 243 °C (у рідку фазу)). Зр. № 2018, інт. гл. 366,5–368,5 м; *б* — газово-рідкі включення типу **L + G** у сфалериті з парагенезису з кальцитом та аметистоподібним кварцом (температура гомогенізації 220 °C (у рідку фазу)). Зр. № 2035, інт. гл. 520–525 м

спостерігаються прозорі тичкуваті агрегати кварцу потужністю до 12 мм, що наростають на кальциті та є пізнішими за часом утворення. Сульфідів у цих агрегатах кварцу мало, їхні поодинокі зерна утворюють окремі скупчення.

Флюїдні включення вивчалися в кварці, сфалериті, бариті, флюориті та кальциті. Їхні розміри досягають 0,05–0,07 мм. Форма включень різноманітна: неправильна, овальна, видовжена, кутувата. В окремих включеннях виявляються фрагменти негативних кристалів. Переважають включення неправильної форми.

Включення переважно поширюються ланцюжками по довжині тріщин, іноді вони фіксують зони росту кристалів або ж хаотично розкидані по зернах мінералів без видимого зв'язку з площинами залікованих тріщин. Останні (за відсутністю інших орієнтирів) умовно можна вважати найранішими. Для включень у карбонатах характерне розташування в залікованих площинах спайності.

У фенокристалах кварцу часто зустрічаються розплавні включення, окремі з яких перенаповнені пізнішими гідротермально-метасоматичними розчинами із збереженням їхньої первинної форми негативних кристалів та утворенням газово-рідких включень (*a* на рис. 2).

Насиченість кварцу прожилків флюїдними включеннями висока. За фазовим складом — це двофазові газово-рідкі невитриманого наповнення та однофазові газові та рідкі включення. Гомогенізація включень здійснюється в рідку фазу. Інтервал найпоширенішої температури гомогенізації включень 205–240 °C. Рідше включення гомогенізуються при 160–190 °C, а також при 260–270 °C.

Вторинні газово-рідкі включення у сфалериті (див. *б* на рис. 2) гомогенізуються при 210–220 °C (у рідку фазу). Температура гомогенізації вторинних трубчастих газово-рідких включень невитриманого наповнення у фенокристали бариту дорівнює 240–300 °C (у рідку фазу). У флюориті температуру гомогенізації, яка дорівнює 205–210 °C (у рідку фазу), встановлено лише в кількох групах вторинних газово-рідких включень.

З наведених вище даних видно, що оптимальний температурний інтервал мінералоутворення при формуванні рудних тіл у північній периферійній частині родовища становить від 240 до 210 °C.

У кварці, аметисті, кальциті й сфалериті прожилкових утворень досліджуваної периферійної ділянки по розрізу свердловини № 1344 в околицях г. Вереш методом мас-спектрометричного хімічного аналізу визначено склад летких компонентів флюїдних включень, їхні відносні газонасиченість і водонасиченість (табл. 1). Отримані дані фіксують перевагу діоксиду вуглецю (34,3–74,35% за об'ємом) над азотом (12,6–26,5% за об'ємом), а також дуже високий вміст пари води у загальному об'ємі вивільнених із флюїдних включень летких компонентів, що є доказом функціонування діоксидвуглецево-водних флюїдів, релікти яких збережено у включеннях. Такі самі співвідношення летких компонентів характерні для включень у мінералах продуктивних стадій мінералогенезису Мужівського родовища [10].

Водночас включення у мінералах непродуктивної кварц-карбонатної стадії родовища (36 рудна зона) містять загалом значно більше азоту і менше діоксиду вуглецю [11, 12] порівняно з мінералами продуктивних стадій, що може бути пояснене впливом метеорних вод, внесок яких у глибинну складову рудоутворювальних флюїдів зафіксовано на ізотопному рівні [13, 14]. Оптимальний температурний інтервал рудоутворення встановлений від 250 до 170 °С [13]. Формування рудних тіл проходило при інтенсивному кипінні гідротерм і змішуванні флюїдів різного походження (глибинних і приповерхневих) [9, 13–15].

Таким чином, за даними комплексного прецизійного вивчення парагенезисів мінералів та флюїдних включень у кварці, сфалериті, бариті, флюориті та кальциті жильних утворень відтворено температурні і геохімічні умови процесів мінералогенезису північної периферійної частини Березівського золотополіметалічного родовища. Оптимальний температурний інтервал рудоутворення від 240 до 210 °С. Склад летких компонентів флюїдних

Таблиця 1. Склад летких компонентів флюїдних включень у мінералах рудних парагенезисів північної периферійної частини Березівського рудного поля по розрізу свердловини № 1344 в околицях г. Вереш, аналітик Б. Е. Сахно (мас-спектрометр МСХ-3А)

| Номер зразка | Мінерал | Інтервал (глибина) відбору, м | Компоненти*, % за об'ємом | | ΔP^{**} , Па | Водонасиченість $C_{H_2O}^{***}$, % за об'ємом |
|--------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------|----------------------|---|
| | | | CO ₂ | N ₂ | | |
| 2049/95 | Кварц | 31,8 | 87,4 | 12,6 | 3,60 | 57,5 |
| 2020/94 | Кварц | 413,5–417,5 | 77,3 | 22,7 | 0,27 | 95,2 |
| 2020/94 | Кварц (добре огранений) | 413,5–417,5 | 78,7 | 21,3 | 2,60 | 96,8 |
| 2020/94 | Кальцит | 413,5–417,5 | 94,6 | 5,4 | 0,30 | — |
| 2033/94 | Кварц | 449 | 77,0 | 23,0 | 0,80 | 89,6 |
| 2033/94 | Сфалерит | 449 | 68,2 | 31,8 | 0,08 | 84,3 |
| 2034/94 | Кварц | 469 | 71,5 | 28,5 | 0,12 | 88,9 |
| 2034/94 | Аметист | 469 | 34,3 | 65,7 | 0,16 | 91,7 |
| 2034/94 | Кальцит | 469 | 100,0 | — | 0,16 | 37,5 |
| 2036/94 | Кварц | 573 | 23,0 | 77,0 | 2,60 | 89,6 |
| 2037/94 | Кварц | 601 | 100,0 | — | 0,04 | ~70,0 |
| 2037/94 | Кальцит | 601 | 70,2 | 29,8 | 0,97 | 72,2 |

*Пробу мінералу (породи) наважкою 200 мг фракції +1–2 подрібнювали шляхом роздавлювання у спеціально сконструйованій ступці, перед аналізом напускну систему мас-спектрометра вакуумували до величин порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

**Відносна газонасиченість — приріст тиску в напускній системі мас-спектрометра (відносно залишкового тиску порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па в ній), який створюється в результаті вивільнення летких компонентів (без урахування пари води, сорбованої на P₂O₅, поміщеному в напускну систему) із включень та закритих пор при подрібненні проби і може бути порівняльною величиною для однакових наважок.

***Відносна водонасиченість — відсотковий вміст пари води, сорбованої на P₂O₅, поміщеному в напускну систему, в загальному об'ємі вивільнених летких компонентів.

включень у мінералах рудних парагенезисів, а отже, газової фази флюїдів, визначається перевагою діоксиду вуглецю над азотом. За мінеральними асоціаціями і параметрами мінералоутворювальних флюїдів вивчені рудні парагенезиси є ближчими до руд продуктивних стадій мінералогенезису золотосрібного Мужієвського родовища, що визначається геолого-структурними особливостями рудовмісних структур і насамперед більшим ерозійним зрізом горсту власне Берегівського родовища.

1. Скакун Л. З., Матковський О. І., Гожик М. Ф., Ремешило Б. Г., Шклянка В. М. Золоте зруденіння Берегівського рудного поля (геолого-структурна позиція і мінералогічна типізація) // Золото в надрах України: Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – Львів: Світ, 1992. – Вип. 11. – С. 128–145.
2. Матковський О. І., Решко М. Я., Шклянка В. М., Нечепуренко О. О. Карпатська золоторудна провінція // Наукові основи прогнозування, пошуків і оцінки родовищ золота: (Матеріали Міжнар. наук. конф., Львів, 27–30 верес. 1999 р.) – Львів: ВЦ ЛДУ ім. Івана Франка, 1999. – С. 81–83.
3. Дяків В. О., Матковський О. І., Матвійшин З. Г. Типоморфні особливості кварцу Берегівського рудного району Закарпаття (історія вивчення та напрямки подальших досліджень) // Мінерал. зб. – 1999. – № 49, вип. 2. – С. 125–134.
4. Kalyuzhnyi V. A., Kovalishin Z. I., Naumko I. M. Fluid inclusions research as a basis for genetic classification of gold deposits in the Ukrainian Carpathians // Carpathian-Balkan Geological Association. XVI Congress: Abstracts (Vienna, Aug. 30th to Sept. 2th, 1998). – Vienna, 1998. – P. 260.
5. Матковський О., Квасниця В., Наушко І. та ін. Мінерали Українських Карпат. Силікати / Гол. ред. О. Матковський. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – 520 с.
6. Григорчук Г. Ю. Локалізація золото-поліметалевих родовищ у розломно-блокових парагенезисах Берегівського рудного району. – Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – Львів: Видав. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2006. – Вип. 20. – С. 36–43.
7. Григорьев Д. П. Онтогенія мінералов. – Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1961. – 281 с.
8. Калюжний В. А. Основы учения о минералообразующих флюидах. – Киев: Наук. думка, 1982. – 240 с.
9. 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 / ІГГГК НАН України. – Львів, 2006. – 52 с.
10. Ковалішин З. І., Братусь М. Д. Флюїдний режим гидротермальних процесів Закарпаття. – Киев: Наук. думка, 1984. – 100 с.
11. Наушко І., Ковалішин З., Матвійшин З. Типоморфні ознаки флюїдних включень золотовмісних парагенезисів рудоносних штокверкових тіл Берегівського рудного поля (Закарпаття) // Мінерал. зб. – 2003. – № 53, вип. 1./2. – С. 70–78.
12. Наушко І., Калюжний В., Сворень Й. та ін. Флюїди постседиментогенних процесів в осадових і осадово-вулканогенних верствах південно-західної окраїни Східноєвропейської платформи і прилеглих геоструктур (за включеннями у мінералах) // Геологія і геохімія горюч. копалин. – 2007. – № 4. – С. 63–94.
13. Витык М. О. Эволюция гидротермальных минералообразующих растворов на Береговском рудном поле (Закарпатье): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 04.00.02 / ИГГГИ АН УССР. – Львов, 1990. – 19 с.
14. Vityk M. O., Krouse H. R., Skakun L. Z. Fluid evolution and mineral formation in the Beregovo gold-base metal deposit, Transcarpathia, Ukraine // Econ. Geol. – 1994. – 89, No 3. – P. 547–565.
15. Скакун Л. З. Мінералого-генетична модель Мужієвського золото-поліметалічного родовища (Закарпаття): Автореф. дис. ... канд. геол.-мінерал. наук: 04.00.20 / ЛНУ ім. Івана Франка. – Львів, 1994. – 22 с.

*Інститут геології і геохімії горючих копалин
НАН України, Львів
Закарпатська геологорозвідувальна експедиція
ДП “Західукргеологія”
НАК “Надра України”, Берегове*

Надійшло до редакції 22.04.2013

И. М. Наумко, З. Г. Матвишин, Л. Ф. Телепко, Б. Э. Сахно,
Р. В. Хомутник

О минералого-генетических особенностях рудных парагенезисов северной периферической части Береговского месторождения (Закарпатье)

На основании изучения парагенезисов минералов и флюидных включений в кварце, сфалерите, барите, флюорите и кальците жильных образований воспроизведены условия процессов минералогенезиса северной периферической части Береговского золотополиметаллического месторождения. Оптимальный температурный интервал рудообразования составляет 240–210 °С. В составе летучих компонентов флюидных включений в минералах рудных парагенезисов диоксид углерода преобладает над азотом. По минеральным ассоциациям и параметрам минералообразующих флюидов изученные рудные парагенезисы ближе к рудам продуктивных стадий золотосеребряного Мужиевского месторождения, что определяется геолого-структурными особенностями рудоносных структур, в первую очередь большим эрозионным срезом горста собственно Береговского месторождения.

I. M. Naumko, Z. H. Matviyishyn, L. F. Telepko, B. E. Sakhno,
R. V. Khomutnyk

On the mineralogical genetic peculiarities of the ore parageneses of the northern outlying area of the Berehovo field (Transcarpathia)

Data obtained on the mineral parageneses and fluid inclusions in quartz, sphalerite, barite, fluorite, and calcite of vein formations allow us to reconstruct conditions of mineralogenesis processes in the northern peripheral part of the Berehovo gold-polymetallic field. The optimum temperature interval of the ore-formation is 240–210 °C. Carbon dioxide predominates over nitrogen in the composition of the volatile components of fluid inclusions in minerals of ore parageneses. According to mineral associations and parameters of mineral-forming fluids, the studied ore parageneses are closer to those of ores of the productive stages of the Muzhiyev gold-silver field that is caused by geological-structure peculiarities of ore-bearing structures, mainly by a greater erosional shearing of the horst of the Berehovo field.

Ю. П. Сумарук, Т. П. Сумарук

Про вклад зовнішніх джерел у вікову варіацію геомагнітного поля

(Представлено академіком НАН України В. І. Старостенком)

Досліджено розподіл внеску зовнішніх джерел у вікові варіації геомагнітного поля в 2003 р. за даними світової сітки магнітних обсерваторій. Показано, що джерело внеску – магнітосферний кільцевий струм й іоносферні авроральні та екваторіальний електроджети, величина його в горизонтальну й вертикальну компоненти залежить від географічної широти місця спостереження. Максимальний внесок у горизонтальну компоненту на екваторі та у вертикальну на полюсах приблизно дорівнює 20 нТл. У районах магнітних аномалій та в сейсмоактивних регіонах величина вікових варіацій від зовнішніх джерел значно збільшується.

Вікові варіації (ВВ) геомагнітного поля мають періоди від десятків до сотень років і більше та обчислюються як різниця між середньорічними значеннями елементів геомагнітного поля на даній обсерваторії. Довгий час вважалось, що всі джерела ВВ розміщені всередині Землі. Таке твердження базувалось на припущенні, що середньорічні значення елементів поля, за якими обчислюють ВВ, не містять у собі компонент від зовнішніх джерел, тому що вони іррегулярні і при усередненні за рік повинні зникати. Дослідження останніх років показали, що таке припущення невірне, оскільки ВВ, що обчислені вказаним методом, містять достатньо велику складову від зовнішніх джерел [1–4].

Знання динаміки змін ВВ головного магнітного поля Землі (МПЗ) дуже важливі для побудови механізмів генерації цього поля. Середньорічні значення елементів МПЗ широко використовуються для моделювання поля ядра, створення регіональних моделей ВВ [5, 6], дослідження джерків у ВВ [7, 8], тому виключення компоненти ВВ від зовнішніх джерел має принципове значення як для покращення моделювання, так і вивчення вікових змін головного МПЗ.

Основними зовнішніми джерелами, які дають внесок у ВВ, є кільцевий магнітосферний струм, струми на магнітопаузі та в хвості магнітосфери та іоносферні авроральні електроджети, екваторіальний [9] і полярний електроджети [10].

Величина вищевказаних струмів залежить від інтенсивності корпускулярного й електромагнітного випромінювання Сонця та напряму міжпланетного магнітного поля (ММП) [9–11]. Значний внесок у ВВ дає система іоносферних динамострумів (S_q), інтенсивність якої в основному залежить від електромагнітного випромінювання Сонця. Частота появи та інтенсивності зовнішніх джерел залежить від сонячної активності.

Просторовий розподіл варіацій від зовнішніх джерел дуже складний. Так, магнітосферні джерела: кільцевий магнітосферний струм та струми на магнітопаузі, які знаходяться далеко від поверхні Землі, генерують майже однорідне магнітне поле, величина якого є найбільшою за абсолютною величиною в горизонтальній (H) компоненті на екваторі (зменшує

поле) та у вертикальній (Z) компоненті на полюсах Землі (збільшує поле). Величина H -компоненти від магнітосферних джерел повинна змінюватись за законом косинуса широти, Z -компоненти — за законом синуса.

Вплив авроральних електроджетів найбільше відображається на авроральних і субавроральних широтах, полярного електроструменя — в полярних шапках Землі, а екваторіального — на широтах геомагнітного екватора. Авроральні електроджети: західний (AL) зменшує H -компоненту на широтах $\sim 60\text{--}70^\circ$, а східний (AU) збільшує її [12]. Під час магнітних бурь вони розвиваються, але оскільки західний електроджет інтенсивніший, ніж східний, то на авроральних широтах сумарна величина збурення буде від'ємною. Величина цієї різниці $AO = |AU| - |AL|$ регулярно публікується [<http://www.isgi.cept.ipsl.fr>]. Отже, знаючи AO , можна обчислити внесок авроральних електроджетів у середньорічні значення H -компоненти поля. Тобто, під час бурь на обсерваторіях, які розміщені під електроджетами, зміни BB будуть негативними. В середніх широтах під час бурь збурення генеруються зворотними струмами від авроральних електроджетів і знак їх повинен бути позитивним [13].

Екваторіальний іоносферний електроджет спостерігається на широтах $\pm 10^\circ$ переважно в східному напрямі [9], що спричинює додатні варіації в горизонтальній компоненті, тобто частина від'ємних варіацій від кільцевого магнітосферного струму компенсується.

2003 р. був віднесений до фази спаду 23 циклу сонячної активності (максимум циклу спостерігався в липні 2000 р.). До середини жовтня 2003 р. сонячна активність була низькою. В другій половині жовтня ситуація різко змінилася. На Сонці появились три надзвичайно активні групи плям, які викликали 16 великих сонячних спалахів, 11 з яких мали найвищий рентгенівський бал X . Надзвичайно потужні потоки енергійних частинок від спалахів вивели з ладу прилади, що записували параметри міжпланетного середовища на космічних апаратах, тому даних про ММП та параметри плазми міжпланетного середовища 28–30 жовтня та 3 листопада 2003 р. немає. Коли Сонце повернулось знову активною стороною до Землі (2324 оберт за Бартельсом), активні області на ньому генерували збурення ММП. Повна напруженість ММП досягла $B > 50$ нТл, вертикальна компонента $B_Z = -50$ нТл. Потік радіовипромінювання Сонця на хвилі 10,7 см 29 жовтня — $F_{10,7} = 270$ Вт·м $^{-2}$ ·Гц $^{-1}$, а 19 листопада — $F_{10,7} = 178$ Вт·м $^{-2}$ ·Гц $^{-1}$. Такі надзвичайні події на Сонці викликали на Землі екстрабурі 29–31 жовтня та 20–21 листопада 2003 р. Магнітна буря 29–31 жовтня 2003 р. розвивалась у два етапи, максимальні значення індексів $A_p = 189$ нТл, $K_p = 9$ нТл, $D_{st} = -401$ нТл, пікові значення компонент геомагнітного поля в середніх широтах досягли $X > 1200$ нТл, $Y > 700$ нТл, $Z > 250$ нТл. На авроральних широтах індекс $AL \geq 2000$ нТл. Друга буря 20–21 листопада була коротшою. Вона тривала приблизно одну добу. Індeksi активності приймали значення: $A_p = 117$ нТл, $K_p = 8\text{--}9$ нТл, $D_{st} = -465$ нТл. Ці бурі неодноразово вивчалися [13, 14], вони значно вплинули на середньорічні значення поля всіх обсерваторій світової сітки. Оскільки вікова варіація геомагнітного поля вираховується як різниця між середньорічними значеннями елементів поля, характерний пік BB у 2003 р. дає змогу визначити розподіл на Землі складової BB від джерела, інтенсивність якого достовірно відома.

Мета даної роботи — оцінити внесок у вікову варіацію геомагнітного поля зовнішніх джерел, величина якого значно зросла під час надзвичайних подій на Сонці у 2003 р. та його розподіл на поверхні Землі.

Нами використано середньорічні значення повної напруженості геомагнітного поля і її горизонтальної та вертикальної компонент на працюючих на сьогодні обсерваторіях світової сітки (127 обсерваторій) за 2002–2004 рр. Дані опубліковано в http://www.geomag.bgc.ac.uk/gifts/annual_means.shtml.

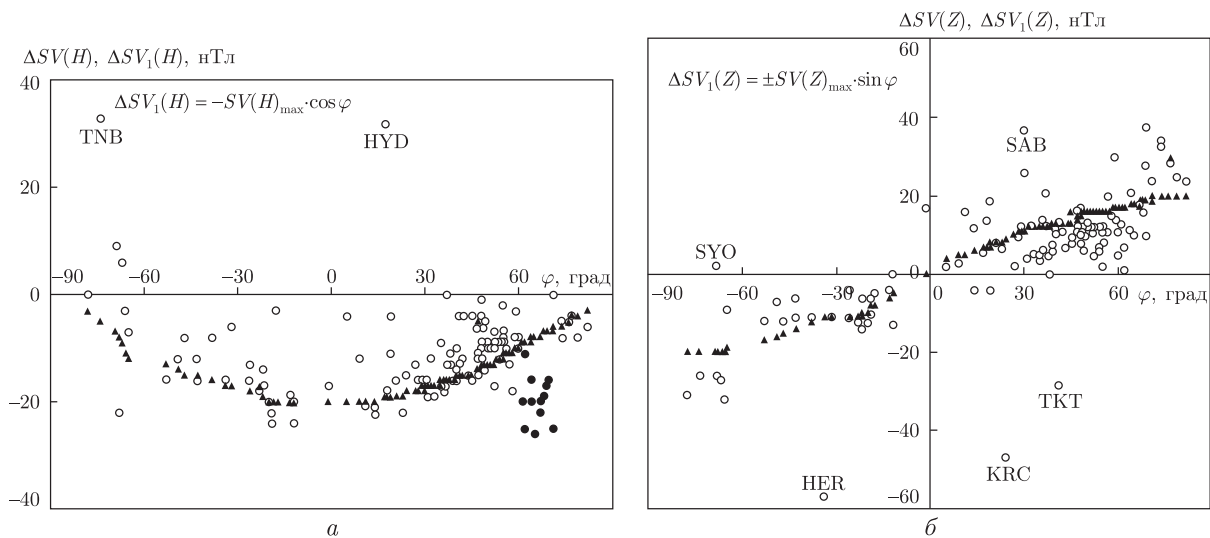


Рис. 1. Залежність вікової варіації від зовнішніх джерел у 2003 р. (кружки) і географічної широти в горизонтальній (H) та вертикальній (Z) компонентах (відповідно a та $б$).

Обсерваторії: TNB — Терра Нова, HYD — Хайдарабад (a); SYO — Сьова, SAB — Сабхавала, HER — Херманус, TKT — Ташкент, KRC — Карачі ($б$).

Трикутниками показано модельні значення, чорними кружками — ВВ на обсерваторіях авроральної зони

Результати досліджень. Величину варіації від зовнішніх джерел обчислювали за формулою:

$$\Delta SV = SV_{2003} - \frac{SV_{2002} + SV_{2004}}{2}, \quad (1)$$

де SV — вікова варіація напруженості геомагнітного поля та її складових за певний рік (вказаний індексом). Ми припускаємо, що зміна ВВ від внутрішніх джерел відбувається повільно і тому, беручи різницю між послідовними роками, вона виключається.

Зміни величини ВВ від зовнішніх джерел у горизонтальній компоненті поля залежно від географічної широти демонструє рис. 1, a .

Оскільки кільцевий магнітосферний струм, який тече на захід, дає зменшення повної напруженості поля, то в горизонтальній складовій зменшення поля на екваторі буде максимальним, а на полюсах — дорівнювати нулю, що ми й спостерігаємо в даному випадку. Величина варіації $\Delta SV(H)$ є від'ємною і зростає за абсолютною величиною від високих широт до екватора. Тобто, їх джерелом є кільцевий магнітосферний струм. Магнітне поле від далеко розташованого кільцевого магнітосферного струму (відстань від центра Землі $\sim 3-4 R_E$, де R_E — радіус Землі) — однорідне, тому широтну залежність $\Delta SV(H)$ можна представити законом косинуса:

$$\Delta SV_1(H) = -\Delta SV(H)_{\max} \cdot \cos \phi, \quad (2)$$

де ϕ — широта обсерваторії; $\Delta SV(H)_{\max}$ — максимальна величина $\Delta SV(H)$ на екваторі, в цьому випадку дорівнює 20 нТл.

На рис. 1, a трикутниками показано величину ВВ від зовнішніх джерел, обчислених за формулою (2). На авроральних обсерваторіях, розташованих на широтах $60-70^\circ$, спостерігається значне відхилення $\Delta SV(H)$ від модельної кривої (позначеної чорними кружками),

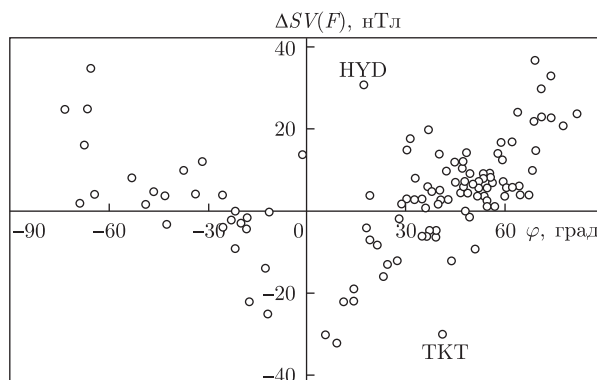


Рис. 2. Залежність вікової варіації напруженості геомагнітного поля від зовнішніх джерел у 2003 р. (кружки) і географічної широти за даними світової сітки магнітних обсерваторій (експериментальні значення). Обсерваторії: HYD — Хайдарабад, ТКТ — Ташкент

що свідчить про вплив іоносферних авроральних електроджетів. Середнє відхилення від модельної кривої в авроральній зоні дорівнює ~ 10 нТл.

В авроральній зоні південної півкулі магнітних обсерваторій мало, тому зробити таке узагальнення є неможливим. На австралійській обсерваторії Маусон, що розташована в південних авроральних широтах, відзначено вплив іоносферних авроральних електроджетів аналогічно до впливу північної авроральної зони.

У районі екватора спостерігаються також значні відхилення $\Delta SV(H)$ від модельної кривої на обсерваторіях о-ва Паматай (PPT); Фукуєня (FUQ), Алібаг (ABG). Оскільки $\Delta SV(H)$ тут зменшується за абсолютною величиною, це свідчить про вплив на ВВ іоносферного екваторіального електроджету, величина варіації від якого додатна. Великі відхилення $\Delta SV(H)$ від модельної кривої на обсерваторіях — індійській Хайдарабад (HYD), пакистанській Квета (QUE) і туркменській Ашхабад (ASH) — найімовірніше відображають вплив підстилаючих поверхонь. Відхилення на антарктичній обсерваторії Терра Нова (TNB), найімовірніше, пов'язані з експериментальними помилками.

Графік зміни величини ВВ від зовнішніх джерел у вертикальній компоненті поля залежно від географічної широти демонструє рис. 1, б. Величина варіації $\Delta SV(Z)$ зростає від екватора до високих широт. Знаки $\Delta SV(Z)$ протилежні в північній і південній півкулях, що є ще одним доказом впливу кільцевого магнітосферного струму. Затемнені трикутники показують величину варіації, розрахованої за моделлю синуса $\Delta SV_1(Z) = \Delta SV(Z)_{\max} \cdot \sin \varphi$. $\Delta SV(Z)_{\max} = 20$ отримано за наведеними на рисунку експериментальними даними, очевидно, його величина не може бути більшою за коефіцієнт у формулі (2). Надзвичайно великі відхилення $\Delta SV(Z)$ від модельної кривої спостерігаються на обсерваторіях Карачі (KRC) і Ташкент (TKT), що свідчить про неоднорідності у підстилаючих поверхнях на цих обсерваторіях.

У південній півкулі більшість обсерваторій (як приклад, дивись обсерваторію Татока (TTB)) розташована на берегах океанів або на островах, тому їх дані спотворені береговим ефектом або океанськими течіями [15].

Внесок у ВВ від зовнішніх джерел у повну напруженість поля $\Delta SV(F)$, що обчислені за експериментальними даними, демонструє рис. 2. У приекваторіальних широтах зовнішні джерела спричиняють зменшення ВВ напруженості геомагнітного поля. Очевидно, тут відображається вплив магнітосферних джерел: кільцевого магнітосферного струму та

Таблиця 1

| Обсерваторія | Геомагнітна широта, град | $\Delta SV(H)$, нТл | $\Delta SV(Z)$, нТл | $\Delta SV(F)$, нТл |
|--------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Херманус | -34 | -16(-17) | -57(-11) | 4 |
| Ташкент | 32 | -4(-15) | -29(13) | -30 |
| Ашхабад | 31 | — | 21(13) | 20 |
| Квета | 22 | 116(-17) | 164(12) | 217 |
| Сабхавала | 21 | -17(-17) | 37(11) | 15 |
| Карачі | 17 | -15(-18) | -47(9) | -13 |
| Алїбаг | 10 | -4(-19) | -4(7) | -7 |
| Хайдарабад | 08 | 32(-19) | 6(7) | 31 |
| Татока | 08 | -17(-20) | 17(0) | 14 |
| Адїс-Абеба | 05 | -12(-20) | 3(5) | -32 |
| Таманрассет | 05 | -22(-29) | 7(8) | -16 |
| Гуам | 05 | -22(-20) | -4(6) | -23 |
| Пондїчерї | 03 | -21(-20) | 16(5) | -22 |
| Кодайканал | 01 | -44(-20) | — | — |

струмів на денній поверхні магнітосфери, який фіксується магнітографами горизонтальної складової поля. В середніх широтах внесок у повну напруженість поля на обсерваторіях неоднаковий, що свідчить як про вплив зовнішніх джерел, так і про вплив індукованих струмів у підстилаючих поверхнях обсерваторій. У високих широтах зовнішні джерела однозначно збільшують ВВ напруженості геомагнітного поля, які на окремих обсерваторіях у 2003 р. досягли ~ 40 нТл.

На графіках залежності величини внеску зовнішніх джерел у ВВ у горизонтальну, вертикальну та повну напруженість поля на окремих обсерваторіях спостерігаються значні відхилення від модельних кривих. ВВ від зовнішніх джерел на деяких обсерваторіях світової сітки в 2003 р. та величини варіацій демонструє табл. 1. У другому стовпці таблиці наведено геомагнітну широту обсерваторій, по якій визначено положення екваторіального електроджету. Цифри в дужках показують розраховані за відповідними моделями величини ВВ. Як можна бачити, відхилення від модельних величин у горизонтальній компоненті спостерігаються на обсерваторіях, розміщених під екваторіальним електроджетом ($\varphi = 10-01^\circ$), а у вертикальній компоненті — в сейсмоактивних регіонах — на границях літосферних плит (обсерваторії Квета (QEU), Сабхавала (SAB), Карачі (KRC)) або близько до них (Ташкент (TKT), Ашхабад (ASH)) та в регіонах глобальних магнітних аномалій Херманус (HER).

Таким чином, надпотужні магнітні бурі 2003 р. дали значний внесок у ВВ геомагнітного поля. У низьких широтах і на екваторі внесок у горизонтальну компоненту ВВ дорівнює приблизно 20 нТл. На полюсах внесок у вертикальну складову приблизно дорівнює ± 20 нТл. Особливо чітко спостерігається вплив на ВВ іоносферних авроральних електроджетах. У середніх широтах вплив магнітної активності на ВВ відображається як в горизонтальній, так і в вертикальній компонентах поля, і величина його змінюється залежно від характеру змін індукційних струмів у підстилаючих поверхнях. У районах магнітних аномалій, в сейсмоактивних регіонах, на границі літосферних плит величини вікової варіації від зовнішніх джерел значно збільшуються.

1. Verbanac G., Lühr H., Rother M. Evidence of the ring current effect in geomagnetic observatories annual means // Geofizika. – 2006. – **23**. – P. 13–20.

2. Verbanac G., Lühr H., Rother M. et al. Contributions of the external field to the observatory annual means and the proposal for their corrections // Earth Planets Space. – 2007. – **59**. – P. 251–257.
3. Ладынин А. В., Попова А. А. Квазипериодические флуктуации скорости векового хода геомагнитного поля по данным мировой сети обсерваторий за 1985–2005 гг. // Геология и геофизика. – 2008. – **49**, № 12. – С. 1262–1273.
4. Шевнин А. Д., Левитин А. Е., Громова Л. И. и др. Солнечная циклическая вариация в магнитных элементах обсерватории “Москва” // Геомагнетизм и аэрономия. – 2009. – **49**, № 3. – С. 315–320.
5. Korte M., Holme R. Regularization of spherical cap harmonics // Geophys. J. Int. – 2003. – **153**. – P. 253–262.
6. Максимчук В. Ю., Городиський Ю. М., Кузнецова В. Г. Динаміка аномального магнітного поля Землі. – Львів: Євровіт, 2001. – 306 с.
7. Головкин В. П., Симонян А. О. Джерки в вековых геомагнитных вариациях на интервале 1930–1980 гг. // Геомагнетизм и аэрономия. – 1989. – **29**, № 1. – С. 164–167.
8. Mc. Lead M. Signal and noise in magnetic observatory annual means: mantle conductivity and jerks // J. Geophys. Res. – 1992. – **97**. – P. 17261–17290.
9. Яременко Л. Н. Экваториальный струйный ток. – Киев: Наук. думка, 1970. – 115 с.
10. Сумарук П. В., Фельдштейн Я. И., Белов Б. А. Полярная электроструя в период магнитной бури 23–24 марта 1969 г. // Геофиз. журн. – 1992. – **14**, № 3. – С. 79–81.
11. Акасофу С. И., Чепмен С. Солнечно-земная физика. Ч. 2. – Москва: Мир, 1975. – 509 с.
12. Davis T. N., Sugiura M. Auroral electrojet activity Index AE and its universal time variations // J. Geophys. Res. – 1966. – **71**. – P. 785–801.
13. Сумарук Ю. П. Варіації геомагнітного поля від магнітосферних та іоносферних джерел під час дуже великої магнітної бури 20–21 листопада 2003 р. // Геофиз. журн. – 2008. – **30**, № 6. – С. 127–130.
14. Лаба І. С., Підстригач І. Я., Сумарук Ю. П. та ін. Надзвичайна сонячна і геомагнітна активність в жовтні-листопаді 2003 р. // Журн. фіз. досліджень. – 2010. – **14**, № 3. – С. 3902–3915.
15. Ryskin G. Secular variation of the Earth's magnetic field: induced by the ocean flow? // New J. Physics. – 2009. – **11**. – 063015, 23 pp.

Інститут геофізики ім. С. І. Субботіна
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 12.06.2013

Ю. П. Сумарук, Т. П. Сумарук

О вкладе внешних источников в вековую вариацию геомагнитного поля

Исследовано распределение вклада внешних источников в вековую вариацию геомагнитного поля в 2003 г. по данным мировой сети магнитных обсерваторий. Показано, что источник вклада — магнитосферный кольцевой ток и ионосферные авроральные и экваториальный электроджеты, величина его в горизонтальную и вертикальную компоненты зависит от географической широты места наблюдения. Максимальный вклад в горизонтальную компоненту на экваторе и вертикальную компоненту на полюсах приблизительно равен 20 нТл. В районах магнитных аномалий и в сейсмоактивных регионах величина вековых вариаций от внешних источников значительно увеличивается.

Yu. P. Sumaruk, T. P. Sumaruk

On the contribution of external sources into secular variations of the geomagnetic field

The contribution of external sources into secular variations of the geomagnetic field by the data of the world net of magnetic observatories in 2003 is studied. It is shown that the magnetospheric ring current and the ionospheric auroral and equatorial electrojets are sources of the contribution. The contribution to the horizontal and vertical components depends on the observational place latitude. The maximum contributions to the horizontal component at the equator and into the vertical component at the poles are equal about 20 nT. The secular variation values increase to a great extent at the regions of magnetic anomalies and at the seismoactive regions.



УДК 546.185.7

Член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний,
Р. С. Бойко, Р. В. Лаврик, О. М. Заславський

Кристалічна будова подвійного дифосфату $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Вперше синтезовано новий подвійний фосфат $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ та проведено його повний рентгеноструктурний аналіз. Встановлено, що кристалічна структура подвійного дифосфату належить до триклінної сингонії, пр. гр. \bar{P} , параметри елементарної ґратки: $a = 0,5359(3)$, $b = 0,6563(0)$, $c = 1,6299(3)$ нм, $\alpha = 81,28^\circ$, $\beta = 82,69^\circ$, $\gamma = 72,43^\circ$, $V = 0,53823$ нм³, $Z = 4$, $\rho_{\text{вир}} = 3,447$ г/см³.

Одним з найважливіших завдань хімії є пошук нових сполук з корисними експлуатаційними властивостями. До таких сполук належать подвійні фосфати, що проявляють цінні оптичні та електрофізичні властивості. Одним з найперспективніших методів синтезу монокристалів таких сполук є синтез із розчинів-розплавів, який дає змогу отримувати речовини високої чистоти та значного розміру [1–5]. При застосуванні цього методу як середовища для синтезу складних сполук використовуються розплавлені фосфатні системи лужних та полівалентних металів. Дослідженню взаємодії та кристалоутворенню в таких системах присвячена низка наукових робіт [3–8]. У публікації [8] було досліджено систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{NaF}$ та зафіксовано утворення нової сполуки складу $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Мета даної роботи — синтез та дослідження кристалічної будови нового подвійного дифосфату $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Для синтезу його монокристалічних зразків використовували метод спонтанної кристалізації з розчину-розплаву системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{NaF}$. Вихідну суміш готували, використовуючи реактиви NaPO_3 , NaF , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ кваліфікації “ч. д. а.” та Mn_2O_3 кваліфікації “х. ч.”. Спочатку змішували розраховані кількості метафосфату натрію й дигідрофосфату амонію та ретельно перетирали їх в агатовій ступці з подальшим зневодненням і сплавленням при температурі 900°C у платиновому тиглі. Молярне співвідношення $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ у вихідній шихті становило 0,63. Після витримування розплаву впродовж однієї години при вказаній температурі в тигель вносили наважки фториду натрію та оксиду мангану (III), масова концентрація яких у кінцевому розчині-розплаві дорівнювала 10% для NaF та 30% для Mn_2O_3 .

© М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний, Р. С. Бойко, Р. В. Лаврик, О. М. Заславський, 2013

Після отримання кристалічної фази при повільному охолодженні системи кристали відмивали від залишків розплаву розведеними розчинами мінеральних кислот, промивали дистильованою водою та сушили при кімнатній температурі. В результаті синтезу були отримані кристали пластинчастої форми світло-коричневого кольору розміром $0,2 \times 0,5 \times 0,3$ мм.

Дослідження їх структури проводили рентгеноструктурним методом на чотирикільовому дифрактометрі “Enraf-Nonius CAD 4” (Mo, K_{α} -випромінювання, графітовий монохроматор).

В результаті експерименту отримано 2019 рефлексів в інтервалі кутів $2,54^{\circ} \leq \theta \leq 55,05^{\circ}$, проіндексованих в межах $(-6 \leq h \leq 0, -7 \leq k \leq 7, -19 \leq l \leq 19)$, з яких для розрахунків використано 1819 незалежних з $I > 2\delta(I)$.

У масив даних введено поправку на фактор Лоренца та приведено експериментальну корекцію на поглинання. Параметри кристалічної ґратки уточнені повноматричним методом найменших квадратів по 20 рефлексах у діапазоні кутів $14^{\circ} \leq \theta \leq 24^{\circ}$. Розрахунок структури виконано в анізотропному наближенні теплових параметрів для всіх атомів. Остаточне значення фактора розбіжності становить $R_w = 0,0693$. Позиційні параметри атомів зі стандартними відхиленнями демонструє табл. 1.

Кристали $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ належать до триклінної сингонії, пр. гр. \bar{P} , параметри кристалічної ґратки дорівнюють: $a = 0,5359(3)$, $b = 0,6563(0)$, $c = 1,6299(3)$ нм, $\alpha = 81,28^{\circ}$, $\beta = 82,69^{\circ}$, $\gamma = 72,43^{\circ}$, $V = 0,53823$ нм³, $Z = 4$, $\rho_{\text{вир}} = 3,447$ г/см³.

Загальну проекцію структури $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ на площину yz ілюструє рис. 1. Структура складається з нескінченних ланцюжків з деформованих октаєдрів $[\text{MnO}_6]$, які проходять вздовж напрямку ob . Дифосфатні групи з тетраєдрів $[\text{PO}_4]$ розділяють ланцюжки $[\text{MnO}_6]$,

Таблиця 1. Координати атомів ($\cdot 10^4$) та еквівалентні теплові поправки (нм² $\cdot 10^5$) для структури $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

| Атом | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|-------|----------|----------|---------|-----------------|
| Mn(1) | 5306(1) | 6283(1) | 3077(1) | 10(1) |
| Mn(2) | 2534(1) | 10320(1) | 1639(1) | 10(1) |
| Mn(3) | 6718(1) | 12904(1) | 775(1) | 13(1) |
| Na(1) | 5850(3) | 2514(3) | 4821(1) | 25(1) |
| Na(2) | 1115(3) | 12832(3) | 3626(1) | 23(1) |
| P(1) | 11335(2) | 5632(1) | 1783(1) | 8(1) |
| P(2) | 7854(2) | 7836(1) | 391(1) | 7(1) |
| P(3) | 9316(2) | 7500(1) | 4209(1) | 9(1) |
| P(4) | 6848(2) | 10925(1) | 2858(1) | 8(1) |
| O(1) | 13194(5) | 3462(4) | 1592(2) | 10(1) |
| O(2) | 12864(5) | 7016(4) | 2043(2) | 12(1) |
| O(3) | 9070(5) | 5410(4) | 2383(2) | 17(1) |
| O(4) | 10375(5) | 6813(4) | 907(2) | 16(1) |
| O(5) | 6411(5) | 6178(4) | 375(2) | 14(1) |
| O(6) | 9180(5) | 8428(4) | -457(2) | 11(1) |
| O(7) | 6146(5) | 9772(4) | 803(2) | 10(1) |
| O(8) | 8240(5) | 8583(4) | 4987(2) | 18(1) |
| O(9) | 12243(5) | 6408(4) | 4145(2) | 15(1) |
| O(10) | 7725(5) | 6053(4) | 4063(2) | 15(1) |
| O(11) | 9061(5) | 9403(4) | 3432(2) | 14(1) |
| O(12) | 5623(5) | 12879(4) | 3322(2) | 14(1) |
| O(13) | 8401(5) | 11358(4) | 2041(2) | 10(1) |
| O(14) | 4809(5) | 9760(4) | 2796(2) | 12(1) |

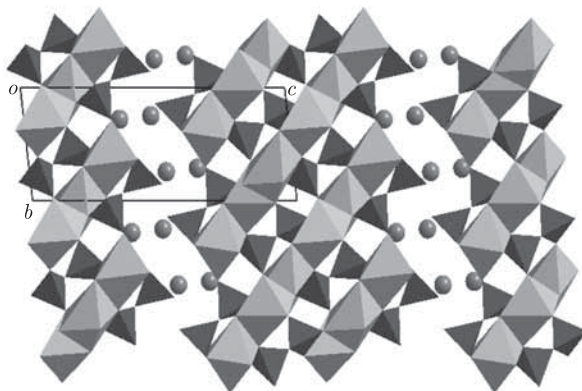


Рис. 1. Проекція структури $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ на площину yz

які також орієнтовані вздовж напрямку ob . Попарно з'єднані пентагональні біпіраміди натрію розділяють “блоки” з поліедрів мангану та фосфору, заповнюючи канали вздовж ou .

Структура $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ містить три кристалографічно нееквівалентні октаедри мангану, які мають дещо деформовану форму. Довжина зв'язків між атомами мангану та кисню в поліедрах $[\text{MnO}_6]$ лежить в таких межах: $\text{Mn}(1)\text{—O}$ від 0,2144 до 0,2229 нм, $\text{Mn}(2)\text{—O}$ від 0,2129 до 0,2229 нм та $\text{Mn}(3)\text{—O}$ від 0,2111 до 0,2321 нм (табл. 2).

Октаедри $\text{Mn}(1)$ й $\text{Mn}(2)$ з'єднуються ребрами $\text{O}(2)\text{—O}(14)$, поліедри $\text{Mn}(2)$ й $\text{Mn}(3)$ об'єднуються спільними ребрами $\text{O}(6)\text{—O}(13)$ (рис. 2). При цьому спостерігається значний “зсув” поліедра $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ на $\text{Mn}(3)\text{O}_6$, який відображається на відстанях між атомами 3d-металу — $\text{Mn}(1)\text{—Mn}(2) \sim 0,34$ нм, а $\text{Mn}(2)\text{—Mn}(3) \sim 0,326$ нм. За рахунок такого зсуву відбувається “загин” ланки з трьох октаедрів, повторювання якої в структурі призводить до утворення нескінченних ланцюжків вздовж напрямку ob . Різний ступінь деформованості поліедрів мангану підкреслюють кути, що утворені аксіальними атомами кисню та центральним атомом октаедра: $\angle\text{O}(2)\text{—Mn}(1)\text{—O}(9) 159,53^\circ$, $\angle\text{O}(6)\text{—Mn}(2)\text{—O}(14) 164,64^\circ$ і $\angle\text{O}(5)\text{—Mn}(3)\text{—O}(13) 119,10^\circ$.

До складу структури $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ входять дві кристалографічно різні дифосфатні групи $[\text{P}_2\text{O}_7]$, які складаються з фосфорокисневих тетраедрів $[\text{PO}_4]$, безпосередньо з'єднаних загальними вершинними атомами $\text{O}(4)$ й $\text{O}(11)$. Кути при місткових атомах кисню в групах $[\text{P}_2\text{O}_7]$ різнорозгорнуті та становлять: $\text{P}(1)\text{—O}(4)\text{—P}(2) 144,07^\circ$ і $\text{P}(3)\text{—O}(11)\text{—P}(4) 138,33^\circ$ (див. рис. 2). При цьому середня довжина зв'язку P—O у першому містку дорівнює 0,1592 нм, а в другому — 0,1613 нм. Очевидно, що збільшення довжини зв'язків P—O у фрагменті $\text{P}(3)\text{—O}(11)\text{—P}(4)$ обумовлене участю атомів $\text{O}(8)$ й $\text{O}(12)$ у координації до атомів $\text{Na}(1)$ й $\text{Na}(2)$ відповідно.

Між структурними блоками з поліедрів $[\text{MnO}_6]$ й $[\text{PO}_4]$ уздовж осі ou проходять канали, які заповнені поліедрами натрію (див. рис. 1). Катіони натрію знаходяться поблизу площини $z = 1/2$ і утворюють викривлені пентагональні біпіраміди, у вершинах яких знаходяться атоми кисню. Попарно з'єднані біпіраміди $[\text{NaO}_7]$ заповнюють канали в структурі $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ вздовж напрямку ob (рис. 3).

Цікаво відзначити, що в координації до атомів лужного металу бере участь лише один атом кисню з октаедра $\text{Mn}(1)\text{O}_6$. Поліедр $\text{Na}(1)\text{O}_7$ досить викривлений — кут між аксіальними атомами кисню $\angle\text{O}(9)\text{—Na}(1)\text{—O}(8)$ дорівнює $156,96^\circ$. При цьому довжина зв'язків між атомами $\text{Na}(1)\text{—O}(9)$ і $\text{Na}(1)\text{—O}(8)$ дещо відрізняється та становить 0,2862 й 0,2470 нм

відповідно. Екваторіальні атоми кисню утворюють викривлений п'ятикутник. Довжина зв'язків Na(1)–O у пентагональній біпіраміді [NaO₇] лежить в межах від 0,2370 до 0,2862 нм.

Поліедр Na(2)O₇ є менш деформованим — довжина зв'язків у фрагменті O(11)–Na(2)–O(9) (кут дорівнює 166,43°) є однаковою і становить 0,2859 нм. Пента-

Таблиця 2. Довжини зв'язків між атомами в структурі Na₂Mn₃(P₂O₇)₂

| Позиція атомів | Відстань, нм | Позиція атомів | Відстань, нм |
|----------------|--------------|----------------|--------------|
| Mn(1)–O(3) | 0,2144(3) | Mn(2)–O(1)#6 | 0,2184(2) |
| Mn(1)–O(2)#2 | 0,2172(2) | Mn(3)–O(5)#7 | 0,2111(3) |
| Mn(1)–Na(2)#3 | 0,3386(0) | Mn(3)–O(7) | 0,2161(2) |
| Mn(1)–Na(2)#1 | 0,3594(9) | Na(1)–O(12)#1 | 0,2434(3) |
| Mn(2)–O(6)#5 | 0,2178(3) | Na(1)–O(10)#4 | 0,2531(3) |
| Mn(2)–O(14) | 0,2299(2) | Na(1)–P(3)#4 | 0,3009(8) |
| Mn(3)–O(1)#6 | 0,2137(2) | Na(1)–Na(2)#3 | 0,3261(2) |
| Na(1)–O(9)#9 | 0,2370(3) | Na(2)–O(12) | 0,2412(3) |
| Na(1)–O(8)#1 | 0,2500(3) | Na(2)–O(14) | 0,2748(3) |
| Na(1)–O(9)#2 | 0,2862(3) | Na(2)–P(4) | 0,3122(5) |
| Na(1)–Na(1)#4 | 0,3235(3) | Na(2)–P(1)#6 | 0,3283(9) |
| Na(2)–O(8)#10 | 0,2336(3) | P(1)–O(1) | 0,1523(2) |
| Na(2)–O(3)#6 | 0,2565(3) | P(1)–Na(2)#3 | 0,3283(9) |
| Na(2)–O(9)#6 | 0,2859(3) | P(2)–O(6) | 0,1524(3) |
| Na(2)–Na(1)#6 | 0,3261(2) | P(3)–O(9) | 0,1513(3) |
| P(1)–O(3) | 0,1487(3) | P(3)–Na(1)#4 | 0,3009(8) |
| P(1)–O(4) | 0,1586(3) | P(4)–O(13) | 0,1514(2) |
| P(2)–O(5) | 0,1518(3) | P(4)–O(11) | 0,1601(3) |
| P(3)–O(8) | 0,1511(3) | O(1)–Mn(3)#3 | 0,2137(2) |
| P(3)–O(11) | 0,1626(3) | O(2)–Mn(1)#11 | 0,2172(2) |
| P(3)–Na(1)#9 | 0,3198(3) | O(6)–Mn(3)#8 | 0,2134(2) |
| P(4)–O(14) | 0,1531(2) | O(8)–Na(1)#4 | 0,2476(3) |
| P(4)–Na(1)#7 | 0,3443(2) | O(9)–Na(1)#9 | 0,2370(3) |
| O(2)–Mn(2)#11 | 0,2129(2) | O(10)–Na(2)#3 | 0,2467(3) |
| O(5)–Mn(3)#1 | 0,2111(3) | O(12)–Mn(1)#7 | 0,2168(2) |
| O(8)–Na(2)#10 | 0,2336(3) | Mn(1)–O(12)#1 | 0,2168(3) |
| O(9)–Mn(1)#11 | 0,2229(3) | Mn(1)–O(9)#2 | 0,2229(3) |
| O(9)–Na(1)#11 | 0,2862(3) | Mn(1)–Na(1)#4 | 0,3567(3) |
| O(11)–Na(2)#11 | 0,2859(3) | Mn(2)–O(13)#2 | 0,2158(2) |
| O(13)–Mn(2)#11 | 0,2158(2) | Mn(2)–O(7) | 0,2189(2) |
| Mn(1)–O(10) | 0,2151(3) | Mn(3)–O(6)#8 | 0,2134(2) |
| Mn(1)–O(14) | 0,2199(2) | Mn(3)–O(13) | 0,2321(2) |
| Mn(1)–Na(1) | 0,3454(8) | Na(1)–O(8)#4 | 0,2476(3) |
| Mn(2)–O(2)#2 | 0,2129(2) | Na(1)–O(10) | 0,2856(3) |
| Na(1)–P(3)#9 | 0,3198(3) | P(3)–Na(2)#3 | 0,3176(0) |
| Na(1)–Na(2)#1 | 0,3330(2) | P(4)–O(12) | 0,1519(2) |
| Na(2)–O(10)#6 | 0,2467(3) | P(4)–Na(2)#11 | 0,3360(9) |
| Na(2)–O(11)#2 | 0,2859(3) | O(1)–Mn(2)#3 | 0,2184(2) |
| Na(2)–P(3)#6 | 0,3176(0) | O(3)–Na(2)#3 | 0,2565(3) |
| Na(2)–Na(1)#7 | 0,3330(2) | O(6)–Mn(2)#5 | 0,2178(3) |
| P(1)–O(2) | 0,1526(2) | O(8)–Na(1)#7 | 0,2500(3) |
| P(2)–O(7) | 0,1518(2) | O(9)–Na(2)#3 | 0,2859(3) |
| P(2)–O(4) | 0,1598(3) | O(10)–Na(1)#4 | 0,2531(3) |
| P(3)–O(10) | 0,1515(3) | O(12)–Na(1)#7 | 0,2434(3) |

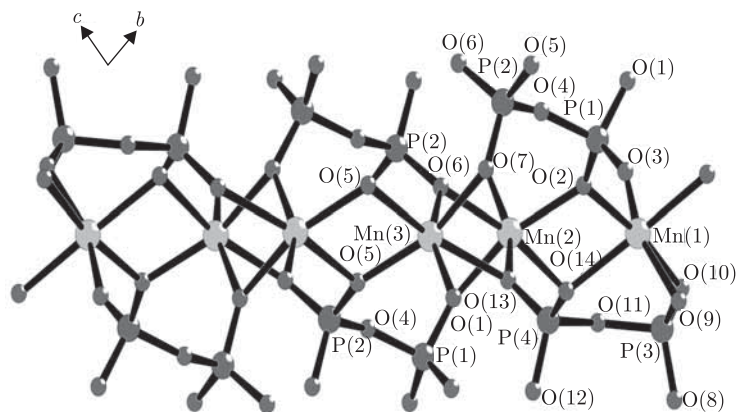


Рис. 2. Координаційне оточення атомів мангану в структурі $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

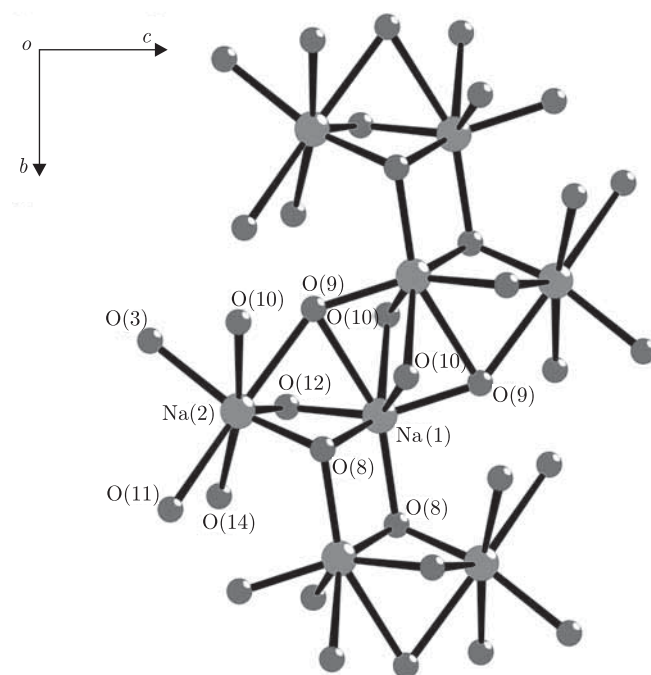


Рис. 3. Оточення атомів натрію в структурі $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

гональні біпіраміди $\text{Na}(1)\text{O}_7$ й $\text{Na}(2)\text{O}_7$ об'єднуються за рахунок спільної грані, утвореної атомами $\text{O}(9)\text{--O}(12)\text{--O}(8)$. Таке з'єднання надає додаткової міцності структурі подвійного фосфату $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Таким чином, в результаті проведеного дослідження було встановлено кристалічну структуру синтезованого подвійного дифосфату натрію мангану $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ та розраховано його кристалографічні характеристики.

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – Київ: Наук. думка, 1998. – 297 с.
2. Дельмарский Ю. К. Химия ионных расплавов. – Киев: Наук. думка, 1980. – 327 с.
3. Слободяник Н. С. Направленный синтез двойных фосфатов из расплавленных солей: Дис. ... д-ра хим. наук. – Киев, 1988. – 335 с.

4. *Нагорний П. Г.* Синтез, будова, властивості фосфатів та фторфосфатів лужних та 3d-металів: Дис. ... д-ра хім. наук. – Київ, 1998. – 290 с.
5. *Гузеева Л. С., Тананаев И. В.* Синтез конденсированных фосфатов цезия-марганца в расплавах полифосфорных кислот // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – **24**, № 4. – С. 651–654.
6. *Нагорний П. Г., Слободяник М. С., Лаврик Р. В., Любченко А. О.* Розчинність оксидів Mn_2O_3 , NiO и CoO у системах $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ та $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$ // Доп. НАН України. – 2009. – № 2. – С. 135–143.
7. *Чудинова Н. Н., Мурашова Е. В., Захарова Б. С.* Новые конденсированные фосфаты марганца и некоторых других металлов // Журн. неорган. химии. – 1998. – **43**, № 6. – С. 885–889.
8. *Слободяник М. С., Нагорний П. Г., Лаврик Р. В.* Синтез подвійних фосфатів мангану в розплавах систем $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-(MF)$, де $M - Li, Na, K$ // Доп. НАН України. – 2003. – № 4. – С. 138–143.

Київський національний університет
і.м. Тараса Шевченка
Національний університет біоресурсів
і природокористування України, Київ

Надійшло до редакції 20.03.2013

Член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, П. Г. Нагорний,
Р. С. Бойко, Р. В. Лаврик, А. М. Заславский**

Кристаллическая структура двойного дифосфата $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$

Впервые синтезирован новый двойной фосфат $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$ и проведен полный рентгеноструктурный анализ. Установлено, что кристаллическая структура двойного дифосфата принадлежит к триклинной сингонии, пр. гр. \bar{P} , параметры элементарной решетки: $a = 0,5359(3)$, $b = 0,6563(0)$, $c = 1,6299(3)$ нм, $\alpha = 81,28^\circ$, $\beta = 82,69^\circ$, $\gamma = 72,43^\circ$, $V = 0,53823$ нм³, $Z = 4$, $\rho_{расч} = 3,447$ г/см³.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanyk, P. G. Nagorny, R. S. Boiko, R. V. Lavryk, O. M. Zaslavskyi**

Crystal structure of double diphosphate $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$

The RSA of double phosphate $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$ obtained for the first time is realized. The compound belongs to the triclinic crystal system with space group \bar{P} . The following parameters of a cell are determined: $a = 0.5359(3)$, $b = 0.6563(0)$, $c = 1.6299(3)$ nm, $\alpha = 81.28^\circ$, $\beta = 82.69^\circ$, $\gamma = 72.43^\circ$, $V = 0.53823$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{calc} = 3.447$ g/cm³.

Д. А. Ткаленко, В. О. Лавренко, Ю. П. Вишневська

Поляризаційний опір при формуванні захисних фазових шарів за участю органічних лігандів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. М. Григор'євим)

Встановлено основні кінетичні закономірності процесу формування захисних металорганічних плівок у кислих середовищах у присутності комплексотвірних інгібіторів корозії. Запропоновано еквівалентну схему межі розподілу метал/електроліт, яка враховує поляризаційний опір дифузії фазового шару та дозволяє визначати динаміку росту поляризаційного опору в часі при формуванні захисних шарів у присутності вказаних інгібіторів. На основі закону росту фазових плівок на поверхні металів було аналітично отримано співвідношення, що характеризує залежність коефіцієнта гальмування від концентрації інгібітора та враховує властивості захисної плівки і час її формування. Показано, що збільшується товщина та змінюються властивості захисної плівки в часі за параболічним законом, які підпорядковуються законам дифузійної кінетики.

Розв'язання актуальних задач у галузі протикорозійного захисту конструкційних матеріалів і ресурсозбереження потребує розробки нових та удосконалення існуючих методів захисту металів від корозійного руйнування. Розширення сфери застосування інгібіторного захисту ускладнюється наявністю істотних обмежень, що впливають з домінуючих уявлень про механізм гальмування корозійних процесів, які передбачають утворення повністю або частково заповненого мономолекулярного шару внаслідок адсорбції молекул органічного інгібітора на поверхні захисного металу [1, 2].

У попередніх роботах експериментально було доведено, що в присутності досліджених моноаміномонокарбонічних амінокислот, похідних гуанідину та ряду інших лігандів, на поверхні металу відбувається формування фазових шарів малорозчинних комплексних сполук інгібітора з катіонами кородуючого металу [3–5]. Встановлено, що після формування в кислотних розчинах такі шари впродовж тривалого часу зберігають захисні властивості в агресивних середовищах без інгібіторів та в повітряній атмосфері, а процес їх осадження може бути використаний для модифікування поверхні металу з метою підвищення корозійної стійкості та нанесення покриттів різного функціонального призначення. Однак розробка нових способів захисту металів від корозійного руйнування, що базуються на цілеспрямованому формуванні фазових металорганічних шарів, вимагає створення наукових засад методів контролю осадження і опосередкованої неруйнівної оцінки їх функціональних властивостей.

Методика проведення експерименту. Раніше нами був виявлений взаємозв'язок між часом формування захисної плівки, її морфологією та здатністю знижувати швидкість корозійного руйнування, а також встановлено, що при збільшенні часу експозиції зразків у заінгібованих розчинах значення ступеня захисту зростає [3, 4]. Тобто процес формування фазової плівки супроводжувався збільшенням її товщини та опірності. Однак застосування непрямих методів не дозволяє отримати миттєві значення швидкості корозії, що необхідні для аналізу динаміки формування вказаних шарів.

Кінетику росту захисних шарів досліджували з використанням методу поляризаційного опору та математичного моделювання із залученням законів та основних кількісних співвід-

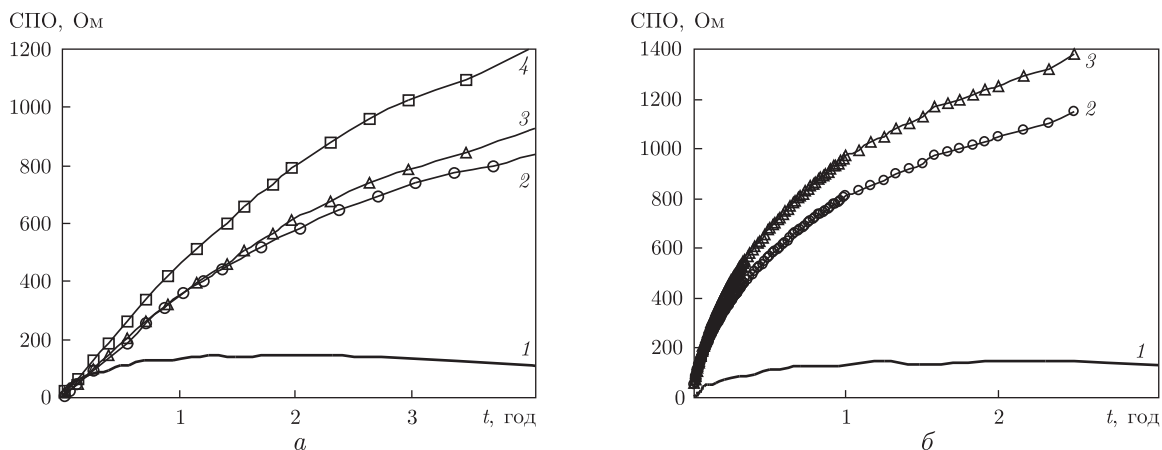


Рис. 1. Залежність поляризаційного опору сталевго електрода від тривалості контакту:
 а: 1 – 0,5 моль/л H_2SO_4 , 2 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л метіоніну, 3 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л цистеїну, 4 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л АЦЦ;
 б: 1 – 0,5 моль/л H_2SO_4 , 2 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л ПГМГ, 3 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л ПГМБ

ношень, характеризуючих зростання фазових плівок на поверхні металів [5–7]. Формування металорганічних шарів здійснювалось *in situ* на поверхні зразків сталі марок 08 кп та Ст. 20 у 0,5 моль/л розчинах H_2SO_4 з додаванням органічних лігандів: цистеїну (Ц), ацетилцистеїну (АЦЦ), метіоніну, полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та полігексаметиленбігуанідину (ПГМБ).

Поляризаційний опір (ПО) визначали за допомогою приладу Р5126, який вимірює та автоматично компенсує активний омичний опір електроліту та пасивувальних плівок, які можуть утворюватись на поверхні, що дозволяє виділити в чистому вигляді ПО корозійної системи [8]. Як параметр, що безпосередньо пов'язаний з товщиною плівки, використовували значення сумарного поляризаційного опору (СПО).

Результати та їх обговорення. Аналіз динаміки росту ПО в присутності амінокислот та похідних гуанідину (рис. 1) свідчить про значне підвищення величини ПО протягом усього часу експозиції зразків у заінгібованих розчинах, яке не можна пояснити явищами фізичної (електростатичної) адсорбції або хемосорбції, що зумовлено швидкістю проходження таких процесів.

У попередніх роботах було запропоновано тлумачення механізму інгібування в даних системах, це передбачає формування захисної фазової плівки з продуктів взаємодії інгібітора з катіонами кородуючого металу, яка може відігравати роль дифузійного бар'єру [3–5]. У випадку, коли плівка формується з неелектропровідного матеріалу, її опір визначається іонною провідністю електроліту в порах плівки. Отже, вимірювана приладом величина включає не лише опір переходу R_p , а й опір дифузії R_d , який за даних умов буде визначатися дифузійним опором плівки. Тому вимірювану величину в подальшому будемо називати СПО і позначатимемо як $R_p + R_d$, а приріст цієї величини в часі будемо відносити в основному за рахунок зміни параметрів та властивостей сформованих плівок.

При збільшенні товщини плівки зростає її опір і при цьому збільшується СПО $R_p + R_d$ електрохімічної системи в цілому. Таким чином, за умови $R_p + R_d \gg R_p$ характер зміни $R_p + R_d$ у часі в першому наближенні відображає кінетику росту захисної плівки. Отже, аналіз характеру зміни в часі $R_p + R_d$ дозволяє зробити ряд висновків як щодо

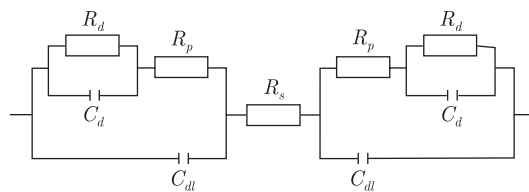


Рис. 2. Еквівалентна схема електрохімічної системи за участю в електроліті комплексотвірних інгібіторів та утворення фазових захисних шарів

властивостей плівки (її щільності, проникності), так і про природу лімітуючої стадії, що визначає швидкість її росту.

З урахуванням вищевказаного в даному повідомленні нами запропоновано еквівалентну схему електрохімічної системи, що дозволяє визначити динаміку росту поляризаційного опору в часі при формуванні фазових металорганічних шарів за участю органічних лігандів (рис. 2).

При формуванні на поверхні металу досить щільної плівки характер наростання її товщини описується параболічним законом росту [6, 7], який можна представити таким виразом:

$$h^2 = kt = (2DC)t, \quad (1)$$

де D і C — коефіцієнт дифузії і концентрація частинок, які беруть участь у процесі росту плівки.

У першому наближенні можна припустити, що величина $R_p + R_d$ лінійно пов'язана з товщиною плівки. У такому випадку за параболічним законом має змінюватись з часом і ПО $R_p + R_d$. Встановлено, що в розглянутих нами випадках характер зміни $R_p + R_d$ у часі підпорядковується параболічному закону і відповідно описується рівнянням

$$R_p + R_d = (2DC)^{0,5} \rho t^{0,5}, \quad (2)$$

де ρ — ефективний питомий опір шару.

Раніше було зазначено [5], що з підвищенням концентрації інгібітора нахил прямих у координатах СПО — \sqrt{t} збільшується:

$$h = (2DC)^{0,5} t^{0,5}. \quad (3)$$

Це підтверджує правдивість даного рівняння та вказує на наявність уповільненої дифузійної стадії в товщі захисного шару.

Порівняльний аналіз експериментальних даних, що відображають динаміку формування захисних шарів в присутності похідних гуанідину [5] та амінокислот, дає змогу виділити основні кінетичні закономірності, що характерні для даних лігандів. Нахил кривих в координатах \lg СПО — $\lg t$ (рис. 3) дозволяє уточнити показник степеня в останньому рівнянні. Як видно з рисунка, експериментальні дані для похідних гуанідину в білогарифмічних координатах відображаються прямими лініями з нахилом $n = 0,51$. Такі нахили близькі до показника степеня, що відповідає дифузійному режиму росту плівки ($n = 0,5$).

У той самий час, для цистеїну та ацетилцистеїну (див. криві 1, 2 на рис. 3) характерна зміна нахилу від $n = 0,65$ до $n = 0,5$ при досягненні значення $\lg t = 0,35$, що можна

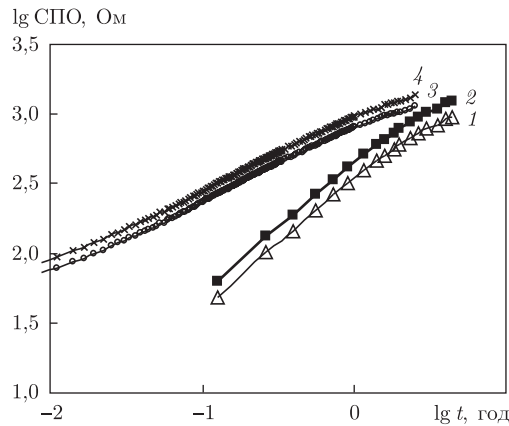


Рис. 3. Залежність поляризаційного опору сталевого електрода від тривалості контакту з 0,5 моль/л розчином H_2SO_4 , що містить 5 г/л інгібітора, в подвійних логарифмічних координатах: 1 – Ц; 2 – АЦЦ, 3 – ПГМГ, 4 – ПГМВ

пояснити ущільненням захисної плівки. Тобто на початковому етапі формування фазового шару відбувається утворення поруватої плівки, подальше збільшення товщини якої супроводжується зниженням швидкості виділення водню та ущільненням захисної плівки за рахунок утворення та осадження комплексних сполук безпосередньо в її порах. Після ущільнення фазового шару нахил кривих досягає значення $n = 0,5$. Таким чином, отримані експериментально нахили узгоджуються з розрахунковими значеннями та відповідають рівнянню для чисто дифузійного режиму росту плівки [6, 7]:

$$\lg h = \lg k + 0,5 \lg t = 0,5 \lg(2DC) + 0,5 \lg t. \quad (4)$$

Порівняльний аналіз результатів досліджень динаміки росту захисних шарів у присутності ПГМГ й Ц та їх морфології методами SEM і AFM [4] дозволяє зробити висновок, що нахил експериментальних кривих у координатах $\lg \text{СПО} - \lg t$ наближається до $n = 0,5$ у випадку формування щільних фазових шарів. Значення похідної як відношення приросту СПО до часу в білогарифмічних координатах дає змогу визначити момент переходу від початкового етапу формування до усталеного режиму росту плівки з дифузійним контролем. Слід зазначити, що після досягнення деякої граничної товщини плівки її подальше зростання буде обмеженим в результаті встановлення динамічної рівноваги між процесами формування та часткового розчинення захисного шару в агресивному середовищі.

Для обґрунтування отриманих співвідношень було також проведено дослідження впливу концентрації лігандів на характер зміни СПО. Встановлено, що зі збільшенням концентрації метіоніну в інтервалі від 0,5 до 5 г/л спостерігається зростання ПО, нахил прямих в координатах $\lg \text{СПО} - \lg t$ практично не змінюється. Аналіз рівняння (4) показує, що при формуванні плівки в режимі з чисто дифузійним контролем з підвищенням концентрації графік функції в координатах $\lg \text{СПО} - \lg t$ зміщується паралельно, відтинаючи на осі ординат величину $\lg(2DC)^{0,5}$, що відповідає новій концентрації.

Як було раніше показано [5], при підвищенні концентрації похідних гуанідину нахил прямих в координатах $\lg \text{СПО} - \lg t$ також зберігається, отже, у досліджених системах підвищення концентрації лігандів не приводить до зміни механізму росту захисної плівки.

Одним з найважливіших показників корозійного процесу є коефіцієнт гальмування γ , що виражається відношенням ν_0/ν_i , де ν_0 і ν_i – швидкість корозії у розчинах без інгібіто-

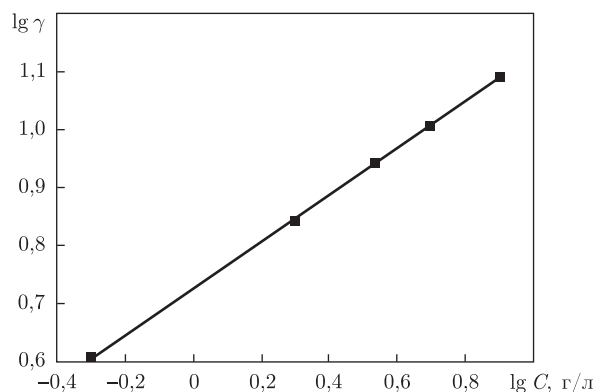


Рис. 4. Залежність логарифма коефіцієнта гальмування від логарифма концентрації метіоніну в 0,5 моль/л H_2SO_4

ра і з інгібітором відповідно. Оскільки ПО є величиною, оберненою до швидкості корозії, коефіцієнт гальмування можна представити виразом

$$\gamma = \frac{\nu_0}{\nu_i} = \frac{R_i}{R_0}. \quad (5)$$

З рівняння (5) випливає, що

$$R_i = \gamma R_0. \quad (6)$$

Якщо підставити даний вираз для R_i у базове рівняння (2), то отримаємо

$$\gamma R_0 = (2DC)^{0,5} \rho t^{0,5}$$

або

$$\gamma = \frac{(2DC)^{0,5} \rho t^{0,5}}{R_0}. \quad (7)$$

Рівняння (7) після логарифмування матиме такий вигляд:

$$\lg \gamma = -\lg R_0 + 0,5 \lg(2Dt) + \lg \rho + 0,5 \lg C, \quad (8)$$

яке для одного й того самого часу експозиції електрода у розчині ($t = \text{const}$) можна представити так:

$$\lg \gamma = \text{const} + 0,5 \lg C. \quad (9)$$

Відповідно до рівняння (9), графік залежності коефіцієнта гальмування від концентрації інгібітора в координатах $\lg \gamma - \lg C$ відображається прямою. Аналіз залежності був проведений, згідно з даними гравіметричних досліджень для концентрацій метіоніну, г/л: 0,5; 2; 3,5; 5; 8 та часу експозиції 168 год.

Як видно з рис. 4, у даних координатах графік демонструє пряму з нахилом 0,42. Деяке відхилення отриманого нахилу від теоретичного значення 0,5 можна пояснити частковим розчиненням захисної плівки в агресивному середовищі, що пов'язано з відносно

високою розчинністю утворених комплексних сполук у порівнянні з іншими дослідженими лігандами.

Отже, рівняння (9), що відоме з літератури як емпіричне, було аналітично отримано на основі закону росту фазових плівок на поверхні металів, а значення константи в умовах формування фазових металорганічних шарів відповідає виразу $-\lg R_0 + 0,5 \lg(2Dt) + \lg \rho$.

Таким чином, нами встановлені основні кінетичні закономірності процесу формування захисних металорганічних плівок у кислих середовищах в присутності комплексотвірних інгібіторів корозії. Представлена еквівалентна схема межі розподілу метал/електроліт дозволяє враховувати поляризаційний опір дифузії фазового шару та аналізувати динаміку росту поляризаційного опору в часі при формуванні захисних шарів за участю органічних лігандів. Запропоновано метод опосередкованої оцінки фізичних властивостей таких шарів. На основі закону росту фазових плівок на поверхні металів було аналітично отримано співвідношення, що характеризує залежність коефіцієнта гальмування від концентрації інгібітора з урахуванням властивості захисної плівки та часу її формування.

Виявлені закономірності та отримані співвідношення дають змогу використовувати метод ПО для дослідження динаміки формування і контролю осадження фазових металорганічних шарів та опосередкованої неруйнівної оцінки їх функціональних властивостей.

1. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Ленинград: Химия, 1986. – 142 с.
2. Антропов Л. И., Погребова И. С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влияние на коррозию металлов в кислых средах // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита металлов. – Москва: ВИНТИ, 1973. – Т. 2. – С. 27–112.
3. Tkalenko D. A., Venkatesvaran G., Vishnevskaya Yu. P. et al. Inhibitory effect of cysteine in acid media // Protection Metals and Phys. Chem. Surfaces. – 2010. – 46, No 5. – P. 609–614.
4. Ткаленко Д. А., Вишневська Ю. П., Цибульська Л. С. та ін. Комплексоутворюючі інгібітори корозії металів у кислих середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів: Пробл. корозії та протикорозійн. захисту матеріалів. – 2010. – Спец. вип., № 8. – С. 475–480.
5. Ткаленко Д. А., Вишневська Ю. П. Кінетика формування захисних шарів у присутності інгібіторів корозії металів // Доп. НАН України. – 2011. – № 9. – С. 121–125.
6. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. – Москва: Металлургия, 1968. – 406 с.
7. Рибков В. І. Твердофазна хімічна кінетика і реакційна дифузія. – Київ: Ін-т пробл. матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, 2002. – 314 с.
8. Герасименко Ю. С., Белоусова Н. А. Способ определения скорости коррозии в условиях диффузионного контроля и пассивации. – Заяв. № 94076425 от 28.07.94. МКИ: G01N 27/26/Пром. власність // Офіц. бюл. – 1996. – № 1. – С. 292.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Надійшло до редакції 20.05.2013

Д. А. Ткаленко, В. О. Лавренко, Ю. П. Вишневская

Поляризационное сопротивление при формировании фазовых слоев с участием органических лигандов

Установлены основные кинетические закономерности процесса формирования защитных металлоганических пленок в кислых средах в присутствии комплексообразующих ингибиторов коррозии. Предложена эквивалентная схема границы раздела металл/электролит, учитывающая поляризационное сопротивление диффузии фазового слоя и предназначенная для анализа динамики роста поляризационного сопротивления во времени при формировании защитных слоев в присутствии указанных ингибиторов. На основании закона рос-

та фазовых пленок на поверхности металлов было аналитически получено соотношение, характеризующее зависимость коэффициента торможения от концентрации ингибитора с учетом свойств защитной пленки и времени ее формирования. Показано, что толщина увеличивается и защитные свойства пленки изменяются во времени по параболическому закону, которые и подчиняются законам диффузионной кинетики.

D. A. Tkalenko, V. O. Lavrenko, Yu. P. Vyshnevskya

Polarization resistance at the formation of protective phase layers with organic ligands

It is discovered that a decrease in the rate of corrosion in the presence of organic ligands is due to the formation of slightly soluble metallorganic complexes on the metal surface. An equivalent circuit model for the electrochemical system with complexing type inhibitors is proposed. The quantitative correlation between the growth rate of metallorganic layers, their protective properties, exposure time, and concentration of the inhibitor has been obtained for the first time. The phase film thickness increases, and its protective properties vary by the parabolic law in time and obey the laws of diffusion kinetics.

Д. М. Хоменко, Р. О. Дорощук, Р. Д. Лампека

Синтез та дослідження нового тетраядерного комплексу паладію з етиловим естером 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Вивчено синтез та досліджено новий комплекс паладію (II), що містить фрагмент (2-піридил)-1,2,4-триазолу. $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ отримано з $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ (HL — етиловий естер 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти) шляхом нагрівання в розчині ДМФА. Молекулярна та кристалічна структури $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ були доведені методом РСА. Комплекс — тетраядерна частинка, в якій кожен 1,2,4-триазолільний фрагмент виконує роль бідентатного ліганду та містка між металоцентрами, причому в межах однієї тетраядерної частинки триазол координується двома різними способами. Виходячи з даних, отриманих із ЯМР-спектрів $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ можна зробити висновок, що навіть у розчині ДМСО- d_6 тетраядерна структура комплексу зберігається.

Вивчення координаційно-хімічної поведінки комплексів благородних металів, до складу яких входять похідні 1,2,4-триазолу, привертає значну увагу дослідників, що зумовлено, зокрема, їх фотофізичними та фотохімічними властивостями [1–3]. Іншим можливим способом їх застосування є створення каталізаторів різноманітних хімічних реакцій [4]. Наприклад, комплекси паладію використовуються у важливих перетвореннях, таких як реакція Хека та Сузукі [5], а також як люмінесцентні матеріали [6–9].

У даному повідомленні описано синтез та результати досліджень будови тетраядерної комплексної сполуки складу $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$, де HL — етиловий естер 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти.

Об'єкти та методи дослідження. Етиловий естер 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти та комплекс $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ синтезовані нами за раніше описаними методиками [10]. $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ було отримано нагріванням $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ у розчині диметилформаміду.

ЯМР-спектри отриманих сполук були записані на приладі “Mercury 400” фірми “Varian” при кімнатній температурі. Як розчинник використовували ДМСО- d_6 .

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічної структури було отримано на автодифрактометрі “Bruker Apex II CCD”. Усі розрахунки виконували за програмою SHELX [11, 12].

Результати та їх обговорення. В результаті рентгеноструктурного дослідження було встановлено, що сполука $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ має тетраядерну будову. Ліганд у комплексі депротонований за триазольним циклом, за рахунок чого азол виконує функцію містка. При цьому слід відзначити, що металоцентри поєднуються як через N(1), N(2), так і через N(1), N(4) атоми триазолу. Таким чином, L^- координований двома різними способами, а атоми Pd мають два різних види координаційного оточення (рис. 1). Усі структурні одиниці, що складаються з центрального атома і хелатотвірною ліганду, практично плоскі — максимальне відхилення від середньоквадратичних площин не перевищує 0,011 нм. Плоскоквадратні

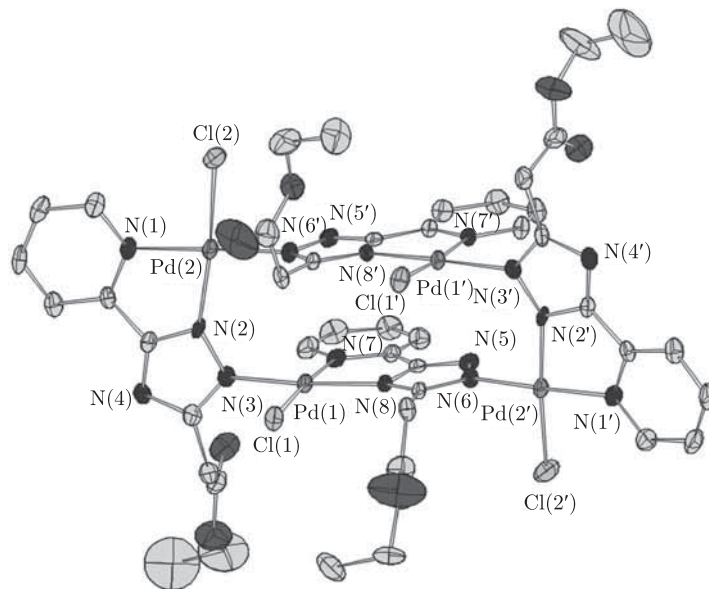


Рис. 1. Молекулярна будова сполуки $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$

угруповання навколо центрів Pd(1) й Pd(1') практично компланарні (двогранний кут між ними становить лише $5,1^\circ$). Двогранний кут між системами, що утворюють координаційне оточення Pd(2) й Pd(2'), дорівнює $34,3^\circ$, двогранні кути між сусідніми моноядерними угрупованнями — $70,3\text{--}75,6^\circ$.

Після детального вивчення кристалічної ґратки $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ приходимо до висновку, що вона містить два типи тетраядерних угруповань, які є дзеркальним відображенням одне одного. Отже, сполука представляє собою рацемічну суміш і $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ є хіральним комплексом, що не містить жодного стереоцентру.

У ^1H ЯМР спектрі сполуки $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ спостерігається чітке подвоєння всіх сигналів. Два дублети при 7,30 і 7,23 м. ч. — це сигнали від *meta*-протона піридилу, що знаходиться біля триазольного циклу. У ПМР-спектрі вихідного комплексу [10] цей дублет спостерігається при 8,18 м. ч., а в некоординованому ліганді — при 8,04 м. ч. Як правило, така зміна в хімічних зсувах обумовлюється введенням в ароматичне кільце електродонорних груп, що підвищують електронну густину в *ortho*- і *para*-положеннях. У даному випадку роль такого замісника виконує депротонований триазольний цикл, який несе негативний заряд.

Сигнал *ortho*-протона піридилу спостерігається у ПМР-спектрі при 9,00 і 8,12 м. ч. Така різниця в хімічних зсувах обумовлена неоднаковим оточенням цього протона в комплексі. А саме, у випадку металоцентрів Pd(2) й Pd(2') у безпосередній близькості до *ortho*-протона піридилу знаходяться практично ті самі атоми, що й у вихідному комплексі, тому і хімічний зсув у цьому випадку практично не змінюється при тетрамеризації (*a* на рис. 2). Сигнал іншої пари атомів водню сильно зміщений в область сильного поля. Це може бути зумовлено тим, що дані α -піридинові протони в комплексі знаходяться над площиною триазольного кільця, а отже, потрапляють в область позитивної магнітної анізотропії (див. *b* на рис. 2). Сигнали інших протонів піридилу зазнають незначного зсуву в сильне поле.

Ще більш складна ситуація спостерігається для метиленових протонів, що знаходяться між триазольним циклом і естерною групою. Їх сигнали мають вигляд, характерний для ді-

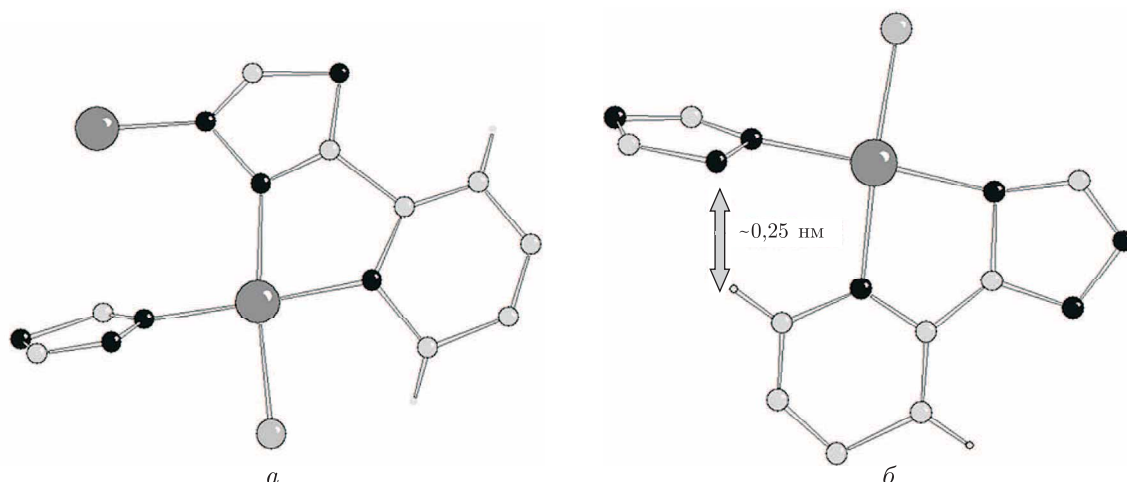


Рис. 2. Зображення координаційного оточення металоцентрів у сполуці $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$: *a* — Pd(2) й Pd(2'); *б* — Pd(1) й Pd(1')

астереотопних протонів, і проявляються у вигляді двох пар дублетів з гемінальною константою спин-спінової взаємодії 17 Гц. Це свідчить про магнітну нееквівалентність метиленових протонів, що є наслідком хіральності комплексу.

Таким чином, нами синтезовано тетраядерний комплекс сполуки $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$. Кристалічну структуру отриманої сполуки доведено методом РСА. Комплекс — тетраядерна частинка, в якій кожен 1,2,4-триазолільний фрагмент виконує роль бідентатного ліганду як містка між металоцентрами. Дані про структуру $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$ в розчині, що отримані із ПМР-спектрів, добре корелюють із даними РСА. Тому можна зробити висновок, що в розчині ДМСО- d_6 сполука $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$, як і в кристалічному стані, існує у вигляді тетраядерних частинок.

1. Klingele M. H., Brooker S. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles and related ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – **241**, No 1./2. – P. 119–132.
2. Haasnoot J. G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands // *Ibid.* – 2000. – **200–202**, No 1. – P. 131–185.
3. Aromi G., Barrios L. A., Roubeau O., Gamez P. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials // *Ibid.* – 2011. – **255**, No 5–6. – P. 485–546.
4. Tsugi J. Palladium reagents and catalysts. Innovations in organic synthesis. – Chichester: Wiley, 1995. – P. 549.
5. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. – Москва: Мир, 2004. – 728 с.
6. Aleksanyan D. V., Kozlov V. A., Nelyubina Y. V. et al. Synthesis, catalytic activity, and photophysical properties of 5,6-membered Pd and Pt SCS-pincer complexes based on thiophosphorylated 3-amino(hydroxy)benzoic acid thioanilides // *Dalton Trans.* – 2011. – **40**, No 7. – P. 1535–1546.
7. Gareth Williams J. A. The coordination chemistry of dipyridylbenzene: N-deficient terpyridine or panacea for brightly luminescent metal complexes? // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – **38**. – P. 1783–1801.
8. Drouet S., Paul-Roth C., Fattori V. et al. Platinum and palladium complexes of fluorenyl porphyrins as red phosphors for light-emitting devices // *New J. Chem.* – 2011. – **35**. – P. 438–444.
9. Wing-Wah Yam V., Zhang L., Tao C.-H. et al. Synthesis and structural characterisation of luminescent di- and tri-nuclear palladium (II) acetylide complexes as building blocks for metallodendrimers // *Dalton Trans.* – 2001. – **30**. – P. 1111–1116.
10. Хоменко Д. Н., Дороцьук 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.

11. *Sheldrick G. M.* SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. – Göttingen: Univ. Göttingen, Germany, 1996.
12. *Carruthers J. R., Watkin D. J.* A weighting scheme for least-squares structure refinement // *Acta Crystallogr. A.* – 1979. – **35**, No 3. – P. 698–699.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 20.05.2013

Д. Н. Хоменко, Р. А. Дорощук, Р. Д. Лампека

Синтез и исследование нового тетраядерного комплекса палладия с этиловым эфиром 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты

Изучен синтез и исследован новый комплекс палладия (II), содержащего фрагмент (2-пиридил)-1,2,4-триазола. $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ был получен из $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ (HL — этиловый эфир 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты) путем нагревания в растворе ДМФА. Молекулярная и кристаллическая структуры $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ доказаны методом РСА. Комплекс представляет собой тетраядерную частицу, в которой каждый 1,2,4-триазольный фрагмент выполняет роль бидентатного лиганда и мостика между металлоцентрами, причем в пределах одной тетраядерной частицы триазол координирован двумя разными способами. Исходя из данных, полученных из ЯМР-спектров $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$, можно сделать вывод, что даже в растворе ДМСО- d_6 тетраядерная структура комплекса сохраняется.

D. M. Khomenko, R. O. Doroschuk, R. D. Lampeka

Synthesis and investigation of a new tetranuclear palladium complex with 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazolyl acetic acid ethyl ester

This article describes the synthesis and the characterization of a novel palladium(II) complex containing (2-pyridyl)-1,2,4-triazolyl ligand. $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ was obtained from the initial complex $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ (HL is 3-(2-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole-5-acetic acid ethyl ester) by refluxing in a DMFA solution. The molecular and crystal structures of $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ have been studied by the single crystal X-ray diffraction. The structure of complex $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ consists of a tetranuclear cluster of palladium atoms, and each 1,2,4-triazole moiety acts as a bidentate ligand bridging two palladium centers in two different ways. By means of NMR-spectroscopy, it is shown that the tetranuclear cluster of $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMF}$ is stable in a $\text{DMSO}-d_6$ solution.

Т. А. Чейпеш, Н. О. Мчедлов-Петросян, Е. С. Загорулько,
Р. В. Родик, член-корреспондент НАН Украины В. И. Кальченко

Влияние наноразмерных агрегатов катионного каликс[6]арена на протолитические равновесия флуоресцеиновых красителей в водном растворе

*Обнаружено увеличение констант ионизации флуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина в присутствии агрегатов водорастворимого калликс[6]арена (СА6), содержащего четвертичные аммониевые группы. Этот факт, а также особенности изменения спектральных свойств красителей, связанных агрегатами, и сдвиг таутомерных равновесий флуоресцеина позволяют судить о сходстве и различии агрегатов СА6 и традиционных мицелл катионных поверхностно-активных веществ. Увеличение ионной силы приводит к уменьшению констант ионизации красителя вследствие экранирования поверхностного заряда агрегатов.*

Каликсарены, наряду с другими макроциклическими соединениями, привлекают внимание исследователей, прежде всего благодаря их способности селективно связывать различные молекулы и ионы [1]. Данные соединения легко модифицируемы и малотоксичны, что открывает широкие возможности использования их для управления биохимическими процессами. С этой точки зрения получение информации о состоянии каликсаренов в водных растворах, а также об особенностях их взаимодействия с различными молекулами и ионами становится первоочередной задачей.

Хорошо известна способность водорастворимых каликсаренов образовывать агрегаты в растворах. Этот процесс является, по-видимому, в значительной мере следствием гидрофобного взаимодействия и часто имеет пороговый характер, что позволяет провести определенную аналогию между агрегацией каликсаренов и мицеллообразованием с участием дифильных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2–5].

Для того чтобы выяснить, насколько далеко простирается данная аналогия, мы исследовали влияние водорастворимых каликсаренов на спектры поглощения и протолитические равновесия ряда красителей. В настоящей работе в качестве представителя этой группы каликсаренов был выбран 5,11,17,23,29,35-гексаакис(*N,N*-диметил-*N*-гидроксиэтил-аммоний)-метилен-37,38,39,40,41,42-гексаметокси-каликс[6]арена гексахлорид (СА6), наиболее вероятная конформация которого в растворах представлена на схеме 1.

Ранее [3] нами было обнаружено, что это соединение в широком диапазоне концентраций в водных растворах образует полидисперсную систему со сравнительно большим размером частиц. Последние представляют собой вторичные агрегаты, для которых, согласно данным электронной микроскопии, не характерна кристаллическая структура (рис. 1) [3]. Также было проанализировано влияние агрегатов СА6 в водных растворах на показатель констант ионизации pK_a простых индикаторов зарядного типа $\pm/-$ и $-/=$, диссоциирующих по одной ступени. Как и большинство положительно заряженных коллоидных частиц, агрегаты СА6 сдвигают равновесие в более кислую область. Однако электрокинетический потенциал агрегатов заметно ниже, чем у мицелл катионных ПАВ, и составляет в чистой воде всего около +45 мВ (потенциал определяли в условиях, указанных на рис. 1). Вслед-

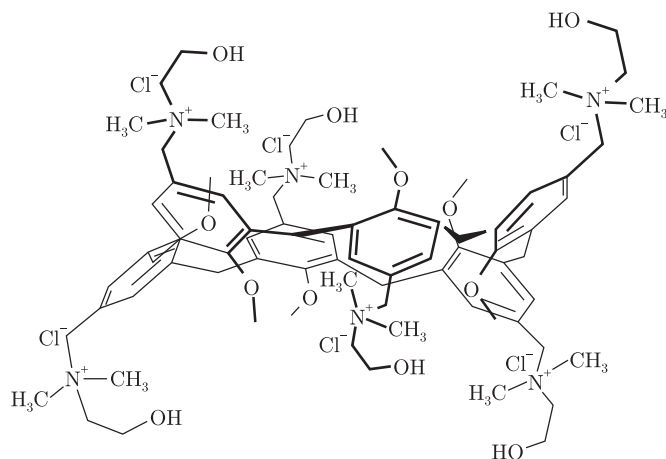


Схема 1

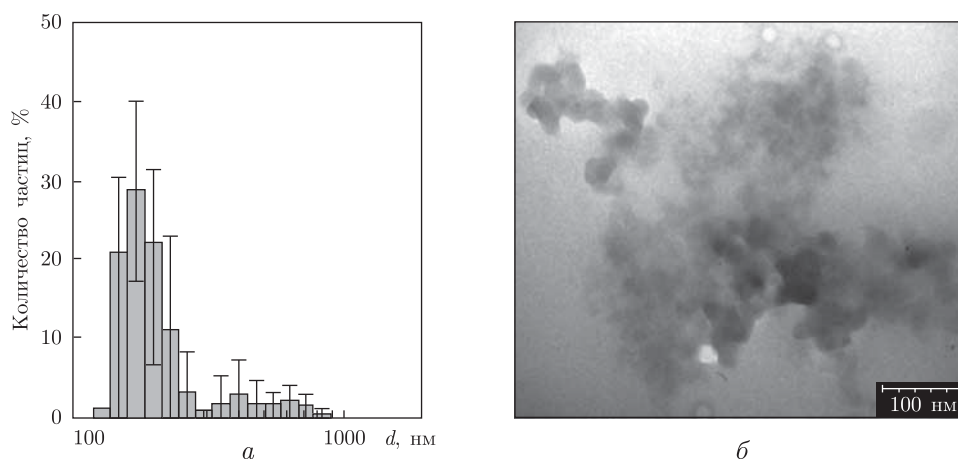


Рис. 1. Распределение количества частиц по размерам (а), согласно данным динамического светорассеяния, и электронная микрофотография (б) агрегатов СА6, соответствующие концентрации каликсарена в водном растворе $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

ствии этого снижение значений pK_a в присутствии таких агрегатов меньше, чем в случае, например, мицелл катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида (ЦПХ).

Для получения полной картины взаимодействия агрегат — краситель необходимо получить информацию о влиянии каликсарена на равновесия зондов с более сложной системой прототропных превращений. Для этой цели был выбран флуоресцеин, нейтральная форма которого существует в растворах в виде смеси трех таутомеров. Данный краситель ионизируется в растворах в три степени (схема 2).

Некоторые ионные формы изучаемого красителя могут лишь частично связываться агрегатами СА6, и в данном случае параметры таутомерных превращений будут не вполне отражать свойства микроокружения зонда. Такая неопределенность может быть преодолена, если использовать гидрофобный аналог — *n*-децилфлуоресцеин (схема 3).

Указанный краситель практически нерастворим в воде, растворимость его в изучаемых системах обеспечивается исключительно солубилизацией агрегатами каликсарена, что позволяет определить константы ионизации в условиях полного связывания.

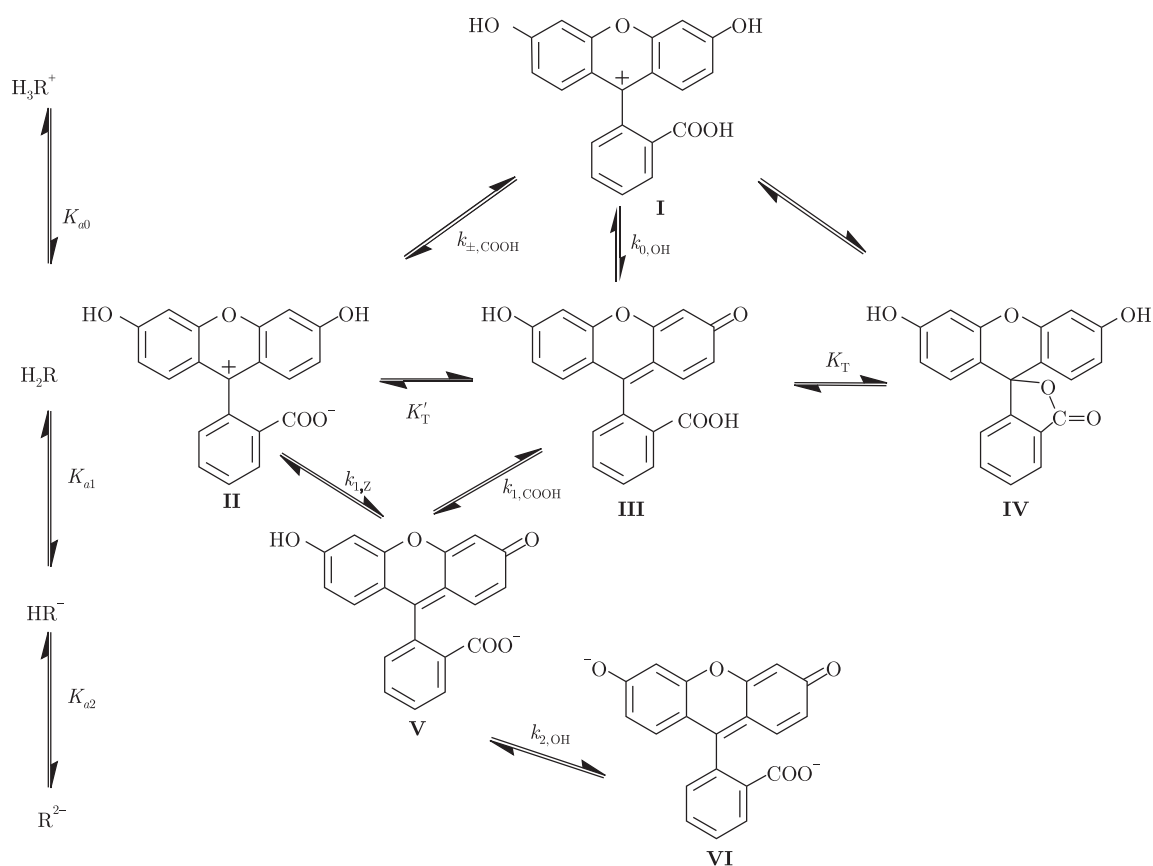


Схема 2

Экспериментальная часть. Для приготовления исходных растворов флуоресцеин растворяли в водном растворе разбавленной щелочи, а навеску децилфлуоресцеина смешивали с соответствующим количеством каликсарена и разбавляли водой; полученная система была устойчива к осаждению в широком интервале pH. Во избежание гидролиза сложноэфирной группы растворы с $\text{pH} > 9$ в этом случае не применяли. В рабочих растворах использовали спектрофотометрические концентрации красителей: $(0,5-1) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Ионная сила поддерживалась постоянной (0,05 или 0,5 моль/л, NaCl + компоненты буферных растворов). Концентрация СА6 во всех исследуемых системах составляла $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Равновесие устанавливалось при термостатировании (25°C).

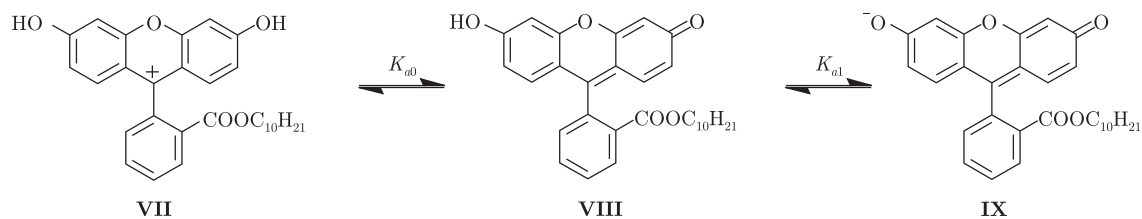


Схема 3

Поглощение света измерено на спектрофотометре СФ-46. Значения pH растворов определяли компенсационным методом в цепи с переносом со стеклянным электродом ЭСЛ-63—

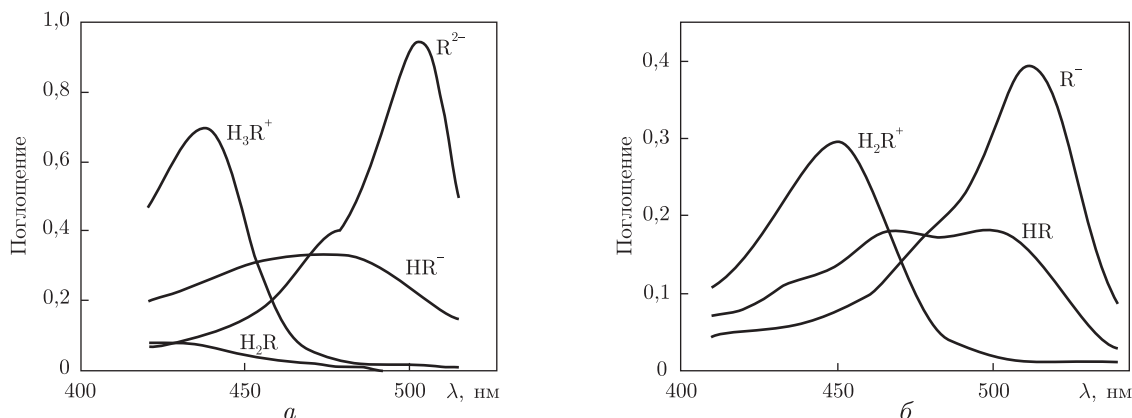


Рис. 2. Спектры поглощения индивидуальных ионных форм флуоресцеина (а) и децилфлуоресцеина (б) в присутствии агрегатов СА6 при $I = 0,05$ моль/л

07 при помощи потенциометра постоянного тока Р 37-1, в качестве нуль-инструмента использовали рН-метр милливольтметр рН 121. Калибровку проводили по стандартным буферным растворам с рН 9,18, 6,86, 4,01 и 1,68.

Показатели “кажущихся” констант ионизации красителей pK_a^a в присутствии агрегатов определяются следующим соотношением:

$$pK_{ai}^a = pH + \log \frac{[H_{(n-i+1)}R^{-i+1}]_t}{[H_{(n-i)}R^{-i}]_t}, \quad (1)$$

где в квадратных скобках — концентрации сопряженных форм красителя на литр всего раствора; n — параметр, равный 2 (для флуоресцеина) или 1 (для децилфлуоресцеина); показатель рН характеризует кислотность объемной фазы. Значения pK_a^a рассчитывали с использованием программы CLINP [6] совместно с коэффициентами молярного поглощения индивидуальных форм красителей в диапазоне наиболее информативных длин волн ($\lambda = 420\text{--}520$ нм). Исходными данными служили спектры равновесных смесей ионных и молекулярных форм (от 9 до 20 растворов с различными значениями рН). Спектры крайних щелочных и кислых форм получали непосредственным измерением (рис. 2).

Изменение значений pK_a^a в условиях полного связывания псевдофазой pK_a^{ac} по сравнению с показателями термодинамических констант в воде pK_a^w зависит от значения электрического потенциала в области локализации красителя Ψ и отношения коэффициентов активности переноса соответствующих форм из воды в псевдофазу агрегата и может быть выражено следующим соотношением:

$$\Delta pK_{ai}^{ac} = pK_{ai}^{ac} - pK_{ai}^w = \log \frac{\gamma_{H_{(n-i)}R^{-i}}}{\gamma_{H_{(n-i+1)}R^{-i+1}}} - \frac{\Psi F}{2,3RT}. \quad (2)$$

При этом предполагается, что отношение концентрационных коэффициентов активности сопряженных форм красителя в псевдофазе агрегата близко к единице. Такое допущение резонно, если учесть значительную концентрацию электролита в области, где, согласно общепринятым представлениям, локализованы зонды [7, 8].

В отличие от децилфлуоресцеина, для которого все значения pK_a^a определены при полном связывании красителя, некоторые формы флуоресцеина могут частично или полностью

находиться в водной фазе. Так, для формы H_3R^+ следует принять во внимание электростатическое отталкивание положительно заряженными ионными группами каликсарена.

Подтверждение этого предположения можно найти при сравнении положения полос поглощения соответствующих индивидуальных форм в воде и в присутствии агрегатов СА6 и мицелл ЦПХ (табл. 1).

Связывание как отрицательно заряженных форм флуоресцеиновых красителей, так и катиона децилфлуоресцеина приводит к батохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения, величина которого составляет 12–26 нм. Из этого следует, что катион флуоресцеина, положение полосы поглощения которого оказалось нечувствительным к наличию СА6 в растворе, находится преимущественно в несвязанном состоянии. Полоса поглощения нейтральной молекулы флуоресцеина размыта, интенсивность ее мала, а форма сильно зависит от микроокружения. Дополнительно была исследована зависимость спектров поглощения растворов флуоресцеина в области преобладания нейтральной формы (рН 3,3) от концентрации СА6. В диапазоне $(1-5) \cdot 10^{-4}$ моль/л спектры поглощения при этих условиях мало отличаются от спектров, измеренных в отсутствие каликсарена: отчетливо проявляется поглощение цвиттер-ионной частицы **II** ($\lambda_{\max} = 438$ нм). С увеличением концентрации до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л содержание цвиттер-иона, судя по спектрам, уменьшается, что, как известно [9, 10], свидетельствует об “обезвоживании” микроокружения красителя.

Как видно из уравнения (2), положительный заряд агрегатов СА6 понижает pK_a^a связанных красителей, тогда как стабилизация какой-либо из сопряженных форм в псевдофазе агрегатов может приводить как к повышению, так и снижению констант ионизации. Действительно, менее отрицательное значение ΔpK_{a1}^a флуоресцеина относительно ΔpK_{a2}^a можно объяснить тем, что в агрегатах СА6, по аналогии с мицеллами катионных ПАВ и неводными растворителями, нейтральная форма претерпевает сдвиг таутомерного равновесия [7]. Это приводит к увеличению значения pK_{a1}^a и дополнительному снижению pK_{a0}^a . Следовательно, влияние электростатического потенциала на значение K_{a1}^a частично компенсируется. Катионная форма **I** флуоресцеина практически не связана с псевдофазой, поэтому уменьшение pK_{a0}^a не описывается уравнением (2) и обусловлено в первую очередь стабилизацией формы H_2R .

Количественно эти закономерности выражаются через коэффициенты активности переноса отдельных таутомеров и их доли α_i от общей концентрации нейтральной формы H_2R :

$$\Delta pK_{a1}^{ac} = \log \frac{\gamma_V}{\gamma_{III}} - \Delta \log \alpha_{III} - \frac{\Psi F}{2,3RT}, \quad (3)$$

$$\Delta pK_{a0}^a = \log \gamma_{III} + \Delta \log \alpha_{III}. \quad (4)$$

Значения α_i можно оценить, исходя из допущения о тождественности спектров поглощения таутомеров с одинаковым строением ксантеновой части (**I** и **II**, **III** и **V**), а также о бесцветности лактонной структуры **IV**. Полученные значения составляют $\alpha_{II} = 0,11$, $\alpha_{III} = 0,01$ и $\alpha_{IV} = 0,88$.

Как и в случае мицелл катионных ПАВ, наличие агрегатов СА6 дестабилизирует хиноидную форму **III** флуоресцеина, в то время как доля лактонной формы увеличивается (в воде $\alpha_{IV} = 0,671$). Однако этот эффект все же меньше, чем в мицеллярных растворах ЦПХ [10]. Показатели микроконстант флуоресцеина в агрегатах СА6 уменьшаются по сравнению с водной средой: $\Delta pK_{1,COOH} = -1,39$, $\Delta pK_{2,OH} = -0,95$, $\Delta pK_{0,OH} = 0,65$. При этом последняя величина описывает равновесие в условиях неполного связывания краси-

Таблица 1. Константы диссоциации и положение максимумов спектров поглощения флуоресцина и децилфлуоресцина в воде в присутствии мицелл ЦПХ ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и агрегатов СА6 ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

| Краситель | Среда | I^* , моль/л (NaCl) | pK_{a0}^a | pK_{a1}^a | pK_{a2}^a | λ_{max} , нм | | | |
|-----------------|---------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | | | | | | H ₃ R ⁺ | H ₂ R | HR ⁻ | R ²⁻ |
| Флуоресцин | Вода [7] | $I \rightarrow 0$ | 2,14 | 4,45 | 6,80 | 437 | 437, 470–475 | 454–474 | 490,5 |
| То же | СА6 | 0,05 | $1,96 \pm 0,10$ | $4,17 \pm 0,11$ | $5,93 \pm 0,12$ | 438 | 440 | 480 | 503 |
| " | ЦПХ 20 °С [7] | 0,05 (KCl) | $0,98 \pm 0,06$ | $3,60 \pm 0,05$ | $5,54 \pm 0,11$ | 438 | 435, 460, 490 | 460, 490 | 504,5 |
| Децилфлуоресцин | Вода** [8] | $I \rightarrow 0$ | 2,94 | 6,31 | — | H ₂ R ⁺ | H ₂ R | HR | R ⁻ |
| То же | СА6 | 0,05 | $0,94 \pm 0,09$ | $5,65 \pm 0,07$ | — | 437 | — | — | 490 |
| " | СА6 | 0,5 | $1,24 \pm 0,03$ | $6,20 \pm 0,06$ | — | 449 | — | 470; 495–500 | 513 |
| " | ЦПХ [9] | 0,05 | $0,79 \pm 0,1$ | $4,92 \pm 0,07$ | — | 449 | — | 470; 495–500 | 513 |
| " | ЦПХ [8] | 0,4 | $1,32 \pm 0,01$ | $5,52 \pm 0,02$ | — | 447 | — | 455, 485 | 513 |
| " | " | " | " | " | " | 449 | — | 455, 485 | 516 |

*Ионная сила создавалась добавками NaCl, за исключением системы ЦПХ–KCl; ** в качестве модельного соединения в воде, по причине низкой растворимости красителя, использовали менее гидрофобный этилфлуоресцин.

теля агрегатами. Полученные значения совпадают по знаку с соответствующими эффектами среды мицеллярных растворов катионных ПАВ, но значительно меньше по абсолютной величине. Соотношение $\Delta p k_{1,COOH} > \Delta p k_{2,OH}$ отражает известный эффект влияния природы ионизирующейся группы на изменение силы кислот при переходе от воды к неводным средам [7, 9, 10].

Ионизация гидроксильной группы моноаниона (HR^-) флуоресцеина характеризуется значением $p k_{2,OH} = p K_{a2}^a$ и соответствует значению $p K_{a1}^a$ децилфлуоресцеина, причем наличие дополнительного заряда затрудняет ионизацию, поэтому значение $p K_{a2}^a$ флуоресцеина выше, чем $p K_{a1}^a$ децилфлуоресцеина. Разность зависит от эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} и расстояния между заряженной и диссоциирующей группами r , в соответствии с теорией Бьеррума-Кирквуда-Вестхаймера [11]:

$$\delta p K_a = \frac{e^2 N_A}{2,303 RT \cdot 4\pi \cdot 8,854 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{1}{\epsilon_{eff} r}. \quad (5)$$

В растворе СА6 значение $\delta p K_a$ меньше, чем $\delta p K_a^w$ (0,28 и 0,49 соответственно). Такая тенденция противоположна закономерности в мицеллярных растворах ЦПХ, где значение $\delta p K_a$ равно 0,62. Возможно, это является следствием более выраженной гидратированности микроокружения красителей-зондов или/и характера их локализации вблизи заряженных групп в агрегатах СА6.

Значение $p k_{0,OH}$ соответствует равновесию $I \rightleftharpoons III$ и в присутствии агрегатов СА6 равно 3,74. Эта величина приближается к $p k_{0,OH}^w$ (3,1), в отличие от аналогичного значения $p K_{a0}^a$ децилфлуоресцеина (0,94), что обусловлено отсутствием связывания катиона флуоресцеина.

Увеличение ионной силы приводит к экранированию поверхностного заряда агрегатов и к снижению Ψ и, как результат, значения $p K_{ai}^{ac}$ уменьшаются (см. табл. 1). Эта тенденция является общей для всех катионных агрегатов и отчетливо выражена для мицелл ПАВ [8]. Количественно интерпретировать такой эффект удастся не всегда, так как следует принимать во внимание возможные структурные трансформации агрегатов при добавлении электролита. Однако это явление позволяет сделать важное заключение о том, что заряженные группы СА6 локализируются преимущественно на поверхности агрегата, хотя, судя по величинам электрокинетического потенциала, поверхностный заряд значительно меньше, чем в катионных мицеллах.

Таким образом, свойства микроокружения флуоресцеиновых красителей, связанных агрегатами СА6 в условиях эксперимента, сходны с микроокружением мицелл катионных ПАВ. Однако изменение констант ионизации и таутомеризации в исследуемой системе меньше по абсолютной величине, что позволяет предложить рыхлую структуру агрегата и значительную гидратацию в области локализации красителей.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук Л. В. Кутузовой за выполнение измерения электрокинетического потенциала и распределения частиц по размерам, а также канд. физ.-мат. наук А. П. Крышталю за проведение электронно-микроскопических исследований.

1. Rodik R. V., Boyko V. I., Kalchenko V. I. Calixarenes in bio-medical researches // Current Medicinal Chem. – 2009. – **16** (13). – P. 1630–1655.
2. Becherer M., Schade B., Böttcher C., Hirsch A. Supramolecular assembly of self-labeled amphicalixarenes // Chem. Eur. J. – 2009. – **15**. – P. 1637–1648.
3. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Rodik R. V. et al. Colloidal Nature of Cationic Calix[6]arene Aqueous Solutions // J. Phys. Chem. C. – 2012. – **116**. – P. 10245–10259.

4. Lee M., Lee S. J., Jiang L. H. Stimuli-responsive supramolecular nanocapsules from amphiphilic calixarene assembly // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – **126**. – P. 12724–12725.
5. Arimori S., Nagasaki T., Shinkai S. Self-assembly of tetracationic amphiphiles bearing a calyx[6]arene core. Correlation between the core structure and the aggregation properties // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. – 1995. – P. 679–683.
6. <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.
7. Мчедлов-Петросян Н. О., Клещевникова В. Н. Влияние катионного поверхностно-активного вещества на протолитические свойства некоторых трифенилметановых красителей // Журн. общ. химии. – 1990. – **60**. – С. 900–910.
8. Mchedlov-Petrossyan N. O. Protolytic equilibrium in lyophilic nano-sized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects // Pure Appl. Chem. – 2008. – **80**, No 7. – P. 1459–1510.
9. Mchedlov-Petrossyan N. O., Salinas Mayorga R. Extraordinary character of the solvent influence on protolytic equilibria: inversion of the fluorescein ionization constants in H₂O-DMSO mixtures // J. Chem. Soc., Faraday Transactions. – 1992. – **88**, No 20. – P. 3025–3032.
10. Mchedlov-Petrossyan N. O., Kleshchevnikova V. N. Influence of the cetyltrimethylammonium chloride micellar pseudophase on the protolytic equilibria of oxuxanthene dyes at high bulk phase ionic strength // Ibid. – 1994. – **90**, No 4. – P. 629–640.
11. Верещакгин А. Н. Индуктивный эффект. – Москва: Наука, 1987. – 325 с.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина

Поступило в редакцию 22.05.2013

Т. О. Чейпеш, М. О. Мчедлов-Петросян, О. С. Загорулько, Р. В. Родік,
член-корреспондент НАН України **В. І. Кальченко**

Вплив нанорозмірних агрегатів катіонного калікс[6]арену на протолітичні рівноваги флуоресцеїнових барвників у водному розчині

Виявлено збільшення констант іонізації флуоресцеїну та n-децилфлуоресцеїну в присутності агрегатів водорозчинного калікс[6]арену (СА6), що містить четвертинні амонієві групи. Цей факт, а також особливості зміни спектральних властивостей барвників, зв'язаних агрегатами, і зсув таутомерних рівноваг флуоресцеїну дозволяють судити про подібність та відмінність агрегатів СА6 і традиційних міцел катіонних поверхнево-активних речовин. Збільшення іонної сили приводить до зменшення констант іонізації барвника внаслідок екранування поверхневого заряду агрегатів.

T. A. Cheipesh, N. O. Mchedlov-Petrossyan, E. S. Zagorulko, R. V. Rodik,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. I. Kalchenko**

Influence of nano-sized cationic calix[6]arene aggregates on protolytic equilibria of fluorescein dyes in aqueous solutions

The increase in the ionization constants of fluorescein and n-decylfluorescein in the presence of water-soluble calix[6]arene aggregates, bearing quaternary ammonium groups, is revealed. This finding, as well as the peculiarities of the alteration of the dyes spectra and the shift of the tautomeric equilibria of fluorescein caused by the binding by aggregates, allows us to conclude about the similarity and the difference between calix[6]arene aggregates and common micelles of cationic surfactants. Increase in the ionic strength results in a decrease in the ionization constants due to the screening of the interfacial charge of aggregates.



УДК 591.111.1:597.2/.5:612.22

А. Ю. Андреева, А. А. Солдатов

Влияние гипоксии на функциональное состояние ядерных эритроцитов морских рыб (эксперименты *in vitro*)

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Г. Е. Шульманом)

Исследовано функциональное состояние ядерных эритроцитов скорпены в условиях острой гипоксии в диапазоне концентраций кислорода 0,57–8,17 мг О₂/л (in vitro). Мембранные и метаболические функции красных клеток крови оценены по изменениям интенсивности флуоресценции родамина 123 (R123) и флуоресцеин диацетата (FDA). Показано, что острая гипоксия вызывает значительное возрастание флуоресценции обоих флуорохромов (R123 – 12–60%; FDA – 30–184%). В основе данной реакции лежит вероятное снижение проницаемости клеточной мембраны эритроцитов. Уменьшение количества функционирующих ионных каналов в красных клетках крови приводит к накоплению FDA в цитоплазме и снижению затрат энергии, необходимых на поддержание ионных градиентов, что отражается в усилении флуоресценции R123.

Гипоксия является широко распространенным явлением в водах Мирового океана, что определяется низкой скоростью диффузии кислорода в водной среде [1]. Особый интерес представляют организмы, постоянно обитающие в зонах кислородного экстремума. Состояние гипоксии для них является функциональной нормой и предполагает существенную реорганизацию метаболических процессов, направленную на оптимизацию энергетических затрат организма [2].

Особый интерес представляют реакции клеточных систем на гипоксию. Удобным модельным объектом являются ядерные эритроциты низших позвоночных и беспозвоночных. У них обнаружены митохондрии, ферменты цикла Кребса [3], что делает их функционально ближе к клеткам соматических тканей. Показано, что эритроциты костистых рыб в условиях дефицита кислорода способны к сбалансированному угнетению мембранных и метаболических функций [4], в них активизируются процессы субстратного фосфорилирования, при этом наблюдаются закономерные морфологические изменения клеток (свеллинг) [5].

При интегральной характеристике функционального состояния клеточных популяций особо эффективны методы проточной цитофлюорометрии, так как они позволяют работать с нативными клеточными системами. В оценке гипоксического эффекта на эритроци-

© А. Ю. Андреева, А. А. Солдатов, 2013

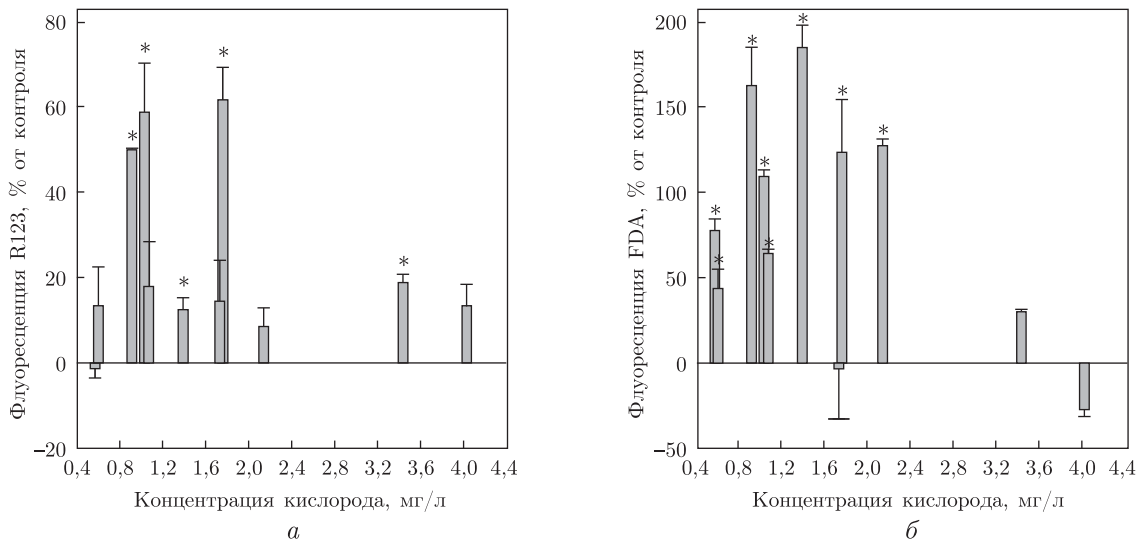


Рис. 1. Интенсивность флуоресценции R123 и FDA суспензии эритроцитов скорпены в условиях гипоксии (*in vitro*, * — $p \leq 0,02$)

ты важно учитывать энергетический статус клеток, состояние их митохондрий и биомембран. В этом отношении удобны флуорохромы родамин 123 (R123) и флуоресцеин диацетат (FDA). Оба красителя имеют липофильную природу, благодаря чему свободно проходят через поляризованные мембраны [6, 7].

Цель исследования состояла в изучении функционального состояния взвесей ядерных эритроцитов морских рыб в условиях дозированной гипоксии (эксперименты *in vitro*) с применением флуоресцентных зондов R123 и FDA.

Объектом исследования являлись клетки красной крови толерантного к дефициту кислорода *Scorpaena porcus* L. Кровь получали из хвостовой артерии путем отсечения хвостового стебля. Эритроциты отделяли от плазмы путем центрифугирования при 1000 g в течение 15 мин и трижды отмывали в эквивалентном объеме среды: 128 mM NaCl, 3 mM KCl, 1,5 mM CaCl₂, 1,5 mM MgCl₂, 15 mM Трис, 2,2 mM D-глюкозы (pH 7,8) [8].

Гипоксические условия создавали путем барботажа инкубационной среды газообразным азотом в течение 15–120 с. Исследовали концентрационный диапазон 0,57–8,17 мг O₂/л: Инкубация эритроцитов в гипоксической среде составляла 4 ч при 14–16 °C.

По окончании экспозиции эритроциты окрашивали витальными красителями FDA и R123 (“Molecular Probes”, США). Окраску проводили в течение 10 мин. Концентрация R123 в растворе составляла 2,5 мкл/мл, FDA — мкл/мл. Измерения интенсивности флуоресценции эритроцитов проводили на проточном цитометре Cytomics FC500 (“Beckman Coulter”, США), оборудованном однофазным аргоновым лазером (длина волны 488 нм).

Анализ цитограмм проводили в программе Flowing Software 2.0. Интенсивность флуоресценции оценивали на двухпараметрических цитограммах (канал FL1 в зеленой области спектра, 525 нм) по смещению максимума распределения данных. Нормальность распределений данных проверяли по критерию Пирсона. Достоверность отличий оценивали при помощи *t*-критерия Стьюдента ($p \leq 0,05$). Результаты представлены в виде $M \pm m$.

В условиях гипоксии отмечали рост интенсивности флуоресценции R123 (рис. 1, а). В пяти случаях (при 0,91, 1,07, 1,76, 3,33, 3,44 мг O₂/л) изменения были статистически

значимы и составляли 12–60% ($p \leq 0,05$). В остальных вариантах постановки эксперимента увеличение носило характер тенденции и не превышало 18%.

Известно, что перемещение и распределение R123 происходит в соответствии с потенциалом Нернста [6], что объясняет зависимость интенсивности флуоресценции красителя от степени поляризации мембран клеток. В большинстве исследований отмечается, что гипоксия ограничивает включение R123 в клеточные системы [9], что связывают со снижением мембранного потенциала митохондрий вследствие уменьшения активности их дыхательной цепи [10]. Увеличение интенсивности свечения клеточных взвесей, меченных R123, в условиях гипоксии, полученное в проведенном нами исследовании, ранее не отмечалось.

Наиболее вероятной причиной роста интенсивности флуоресценции R123 во взвесах эритроцитов в условиях гипоксии представляется уменьшение проницаемости цитоплазматических мембран клеток (явление “метаболического ареста”) [11]. Это выражается в ограничении числа функционирующих ионных каналов на основе их конформационных перестроек. Данная реакция характерна для организмов, толерантных к экстремальным условиям среды (гипоксия, гипотермия) [11]. Она позволяет снизить энергетические траты клеток на поддержание трансмембранных ионных градиентов и уменьшить тем самым функциональную нагрузку на митохондрии.

Не следует исключать из внимания и другие процессы. Рост интенсивности свечения R123 может являться следствием начальных этапов развития реакции эритроцитов на гипоксию, а именно: синтеза факторов транскрипции адаптивных генов (HIF) и перехода клетки на анаэробный метаболизм. Это допущение вполне вероятно, поскольку известно, что экспрессия кислородного сенсора HIF-1 α в клетках происходит в течение нескольких часов после снижения содержания кислорода в среде [12], что соизмеримо с временными масштабами наших экспериментов.

Интенсивность флуоресценции эритроцитарных взвесей, меченных FDA, в условиях экспериментальной гипоксии, также возрастала (см. рис. 1, б). В 9 из 11 вариантов постановки эксперимента они повышались на 27–184% ($p \leq 0,02$). За этой реакцией может стоять следующая совокупность процессов:

- увеличение активности клеточных эстераз;
- рост величины рН внутриклеточной среды;
- изменение проницаемости цитоплазматических мембран.

Поскольку перевод красителя в светящуюся форму осуществляется эстеразами [13], то интенсивность флуоресценции FDA может свидетельствовать об изменениях активности комплекса ферментов липидного обмена. Поэтому рост флуоресценции красителя часто связывают с увеличением общей интенсивности метаболизма в клетках [14]. Подобная трактовка может быть принята для объяснения наблюдаемых нами эффектов, поскольку направленность изменения интенсивности свечения эритроцитарных взвесей, меченных R123 и FDA, в условиях гипоксии совпадает. Однако между этими процессами отсутствует какая-либо связь. Величина коэффициента детерминации (R^2) не превышала 0,15. Это означает, что интенсивность свечения R123 и FDA отражает совокупность самостоятельных процессов, реализуемых в клетках красной крови в условиях дефицита кислорода.

Маловероятно также и то, что в условиях экспериментальной гипоксии рост величины рН цитоплазмы эритроцитов вносил существенный вклад в изменения интенсивности флуоресценции FDA эритроцитарных взвесей. Общеизвестно, что усиление анаэробных процессов в клетке приводит к накоплению лактата и развитию локального ацидоза, что исключает увеличение значений рН [15].

Более вероятной причиной роста интенсивности флуоресценции FDA во взвесах эритроцитов в условиях гипоксии представляется уменьшение проницаемости цитоплазматической мембраны клетки, которое обсуждалось ранее в отношении R123. Известно, что полярная флуоресцирующая форма FDA, образующаяся в клетке, неспособна быстро проходить через ее внешнюю мембрану и в случае ограничения ее проницаемости краситель должен накапливаться в клетках [13].

Таким образом, экспериментальная гипоксия в условиях *in vitro* существенно индуцирует рост интенсивности флуоресценции R123 и FDA в эритроцитарных взвесах скорпены. В основе данного явления, по-видимому, лежит процесс снижения числа функционирующих ионных каналов на уровне цитоплазматической мембраны клеток. Оно способствует задержке полярной флуоресцирующей формы FDA в цитоплазме и одновременно снижает энергетические траты на поддержание трансмембранных катионных градиентов. Последнее находит отражение в увеличении мембранного потенциала митохондрий, на что указывает рост флуоресценции R123 эритроцитарных взвесей.

1. Middelburg J. J., Levin L. A. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry // Biogeosciences. – 2009. – **6**. – P. 1273–1293.
2. Gewin V. Oceanography: Dead in the water // Nature. – 2010. – **466**. – P. 812–814.
3. Phillips M. C. L., Moyes C. D., Tufts B. L. The effects of cell ageing on metabolism in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) red blood cells // J. Exp. Biol. – 2000. – **203**, No 6. – P. 1039–1045.
4. Новицкая В. Н., Солдатов А. А., Парфенова И. А. Функциональная морфология, сопряжение мембранных и метаболических функций у ядерных эритроцитов *Scorpaena porcus* L. в условиях экспериментальной гипоксии // Доп. НАН України. – 2011. – № 10. – С. 131–136.
5. Cossins A. R., Gibson J. S. Volume-sensitive transport systems and volume homeostasis invertebrate red blood cells // J. Exp. Biol. – 1997. – **200**. – P. 343–352.
6. Toescu E. C., Verkhatsky A. Assessment of mitochondrial polarization status in living cells based on analysis of the spatial heterogeneity of rhodamine 123 fluorescence staining // Eur. J. Physiol. – 2000. – **440**. – P. 941–947.
7. Jochem F. J. Dark survival strategies in marine phytoplankton assessed by cytometric measurement of metabolic activity with Fluorescein diacetate // Mar. Biol. – 1999. – **135**. – P. 721–728.
8. Tiihonen K., Nikinmaa M. Short communication substrate utilization by carp (*Cyprinus carpio*) erythrocytes // J. Exp. Biol. – 1991. – **161**. – P. 509–514.
9. Wang T., Zhang Z. X., Xu Y. J. Effect of mitochondrial KATP channel on voltage-gated K⁺ channel in 24 hour-hypoxic human pulmonary artery smooth muscle cells // Chinese Med. J-Peking. – 2005. – **118**, No 1. – P. 12–19.
10. Weinberg J. M., Venkatachalam M. A., Roeser N. F. et al. Mitochondrial dysfunction during hypoxia and reoxygenation and its correction by anaerobic metabolism of citric acid cycle intermediates // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2000. – **97**, No 6. – P. 2826–2831.
11. Hochachka P. Defence strategies against hypoxia and hypothermia // Science. – 1986. – **231**. – P. 324–241.
12. Rus A., Del Moral M. L., Molina F. et al. Upregulation of cardiac NO/NOS system during short-term hypoxia and the subsequent reoxygenation period // Eur. J. Histochem. – 2011. – **55**, No 2. – P. 91–96.
13. Prosperi E. Intracellular turnover of Fluorescein diacetate. Influence of membrane ionic gradients on Fluorescein efflux // Histochem. J. – 1990. – **22**. – P. 227–233.
14. Heslop-Harrison J., Heslop-Harrison Y. Evaluation of pollen viability by enzymatically induced fluorescence; intracellular hydrolysis of fluorescein diacetate // Stain Technol. – 1970. – **45**, No 3. – P. 115–120.
15. Baldisserotto B., Chippari-Gomes A. R., Lopes N. P. et al. Ion fluxes and hematological parameters of two teleosts from the Rio Negro, Amazon, exposed to hypoxia // Braz. J. Biol. – 2008. – **68**, No 3. – P. 571–575.

О. Ю. Андреева, О. О. Солдатов

Вплив гіпоксії на функціональний стан ядерних еритроцитів морських риб (експерименти *in vitro*)

Досліджено функціональний стан ядерних еритроцитів скорпени в умовах гострої гіпоксії в діапазоні концентрацій кисню 0,57–8,17 мг O₂/л (*in vitro*). Мембранні та метаболічні функції червоних клітин крові оцінено за змінами інтенсивності флуоресценції родаміну 123 (R123) і флуоресцеїн діацетату (FDA). Показано, що гостра гіпоксія викликає значне зростання флуоресценції обох флуорохромів (R123 – 12–60%; FDA – 30–184%). В основі даної реакції лежить ймовірне зниження проникності клітинної мембрани еритроцитів. Зменшення кількості функціонуючих іонних каналів у червоних клітинах крові спричинює накопичення FDA в цитоплазмі і зниження витрат енергії, необхідних на підтримку іонних градієнтів, що виявляється в посиленні флуоресценції R123.

O. Yu. Andriieva, A. A. Soldatov

The influence of hypoxia on the functional state of nucleated erythrocytes in marine fish (*in vitro* experiments)

This paper investigates the functional state of scorpaena red blood cells under acute hypoxia between 0.57–8.17 mg O₂/l (*in vitro*) and also incorporates an evaluation of the intensity of Rhodamine 123 (R123) and Fluorescein diacetate (FDA). Acute hypoxia induced a significant increase in the fluorescence of both fluorochromes (R123 – 12–60%; FDA – 30–184%). This reaction is based on a probable decrease in erythrocyte membrane permeability. The reduction of functional ionic channels in red blood cells delays FDA in the cytoplasm and lowers the energy costs required for transmembrane cationic gradient maintenance, which reflects an intensification of R123 fluorescence.

Л. А. Максименко, Н. И. Пархоменко

Серологически родственные белки в составе бактериоцинов типа фаговых хвостовых отростков и бактериофага ZF-40 *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Б. П. Мацелюхом)

С помощью кроличьей антисыворотки, полученной к каротоворицинам типа фаговых хвостовых отростков (MCTV) *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum* J2, а также антисыворотки к структурным белкам бактериофага ZF-40 методом перекрестной реакции двойной иммунодиффузии в агарозном геле получены полосы преципитации, что свидетельствует о наличии серологически родственных белков в бактериоцинах *P. carotovora* и в составе бактериофага ZF-40. Методом иммуноблоттинга с использованием антисыворотки, полученной к MCTV, выявлены серологически родственные белки с молекулярной массой 78, 56, 39, 20 и 18 кД у бактериоцинов из разных штаммов *P. carotovora* и 72 и 39 кД у бактериофага ZF-40. Возможно, серологически родственные белки MCTV и ZF-40 сопряжены с их киллерной специфичностью.

При лизогенной индукции некоторые штаммы фитопатогенной бактерии *Pectobacteria carotovora* (ранее *Erwinia carotovora*) продуцируют фаговые отростки, макромолекулярные каротоворицины (MCTV), обладающие киллерной активностью относительно близкородственных энтеробактерий [1–3]. На основании полипептидного состава бактериоцинов и их киллерной специфичности у *P. carotovora* обнаружено несколько различных биологически активных неполных умеренных бактериофагов типа фаговых хвостовых отростков [4]. Ранее нами методом Оухтерлони были выявлены серологически родственные белки в составе бактериоцинов, выделенных из бактерий *E. carotovora* разных экологических ниш [5]. Однако механизмы образования множественных профагов у бактерий *P. carotovora*, их взаимосвязь и экологическая роль пока еще мало исследованы.

В литературе есть данные о родственности между бактериофагами P2, PS17 и R-пиоцинами *Pseudomonas aeruginosa* [6, 7]. Так, методом иммуноблота показано, что с помощью сыворотки, полученной к белкам бактериофага PS17, выявляются фаговые белки в составе пиоцина R2 *P. aeruginosa* [6]. В связи с этим нашей целью было с помощью антисывороток, полученных к бактериоцинам *P. carotovora* и бактериофагу ZF-40, используя иммунологические методы, определить, какие именно серологически родственные белки выявляются в составе MCTV и ZF-40.

Выращивание бактериальных клеток, их последующее подрачивание и индукцию бактериоцинов проводили как описано в [8]. Далее, к лизату добавляли 50% сульфата аммония в присутствии 0,1 М NaCl. Преципитат частиц каротоворицинов осаждали центрифугированием при 10 000 g в течение 30 мин. Осадки ресуспендировали в А-буфере с добавлением 20 мМ MgSO₄. Для избавления от возможной примеси фрагментов нуклеиновых кислот суспензию обрабатывали РНКазой и ДНКазой из расчета 1 мкг/мл, 30 мин при 37 °С.

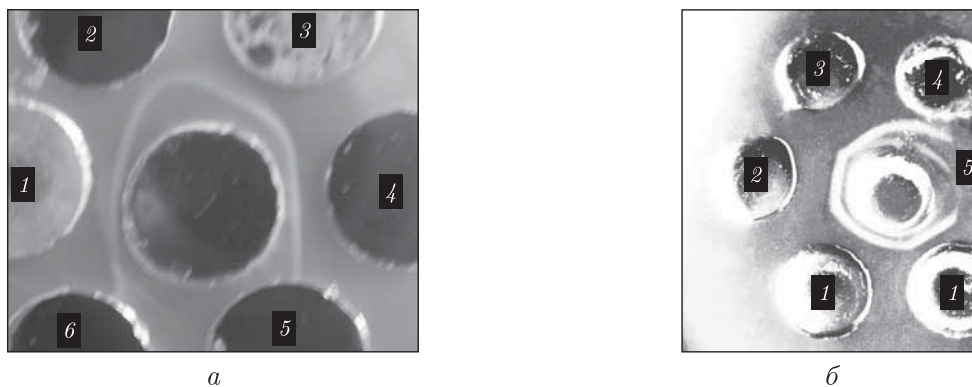


Рис. 1. Реакция иммунопреципитации белков бактериоцинов и бактериофага ZF-40 методом Оухтерлони с антисывороткой, полученной к ZF-40 (а) и к МСТV (б):

1, 2 — МСТV разных штаммов *P. carotovora*; 3, 4 — бактериофаг ZF-40; 5, 6 — контроль (5 — бактериофаг Т4, 6 — низкомолекулярные бактериоцины ССТV)

Смесь бактериоцинов разделяли в роторе SW-40 центрифуги Beckman при 30 000 об./мин в течение 4 ч в сахарозном градиенте (5–20%), содержащем 20% спирта в 0,01 М *трис*-HCl буфере, pH 7,2. Осадки каротоворицинов ресуспендировали, диализировали против физраствора и использовали для дальнейших исследований. Бактериофаг ZF-40 получали методом слитного лизиса [9]. К бактериофагу ZF-40 и бактериоцинам *P. carotovora* штамма J2 получали кроличьи антисыворотки как описано [5], и серологическое родство белков определяли по Оухтерлони [10].

Иммуноблоттинг белков осуществляли по методу Тоубина и соавт. [11] с некоторыми модификациями. В качестве контроля в иммунохимической реакции использовали белки бактериофага Т4. Бактериофаг Т4 выращивали с использованием в качестве хозяина бактерии *E. coli* В, руководствуясь методикой [12]. Очистку бактериофага Т4 проводили как описано в [13].

После электрофоретического разделения в ПААГ белковые полосы переносили на нитроцеллюлозный фильтр Schleicher & Schul с размером пор 0,45 мкм. Свободные места связывания на нитроцеллюлозе блокировали 1% раствором БСА в 20 мМ *трис*-HCl буфере, pH 7,5, содержащем 0,5 М NaCl. Затем фильтр помещали в сыворотку, полученную к МСТV. Сыворотку разводили в 100 раз вышеуказанным буфером. Фильтры выдерживали в сыворотке в течение ночи при комнатной температуре и постоянном встряхивании. После этого нитроцеллюлозу пятикратно промывали в буфере без антител, затем фильтры погружали в 20 мМ *трис*-HCl буфер, pH 7,5, содержащий 0,5 М NaCl, 1% БСА и конъюгат “второго” антитела против иммуноглобулинов кролика, меченого фосфатазой “Sigma” No A2556. Реакцию проводили при комнатной температуре и постоянном встряхивании. Спустя 2 ч фильтры промывали в 20 мМ *трис*-HCl буфере, pH 7,5, содержащем 0,14 М NaCl. Для выявления серологически родственных белков фильтры помещали в раствор бензидина в вышеуказанном буфере и 0,03% H₂O₂. Реакцию проводили в течение 10–40 мин при комнатной температуре. Для остановки реакции фильтры помещали в воду.

В результате проведенной реакции иммунодиффузии оказалось, что с сывороткой, полученной к бактериофагу ZF-40, прореагировали как белки, входящие в структуру бактериофага ZF-40, так и белки каротоворицинов (рис. 1, а). Аналогичные результаты получены с использованием антисыворотки против МСТV (см. рис. 1, б).

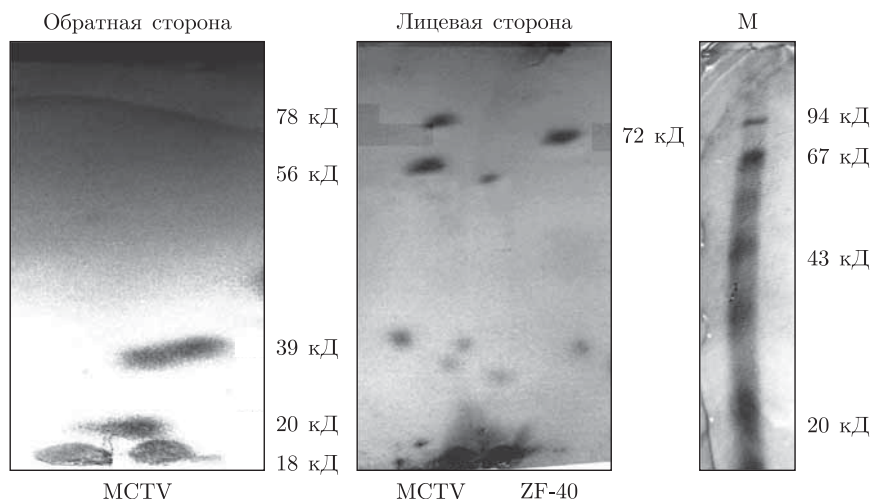


Рис. 2. Серологически родственные белки у бактериоцинов типа фаговых хвостовых отростков *P. carotovora* и бактериофага ZF-40, выявленные методом иммуноблоттинга с использованием антисыворотки к МСТV

Методом иммуноблоттинга с использованием антисыворотки к белкам МСТV были выявлены серологически родственные белкам МСТV структурные белки бактериофага ZF-40 с молекулярной массой 72 и 39 кД (рис. 2). Причем в составе МСТV с помощью гомологичной для них сыворотки были обнаружены серологически родственные белки с молекулярной массой около 78, 56, 39, 20 и 18 кД. Низкомолекулярные белки особенно хорошо проявились с обратной стороны миллипорового фильтра, а высокомолекулярные — с лицевой стороны (см. рис. 2).

В качестве контроля использовали бактериофаг T4. Однако при использовании антисыворотки к бактериоцинам *P. carotovora* не выявлено серологически родственных белков в составе T4. Очевидно, что структурные белки бактериофага T4 не имеют в своем составе последовательностей, серологически идентичных или родственных белкам МСТV и ZF-40. Это может свидетельствовать в пользу того, что серологически родственные белки МСТV и ZF-40 являются сугубо специфичными для бактериофагов *P. carotovora*.

Электрофоретический анализ белков частиц макромолекулярных бактериоцинов в ПААГ показал, что они включают от 10 до 15 полипептидов с молекулярной массой от 20 до 91 кД [4]. МСТV мало отличаются между собой по молекулярной массе мажорных белков. Некоторое отличие наблюдается относительно минорных компонентов. Белок стержня бактериоцинов типа фаговых хвостовых отростков, полученных из *E. carotovora* штаммов J2 и Esp 78, имеет молекулярную массу 19–20 кД. Внутренний белок стержня с аналогичной молекулярной массой содержит хвостовые отростки бактериофагов ZF-40 *Erwinia carotovora*, T4 *Escherichia coli* и RS17 *Pseudomonas aeruginosa*. Из литературных источников известно, что пиоцин R2 *P. aeruginosa* имеет в своем составе белки, идентичные таким хвостового отростка бактериофага PS17. В частности, белок фибрилл — 78 кД, мажорный белок хвоста — 40 кД и фибриллярный белок — 36 кД [6]. Есть также свидетельство о генетическом родстве между бактериофагом P2 и пиоцинами R-типа у *P. aeruginosa* [7].

У бактериофагов T4, PS17, ZF-40, а также у высокомолекулярных бактериоцинов *P. carotovora* основные структурные белки хвостовых отростков имеют соответственно такие значения: белок футляра — 71, 40, 31 и 50 кД, внутренний белок стержня — 19–20 кД и белки

фибрилл — 66, 72, 76, 78 кД у бактериофагов и 68, 72, 78 кД у бактериоцинов. Известно, что именно белки фибрилл определяют специфичность адсорбции каротоворицинов.

Таким образом, в составе структурных белков бактериофага ZF-40 и бактериоцинов методом Оухтерлони выявлены серологически родственные белки. В составе различных МСТV с помощью гомологичной для них сыворотки обнаружены серологически родственные белки с молекулярной массой около 78, 56, 39, 20 и 18 кД. Методом иммуноблоттинга с использованием антисыворотки к белкам МСТV выявлены серологически родственные им структурные белки бактериофага ZF-40 с молекулярной массой 72 и 39 кД. Эти белки специфичны для бактериофагов *P. carotovora*. Возможно, что наличие или отсутствие тех или иных серологически родственных белков сопряжено с их киллерной активностью.

1. *Nguyen A. H., Tomita T., Hirota M. et al.* A simple purification method and morphology and component analyses for carotovoricin Er, a phage-tail-like bacteriocin from the plant pathogen *Erwinia carotovora* // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 1999. – **63**, No 10. – P. 1360–1369.
2. *Strauch E., Kaspar H., Schaudinn C. et al.* Characterization of enterocolitacin, a phage tail-like bacteriocin, and its effect on pathogenic *Yersinia enterocolitica* strains // Appl. Environ. Microbiol. – 2001. – **67**, No 12. – P. 5634–5642.
3. *Thaler J.-O., Baghdiguian S., Boemare N.* Purification and characterization of xenorhabdycin, a phage tail-like bacteriocin, from the lysogenic strain F1 of *Xenorhabdus nematophilus* // Appl. Environ. Microbiol. – 1995. – **61**, No 5. – P. 2049. – 2052.
4. *Товкач Ф. И., Максименко Л. А.* Полипептидный состав и киллерная специфичность как показатели множественности каротоворицинов // Микробиол. журн. – 2010. – **72**, № 5. – С. 41–48.
5. *Максименко Л. А., Товкач Ф. И.* Серологическое родство белков бактериоцинов *Erwinia carotovora*, выделенных из различных экологических ниш, со структурными белками бактериофага ZF-40 // Доп. НАН України. – 2012. – № 7. – С. 158–163.
6. *Shinomiyama T., Ina S.* Genetic Comparison of Bacteriophage PS17 and *Pseudomonas aeruginosa* R-Type Pyocin // J. Bacteriol. – 1989. – **171**, No 5. – P. 2287–2292.
7. *Nakayama K., Takashima K., Ishihara H. et al.* The R-type pyocin of *Pseudomonas aeruginosa* is related to P2 phage, and the F-type is related to lambda phage // Mol. Microbiol. – 2000. – **38**, No 2. – P. 213–231.
8. *Товкач Ф. И.* Биологические свойства и классификация бактериоцинов *Erwinia carotovora* // Микробиология. – 1998. – **67**, № 6. – С. 767–774.
9. *Панцина А. И., Товкач Ф. И., Романюк Л. В., Максименко Л. А.* Физико-химические свойства умеренного бактериофага ZF-40 *Erwinia carotovora* // Микробиол. журн. – 2007. – **69**, № 2. – С. 15–22.
10. *Ouchterlony O.* Antigen-antibody reactions in gels // Handbook of immunodiffusion and Immunoelectrophoresis. – Ann Arbor, MI: Ann Arbor Sci. Publ., 1968. – P. 37.
11. *Towbin H., Staehelin T., Gordon J.* Electrophoretic transfer of proteins from polyacrylamide gels to nitrocellulose sheets: procedure and applications // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 1979. – **76**, No 9. – P. 4350–4354.
12. *Выращивание T-четных бактериофагов* // Практикум по общей вирусологии / Под ред. И. Г. Атабекова. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1981. – С. 30–34.
13. *Девис Р., Ботстайн Д., Рот Дж.* Очистка фага // Генетика бактерий. – Москва: Мир, 1984. – С. 63–65.

Л. О. Максименко, Н. Й. Пархоменко

Серологічно споріднені білки у складі бактеріоцинів типу фагових хвостових відростків і бактеріофага ZF-40 *Pectobacterium carotovorum subsp. carotovorum*

За допомогою кролячої антисироватки, одержаної до каротоворицинів типу фагових хвостових відростків (MCTV) *Pectobacterium carotovorum subsp. carotovorum* J2, а також антисироватки до структурних білків бактеріофага ZF-40 методом перехресної реакції подвійної імунодифузії в агарозному гелі одержані смуги преципітації, що свідчить про наявність серологічно споріднених білків у бактеріоцинах *P. carotovora* і в складі бактеріофага ZF-40. Методом імуноблотингу з використанням антисироватки, одержаної до MCTV, виявлені серологічно споріднені білки з молекулярними масами 78, 56, 39, 20 і 18 кД у бактеріоцинів з різних штамів *P. carotovora* та 72 і 39 кД у бактеріофага ZF-40. Можливо, серологічно споріднені білки MCTV і ZF-40 пов'язані з їх килерною специфічністю.

L. A. Maksymenko, N. I. Parkhomenko

Serological related proteins in the composition of phage-tail-like bacteriocins and bacteriophage ZF-40 *Pectobacterium carotovorum subsp. carotovorum*

With the help of rabbit antiserum obtained to phage-tail-like carotovorycine (MCTV) *Pectobacterium carotovorum subsp. carotovorum* J2 and antiserum to structural proteins of bacteriophage ZF-40 by the method of cross-linked double immunodiffusion in agarose gel, the strands of precipitation are obtained that are in agreement with the presence of serological related proteins of bacteriocins *P. carotovora* and proteins of bacteriophage ZF-40. By the method of immunoblotting with the use of antiserum obtained to MCTV, the serologically related bacteriocin proteins with mol. masses 78, 56, 39, 20, and 18 kD and those with 72kD and 39kD of bacteriophage ZF-40 are discovered. It is possible that the serological related proteins of MCTV and ZF-40 are connected with their killer specificity.



УДК 577.29:57.085.23

Г. В. Пасічник, О. О. Поворознюк, І. Р. Горак, Д. С. Геращенко,
О. В. Пономаренко, А. А. Самойленко, Н. В. Биць, Л. Б. Дробот

**Надекспресія адаптерного протеїну Ruk₁/CIN85
в аденокарциномних клітинах молочної залози людини
лінії MCF-7 супроводжується підвищенням
їх хіміорезистентності**

(Представлено академіком НАН України С. В. Комісаренком)

Проведено аналіз чутливості клітин MCF-7 з надекспресією адаптерного протеїну Ruk₁/CIN85 до дії окремих протипухлинних препаратів, а також досліджено стан активності ланок регуляторних систем, потенційно залучених до розвитку хіміорезистентності. Встановлено, що надекспресія Ruk₁/CIN85 супроводжується підвищенням стійкості досліджуваних клітин до дії цисплатину та етопозиду, зростанням активності альдегіддегідрогенази та АТФ-зв'язувальних касетних транспортерів.

На сьогодні досягнуто вагомих успіхів у лікуванні онкологічних захворювань. Крім таких стандартних підходів, як хірургічне втручання, опромінення та хіміотерапія, використовується персоналізоване лікування, скероване на специфічні ланки регуляторних систем пухлинних клітин, що зазнали змін у неоплазіях онкологічних хворих. Незважаючи на значні досягнення в терапії раку, хіміотерапія залишається важливим компонентом лікування. Водночас розвиток стійкості до хіміотерапевтичних препаратів значно знижує ефективність лікування онкологічних захворювань [1, 2]. Зокрема, хіміорезистентність є причиною неефективності терапії в більш ніж 90% пацієнтів з метастатичним раком [3]. У зв'язку зі сказаним з'ясування механізмів, залучених до розвитку хіміорезистентності, є важливим для розробки нових терапевтичних підходів у лікуванні раку.

Розвиток множинної стійкості до лікарських препаратів пов'язаний із блокуванням апоптозу, змінами в регуляції клітинного циклу, активацією систем детоксикації (наприклад, ензиму альдегіддегідрогенази) та АТФ-зв'язувальних касетних (ABC) транспортерів [4, 5]. Для глибшого розуміння тонких механізмів формування хіміорезистентності важливим є дослідження ролі в цьому процесі окремих компонентів сигнальних мереж клітин, зокрема адаптерних протеїнів. Протеїни CIN85 (Cbl-interacting protein of 85 kDa) (у людини) та

© Г. В. Пасічник, О. О. Поворознюк, І. Р. Горак, Д. С. Геращенко, О. В. Пономаренко, А. А. Самойленко, Н. В. Биць, Л. Б. Дробот, 2013

Ruk (regulator of ubiquitous kinase) (у гризунів), відомі також як SETA та CD2BP3 (далі Ruk/CIN85), належать до групи мультифункціональних адаптерних/риштувальних протеїнів. Ruk₁/CIN85 характеризується модульною організацією і складається з трьох SH3 доменів, пролін-багатого району та С-кінцевої суперспіралізованої ділянки [6]. За рахунок зв'язування з численними протеїнами-партнерами досліджуваний адаптер залучений до регуляції мембранного транспорту [6, 7], апоптозу [8, 9], перебудов актинового цитоскелета, клітинної адгезії та інвазії [10]. Все більше з'являється даних, що свідчать про потенційну роль Ruk₁/CIN85 у процесах злоякісної трансформації клітин [10]. Зокрема, результати наших попередніх досліджень виявили підвищення експресії адаптерного протеїну Ruk₁/CIN85 в аденокарциномах молочної залози людини, особливо в зонах інвазивного росту. Встановлено, що сублінії слабо інвазивних аденокарциномних клітин молочної залози людини лінії MCF-7 зі стабільною надекспресією адаптерного протеїну Ruk₁/CIN85 набувають фібробластоподібної морфології, характеризуються зниженням інтенсивності росту та адгезивності, підвищеними виживанням, колонієутворювальною здатністю та рухливістю.

На підставі отриманих даних зроблено висновок, що Ruk₁/CIN85 залучений до посилення трансформувального потенціалу клітин MCF-7 [11]. Наша мета — проаналізувати чутливість клітин MCF-7 з надекспресією Ruk₁/CIN85 до дії окремих протипухлинних препаратів, а також дослідити стан активності ланок регуляторних систем, потенційно залучених до розвитку хіміорезистентності.

Матеріали та методи. Клітини аденокарциноми молочної залози людини лінії MCF-7 вирощували в середовищі DMEM (Dulbecco's modified Eagle's minimum essential medium; Gibco, Invitrogen, США), що містило додатково 2 мМ глютамін, 10% ембріональну сироватку телят (ECT, HyClone, Thermo Scientific, США), пеніцилін (50 од/мл; HyClone, Thermo Scientific, США) та стрептоміцин (50 мкг/мл; HyClone, Thermo Scientific, США), при 37 °С в інкубаторі з 5% CO₂ у зволоженій атмосфері. У дослідженні була використана сублінія MCF-7 з надекспресією Ruk₁/CIN85, отримана і частково охарактеризована раніше (сублінія G9) [11]. Ці клітини культивували у присутності селективного антибіотика G418 (0,5 мг/мл; "Sigma", США). Рівень експресії Ruk₁/CIN85 контролювали вестерн-блот аналізом. Отримання лізатів клітин, визначення концентрації протеїну та вестерн-блот аналіз здійснювали як описано раніше [11]. Детекцію протеїнів на блотах проводили з використанням перших моноклональних анти-Ruk/CIN85 (1 : 1000) [12] та анти-β-actin (1 : 5000) ("Sigma") антитіл. Імунореактивні смуги детектували за допомогою системи для підсиленої хемілюмінесценції (ECL Western Blotting System, "Amersham", Велика Британія).

Чутливість клітин до цисплатину та етопозиду оцінювали за їх впливом на проліферацію з використанням МТТ тесту як описано в роботі [13]. Екстинкцію вимірювали на цифровому спектрофотометрі μ Quant (BioTEK, США) при λ = 570 нм. Метаболічну активність клітин виражали у відсотках відносно контролю. IC₅₀ визначали як концентрацію протипухлинного препарату, що викликала зниження рівня проліферативної активності клітин вдвічі порівняно з такою за його відсутності. Для обчислення IC₅₀, статистичного аналізу і побудови графіків використовували програмне забезпечення Graphpad prism (версія 5.00).

Активність альдегіддегідрогенази визначали за допомогою PicoProbe™ Aldehyde Dehydrogenase Activity Fluorometric Assay Kit (BioVision). Клітини (1 · 10⁶) лізували в 200 мкл ALDH Assay буферу протягом 10 хв на льодяній бані з подальшим центрифугуванням при 12 000 об/хв протягом 5 хв. Потім 50 мкл реакційної суміші, яка містила ALDH Assay буфер, PicoProbe™, Substrate Mix і ацетальдегід, додавали до кожної з лунок з NADH стан-

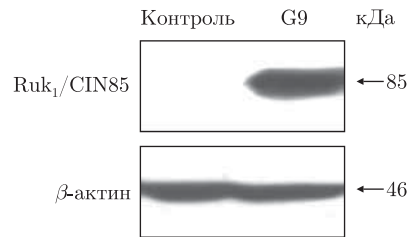


Рис. 1. Вестерн-блот аналіз вмісту Ruk₁/CIN85 у контрольних клітинах MCF-7 та клітинах сублінії G9. Вміст β-актину визначали для підтвердження однакової кількості протеїну в пробах

дартами, досліджуваними зразками та контролями фону. Після інкубації протягом 10 хв флуоресценцію вимірювали на планшетному рідері FL800 (БіоТЕК, США) при 535ex/587em нм і обчислювали активність альдегіддегідрогенази за інструкцією до набору.

Накопичення і виключення родаміну 123 вимірювали як описано раніше [14] з деякими модифікаціями. Спочатку клітини трипсинізували і двічі промивали забуференим фізіологічним розчином (ЗФР), що містив 2% ЕСТ. $1 \cdot 10^6$ клітин суспендували в 100 мкл ЗФР/2% ЕСТ і інкубували з 500 нг/мл родаміну 123 протягом 1 год при 37 °С. Потім клітини промивали двічі ЗФР/2% ЕСТ, ресуспендували в середовищі, що не містило родамін 123, та інкубували протягом 1, 2 та 3 год при 37 °С. Вміст внутрішньоклітинного родаміну 123 визначали за допомогою протокового цитофлуориметра COULTER EPICS XL™ (Beckman Coulter) при 488ex/525em нм.

Усі експерименти проводили у трьох паралелях, як мінімум, тричі. Статистичний аналіз здійснювали за допомогою Microsoft Excel. Визначали парний критерій Стьюдента. Різницю вважали достовірною при значенні $P \leq 0,05$.

Результати та їх обговорення. Для з'ясування залежності між чутливістю клітин до дії окремих хіміотерапевтичних препаратів і рівнем експресії адаптерного протеїну Ruk₁/CIN85 було використано клітини MCF-7 зі стабільною надекспресією Ruk₁/CIN85 (сублінія G9), отримані та охарактеризовані раніше [11]. Як видно з рис. 1, клітини сублінії G9 характеризуються високим рівнем надекспресії Ruk₁/CIN85.

Чутливість контрольних клітин MCF-7 та клітин сублінії G9 досліджували до дії таких препаратів, як цисплатин та етопозид. Цисплатин використовували в концентраціях від 0,01 до 100 мкМ, а етопозид — від 0,1 до 500 мкМ. Клітини інкубували з протицухлинними препаратами протягом 3 діб. Аналіз метаболічної активності оброблених клітин показав, що сублінія G9 зі значним рівнем надекспресії Ruk₁/CIN85 стійкіша до дії досліджуваних хіміотерапевтичних агентів порівняно з контрольними клітинами (рис. 2). Значення IC₅₀ для цисплатину становили $7,79 \pm 2,4$ мкМ для контрольних клітин і $25,6 \pm 9,6$ мкМ для клітин G9 (див. рис. 2, а), для етопозиду — $26,6 \pm 4,0$ і $53,9 \pm 4,2$ мкМ відповідно (див. рис. 2, б). За результатами проведених досліджень величина IC₅₀ виявилась у 3,3 раза більшою для клітин з надекспресією Ruk₁/CIN85, оброблених цисплатином, і в 2 рази більшою для цих же клітин, оброблених етопозидом, порівняно з контрольними клітинами. Слід зазначити, що при низьких концентраціях досліджуваних хіміотерапевтичних препаратів спостерігалася значна відмінність у життєздатності клітин G9, оброблених цисплатином, порівняно з контрольними клітинами і дещо менша для клітин G9, оброблених етопозидом. Після досягнення концентрації препаратів, що відповідали IC₅₀, відмінності у життєздатності досліджуваних клітин ставали менш вираженими. Таким чином, надекспресія Ruk₁/CIN85 супроводжується збільшенням стійкості клітин MCF-7 до дії цисплатину та етопозиду.

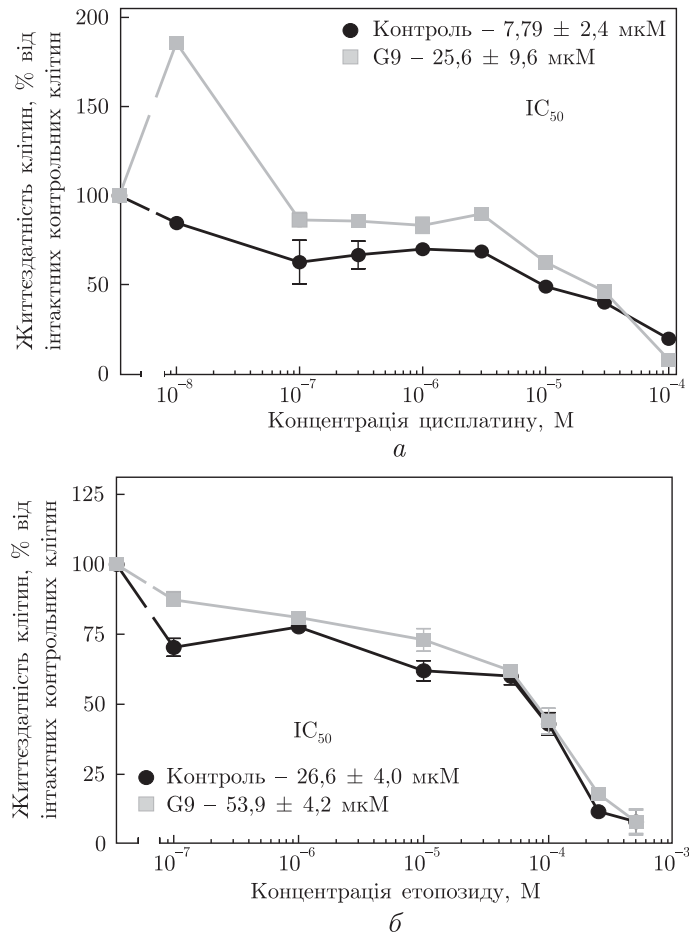


Рис. 2. Життєздатність клітин MCF-7, оброблених цисплатином (а) та етопозидом (б). Наведено середні дані з п'яти експериментів \pm SEM

Для з'ясування можливих механізмів, залучених до підвищення хіміорезистентності клітин, що надекспресують Ruk₁/CIN85, оцінювали активність ензиму системи детоксикації альдегіддегідрогенази та активність АТФ-зв'язувальних касетних (АВС) транспортерів. Активність альдегіддегідрогенази досліджували з використанням комерційного набору PicoProbe™ Aldehyde Dehydrogenase Activity Fluorometric Assay (BioVision). Встановлено, що активність даного ензиму на 36% вища у клітинах сублінії G9 порівняно з контрольними клітинами (рис. 3).

Активність АВС транспортерів оцінюють за ефективністю виключення вітальних барвників (Hoechst 33342, родамін 123) з оброблених клітин [15]. Здатність клітин з надекспресією Ruk₁/CIN85 акумулювати та виключати родамін 123 досліджували протоковою цитофлуориметрією. Поглинання родаміну 123 характеризувалося зменшенням його накопичення клітинами сублінії G9 порівняно з контрольними клітинами. Виключення родаміну 123 оцінювали за кількістю родамін 123-негативних клітин. Вивід даного барвника вивчали в динаміці: після 1, 2 та 3 год інкубації в середовищі, що не містило родамін 123. Як видно з рис. 4, а, у досліджуваних клітинах детектуються дві популяції клітин — з високим та низьким вмістом родаміну 123. Нас цікавила популяція клітин з низьким рівнем ро-

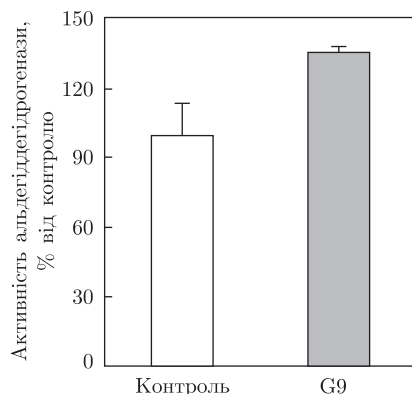


Рис. 3. Активність альдегіддегідрогенази в контрольних клітинах MCF-7 та клітинах сублінії G9. Наведено середні дані з трьох експериментів \pm SEM

дамину 123. Показано, що розмір цієї популяції зростає зі збільшенням часу інкубації як для контрольних клітин, так і клітин, що надекспресують Ruk₁/CIN85 (рис. 4, б). Водночас кількість родамін 123-негативних клітин у кожній часовій точці була вищою для клітин G9 порівняно з контрольними. Різниця в кількості родамін 123-негативних клітин між досліджуваною сублінією та контрольними клітинами MCF-7 виявилась достовірною на 3-тю год інкубації. За результатами проведених досліджень можна зробити висновок, що надекспресія Ruk₁/CIN85 супроводжується збільшенням активності АВС транспортерів.

Таким чином, підвищення стійкості клітин MCF-7 з надекспресією Ruk₁/CIN85 до дії цисплатину та етопозиду порівняно з контрольними клітинами може бути пов'язане, принаймні частково, з активацією альдегіддегідрогенази та АВС транспортерів, які відіграють важливу роль у розвитку хіміорезистентності. Відомо також, що важлива роль у формуванні стійкості до хіміотерапії належить клітинам, що знаходяться в стані проліферативного спокою [4]. Цікаво, що, як було показано раніше, клітини з надекспресією Ruk₁/CIN85 характеризуються зниженням інтенсивності росту [11]. Це може свідчити про те, що частина популяції таких клітин перебуває в стані проліферативного спокою, і, як наслідок, здійснює внесок у зниження чутливості клітин сублінії G9 до дії досліджуваних хіміотерапевтичних препаратів. Крім того, у розвитку хіміорезистентності важливою є активація окремих сигнальних шляхів. Зокрема, РІЗК/Akt/mTOR сигнальний шлях залучений до регуляції таких клітинних відповідей, як клітинний ріст, метаболізм, рухливість та виживаність. Відомо, що активація Akt-залежного сигнального шляху забезпечує зниження чутливості клітин до дії протипухлинних препаратів за рахунок інгібування апоптозу. Наприклад, у клітинах дрібноклітинного раку легені людини пригнічення mTOR супроводжується збільшенням їх чутливості до етопозиду [4]. Раніше було виявлено конститутивну активацію Akt кінрази в клітинах, що надекспресують Ruk₁/CIN85 [11], що узгоджується з отриманими нами даними стосовно підвищення хіміорезистентності до дії цисплатину та етопозиду клітин сублінії G9.

Результати проведених досліджень свідчать про те, що клітини MCF-7 з надекспресією адаптерного протеїну Ruk₁/CIN85 є стійкіші до дії цисплатину та етопозиду порівняно з контрольними клітинами, що може бути зумовлене вищою активністю ензиму детоксикації — альдегіддегідрогенази та АТФ-зв'язувальних касетних транспортерів у цих клітинах від-

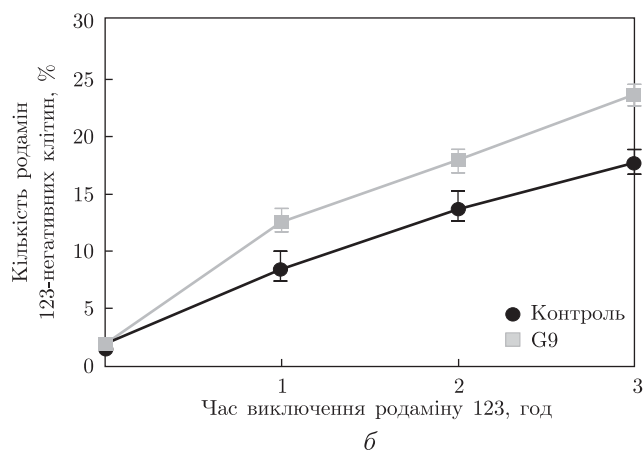
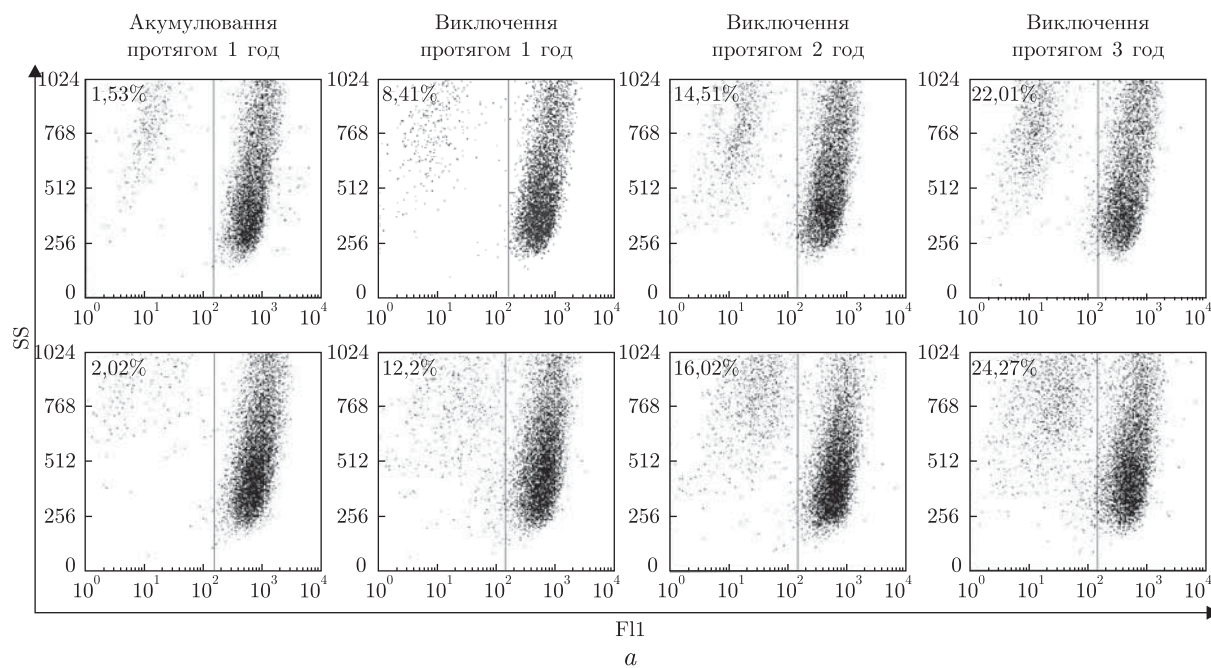


Рис. 4. Ефективність виключення родаміну 123 клітинами MCF-7 та клітинами сублінії G9: *a* — FACS (Fluorescence-activated cell sorting) аналіз вмісту родаміну 123 у клітинах; *б* — динаміка виключення родаміну 123 протягом 3 год. Наведено середні дані з чотирьох експериментів \pm SEM; * статистично значуща відмінність показників клітин сублінії G9 від контрольних при парному порівнянні за *t*-критерієм Стьюдента при $P \leq 0,05$

носно контрольних. Таким чином, можна припустити, що за умов надекспресії Ruk₁/CIN85 потенційно залучений до розвитку хіміорезистентності клітин аденокарциноми молочної залози людини лінії MCF-7.

Дослідження було здійснене за фінансової підтримки цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України "Фундаментальні основи молекулярних та клітинних біотехнологій".

1. Abdullah L. N., Chow E. K. Mechanisms of chemoresistance in cancer stem cells // Clin. and Transl. Med. – 2013. – 2. – P. 1–9.

2. Redmond K. M., Wilson T. R., Johnston P. G., Longley D. B. Resistance mechanisms to cancer chemotherapy // *Front. in Biosc.* – 2008. – **2**. – P. 5138–5154.
3. Longley D. B., Johnston P. G. Molecular mechanisms of drug resistance // *J. Pathol.* – 2005. – **205**. – P. 275–292.
4. Alison M., Lin W., Lim S., Nicholson L. Cancer stem cells: In the line of fire // *Cancer Treat. Rev.* – 2012. – **38**. – P. 589–598.
5. Gottesman M. Mechanisms of cancer drug resistance // *Annu. Rev. Med.* – 2002. – **53**. – P. 615–627.
6. Dikic I. CIN85/CMS family of adaptor molecules // *FEBS Lett.* – 2002. – **529**. – P. 110–115.
7. Havrylov S., Ichioka F., Powell K. et al. Adaptor protein Ruk/CIN85 is associated with a subset of COPI-coated membranes of the Golgi complex // *Traffic.* – 2008. – **9**. – P. 798–812.
8. Gout I., Middleton G., Adu J. et al. Negative regulation of PI 3-kinase by Ruk, a novel adaptor protein // *EMBO J.* – 2000. – **19**. – P. 4015–4025.
9. Narita T., Nishimura T., Yoshizak K., Taniyama T. CIN85 associates with TNF receptor 1 via Src and modulates TNF-alpha-induced apoptosis // *Exp. Cell Res.* – 2005. – **304**. – P. 256–264.
10. Havrylov S., Redowicz M., Buchman V. Emerging roles of Ruk/CIN85 in vesicle-mediated transport, adhesion, migration and malignancy // *Traffic.* – 2010. – **11**. – P. 721–731.
11. Samoylenko A., Vynnytska-Myronovska B., Byts N. et al. Increased levels of the HER1 adaptor protein Ruk1/CIN85 contribute to breast cancer malignancy // *Carcinogenesis.* – 2012. – **33**. – P. 1976–1984.
12. Mayevska O., Shuwayeva H., Igumentseva N. et al. Expression of adaptor protein Ruk/CIN85 isoforms in cell lines of various tissue origins and human melanoma // *Exp. Oncol.* – 2006. – **28**. – P. 275–281.
13. Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays // *J. Immunol. Meth.* – 1983. – **65**. – P. 55–63.
14. Vesuna F., Lisok A., Kimble B., Raman V. Twist modulates breast cancer stem cells by transcriptional regulation of CD24 expression // *Neoplasia.* – 2009. – **11**. – P. 1318–1328.
15. Lizard G., Roignot P., Maymadie M. et al. Flow cytometry evaluation of the multidrug-resistant phenotype with functional tests involving uptake of daunorubicin, Hoechst 33342, or Rhodamine 123: a comparative study // *Cancer Detect. Prev.* – 1995. – **19**. – P. 527–534.

*Інститут біохімії ім. О. В. Палладіна
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 21.06.2013

**А. В. Пасечник, О. А. Поворознюк, І. Р. Горак, Д. С. Геращенко,
О. В. Пономаренко, А. А. Самойленко, Н. В. Биць, Л. Б. Дробот**

**Сверхэкспрессия адаптерного протеина Ruk₁/CIN85
в аденокарциномных клетках молочной железы человека линии
MCF-7 сопровождается повышением их химиорезистентности**

Проведен анализ чувствительности клеток MCF-7 со сверхэкспрессией адаптерного протеина Ruk₁/CIN85 к действию отдельных противоопухолевых препаратов, а также исследовано состояние активности звеньев регуляторных систем, потенциально вовлеченных в развитие химиорезистентности. Установлено, что сверхэкспрессия Ruk₁/CIN85 сопровождается повышением стойкости исследуемых клеток к действию цисплатина и этопозида, увеличением активности альдегиддегидрогеназы и АТФ-связывающих кассетных транспортеров.

G. V. Pasichnyk, O. O. Povorozniuk, I. R. Gorak, D. S. Gerashchenko,
O. V. Ponomarenko, A. A. Samoilenko, N. V. Byts, L. B. Drobot

Overexpression of adaptor protein Ruk₁/CIN85 in human breast adenocarcinoma cell line MCF-7 is accompanied by increased chemoresistance

The analysis of the sensitivity of MCF-7 cells with adaptor protein Ruk₁/CIN85 overexpression to certain antitumor drugs is performed, and the activity of components of regulatory systems potentially involved in the development of chemoresistance is investigated. It is found that Ruk₁/CIN85 overexpression was accompanied by an increased resistance of studied cells to the action of cisplatin and etoposide, as well as by an enhancement of the activity of aldehyde dehydrogenase and ATP-binding cassette transporters.

Академік НАН України В. С. Підгорський, О. Г. Коваленко,
П. М. Болтовець, Б. А. Снопко, О. М. Поліщук

Формування комплексу глюкуроноксиломанану *Tremella mesenterica* Ritz. Fr. з вірусом тютюнової мозаїки як один із можливих механізмів антивірусної дії полісахариду

Встановлено, що глюкуроноксиломанан (ГКМ), виділений із культуральної рідини базидіального гриба Tremella mesenterica Ritz. Fr. (Basidiomycota), пригнічує інфекційність вірусу тютюнової мозаїки (ВТМ). Інактивація вірусу є зворотною, оскільки зменшується при розведенні інокулюма, до якого був доданий ГКМ. За допомогою методу поверхневого плазмонного резонансу показано, що ГКМ взаємодіє з вірусними частками in vitro. Причиною зниження інфекційності вірусу в присутності ГКМ може бути агрегація віріонів, яка виявляється при ультрацентрифугуванні суміші в градієнті густини сахарози та за допомогою трансмісивної електронної мікроскопії.

Серед завдань прикладної фітовірусології важливим є пошук речовин — можливих засобів захисту рослин від вірусних інфекцій. За типом активності антивірусні препарати поділяють на інактиватори, що впливають безпосередньо на вірус, інгібітори інфекції і репродукції вірусів та індуктори вірусостійкості рослин. Серед інгібіторів вірусів відомі білки, полісахариди, аналоги нуклеотидів, нуклеїнових кислот, нуклеозидів, неорганічні сполуки тощо [1].

Останнім часом в галузі пошуку антивірусних препаратів все більше уваги приділяється індукторам стійкості рослин, які пригнічують розвиток вірусної інфекції у рослин внаслідок активації захисних механізмів хазяїна [2]. Здатність індукувати вірусостійкість у рослин виявлено у ряду нуклеїнових кислот, білків та полісахаридів [3, 4]. Серед останніх найбільший інтерес становлять глікополімери, що легко утилізуються рослиною та мікроорганізмами і тому є нешкідливими як для самої рослини, так і для довкілля в цілому. Так, на прикладі вірусу тютюнової мозаїки (ВТМ) показано, що нейтральні манани, продуковані дріжджами, можуть перешкоджати утворенню вірусіндукованих локальних некрозів у надчутливого сорту тютюну, але не впливають на розвиток первинних центрів інфекції у сприйнятливого сорту [3]. На підставі цих та інших даних авторами було висунуто припущення, що антивірусні властивості таких полісахаридів зумовлені їх здатністю сприяти активації захисних механізмів, що базуються на білок-вуглеводній взаємодії, яка не потребує активації клітинного геному та синтезу нових речовин у клітині [4]. З іншого боку, деякі вуглеводні сполуки, як наприклад, глікопротеїн, виділений з плодів тієї ж гриба *Agrocybe aegerita*, що має лектинові властивості, можуть пригнічувати розвиток ВТМ-інфекції у рослинах *Nicotiana glutinosa* завдяки прикріпленню до вірусної частки та перешкодженню процесу інфікування рослинної клітини вірусом [5].

Дослідження антифітовірусних властивостей глюкуроноксиломанану (ГКМ), виділеного з культуральної рідини *Tremella mesenterica*, показали, що даний глікан може пригнічувати ВТМ-інфекцію у надчутливих рослин як при додаванні його до суспензії вірусу, так

і при введенні його в міжклітинний простір листка [6]. Причому остання активність частково блокується в присутності інгібітора транскрипції РНК на матриці ДНК актиноміцину Д [7]. Це дало можливість припустити, що ГКМ впливає як на вірус *in vitro*, так і на процеси клітинного метаболізму, що призводять до активації вірусостійкості рослин *de novo*.

Ми ставили за мету вивчення взаємодії ГКМ з віріонами (антигеном) ВТМ як умови, за якої може відбуватися інактивація вірусу завдяки утворенню неінфекційних комплексів *in vitro*.

Матеріали і методи. Об'єктами досліджень були: ВТМ, штам U₁ та полісахарид ГКМ, виділений з культуральної рідини гриба *Tremella mesenterica* Ritz. Fr. (Heterobasidiaceae) за методикою [8] з деякими модифікаціями.

Біологічні дослідження. Для визначення антивірусної активності ГКМ використовували рослини дурману (*Datura stramonium* L.), вирощені в теплиці за природних умов освітлення, вологості та температури. У досліді використовували рослини у віці 4–6 справжніх листків.

Для дослідження здатності ГКМ взаємодіяти з ВТМ *in vitro*, полісахарид (2 мг/мл) додавали до водної суспензії вірусу (20 мкг/мл) та витримували різні проміжки часу (0, 5, 10, 15, 30 с та 1, 5, 10 хв), після чого інокулювали ліві половинки листків дурману. Праві половинки, які слугували контролем, інокулювали вірусом без препарату.

Зворотність інактивації вірусу в присутності полісахариду вивчали за допомогою послідовних п'ятикратних розведень інкубованої протягом 30 хв суміші ГКМ (5 мг/мл) — ВТМ (2 мг/мл). Праві половинки інокулювали вірусом у відповідному розведенні без додавання препарату.

Ступінь пригнічення вірусної інфекції розраховували за кількістю некрозів на дослідній і контрольній половинках листків за формулою [9]

$$I = \frac{K - D}{K} \cdot 100\%,$$

де I — ступінь інгібування вірусу, %; K — кількість некрозів у контролі; D — кількість некрозів у досліді.

Результати підрахунку некрозів та достовірність отриманих результатів піддавали статистичній обробці загальновідомими методами. На графіках подавали відхилення середньої величини відношення кількості некрозів у досліді до такої у контролі.

Метод поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Для вивчення утворення комплексу між полісахаридом та віріонами ВТМ *in vitro* застосовували метод ППР [10]. Для реалізації методу ми використовували специфічність білка А *Staphylococcus aureus* до Fc-фрагменту імуноглобуліну, з одного боку [11], та формування попередньо утвореного комплексу вірусу з вірусспецифічними антитілами, з іншого. Залежно від відносної концентрації вірусних часток та вірусспецифічних антитіл, комплекси IgG–вірус можуть мати різну кількість IgG на один віріон, що обумовлює варіації щільності як всередині самого комплексу, так і в їх упаковці на поверхні; при цьому середня товщина всього комплексу буде приблизно однаковою внаслідок статистичного характеру взаємодії антивірусних імуноглобулінів із системою відповідних епітопів на поверхні вірусної частки (близько 800 для ВТМ). Тобто в цьому випадку зсув ППР може залежати від параметрів шарів вже в горизонтальній площині. Це дає можливість встановити концентрацію вірусних часток у пробі відповідно до калібрувальної кривої [11, 12].

Для біосенсорних досліджень використовували вищезгаданий препарат ВТМ, специфічну до нього поліклональну кролячу антисироватку (Інститут сільськогосподарської мікробіології НААН України) та білок А *S. aureus* ("Sigma"). Вірус (100 мкг/мл), білок А (50 мкг/мл) і антисироватку (розведення від 1 : 25 до 1 : 1600) розчиняли в сольовому фосфатному буфері (PBS) рН 7,4, ГKM (300 мкг/мл) та KNCS (10^{-2} М, 7 мкл HCl на 1 мл водного розчину), що використовувався нами для захисту білкових молекул від денатурації та надання поверхні додаткового негативного заряду [11]. Дослідження проводили за допомогою сканувального SPR спектрометра "BioHelper-01" [12]. Скляні пластинки $20 \times 20 \times 1$ мм з тонким (40 нм) шаром золота, нанесеним через адгезивний шар хрому (2 нм), фіксували на підтримуючій скляній призмі за допомогою імерсійної рідини (поліфеніловий ефір), показник заломлення якої близький до показника заломлення скла.

Преінкубацію компонентів досліджуваної суміші здійснювали при кімнатній температурі. Для виявлення впливу ГKM на подальшу взаємодію вірусних часток з антитілами вірус інкубували з полісахаридом протягом 30 хв, після чого до суміші додавали антитіла й інкубували ще 30 хв. У контрольних варіантах досліду для дотримання відповідного співвідношення між компонентами реакційної суміші замість полісахариду додавали воду. Час інкубації цієї суміші становив також 30 хв. Виміри здійснювали в проточному режимі. Швидкість потоку становила 50 мкл/хв. Для видалення органічних забруднень поверхню чіпа обробляли сумішшю HCl/H₂O₂/H₂O (40 мкл HCl, 40 мкл H₂O₂, 200 мкл H₂O, співвідношення компонентів 15/15/70). Після ретельного промивання водою наносили розчин KNCS, який потім змивали, після чого наносили буферний розчин для подальшого нормування отриманих результатів. Відтак на поверхню сенсора наносили розчин білка А, а після нього — досліджувану суміш антитіл і вірусу за наявності (дослід) або відсутності (контроль) полісахариду. Після іммобілізації комплексу і промивання поверхні PBS її обробляли гліциновим буфером (рН 2,2), який руйнує зв'язки антигену та антитіл.

Центрифугування в градієнті густини сахарози. Для вивчення взаємодії ВТМ та ГKM застосовували метод центрифугування в градієнті густини сахарози. Для цього в центрифужних пробірках формували лінійний градієнт сахарози від 15 до 45% та наносили на поверхню розчину препарат ВТМ (6 мг/мл) у суміші з ГKM (2 мг/мл) та без нього і піддавали високошвидкісному центрифугуванню при 22 000 об/хв (центрифуга Beckman, ротор SW40). Після центрифугування визначали наявність флуоресціювальних зон в ультрафіолетовому світлі та наявність і стан вірусних часток у зонах та в осаді, що виникли в результаті центрифугування, методом трансмісивної електронної мікроскопії.

Електронна мікроскопія. З метою візуалізації комплексоутворення між ВТМ та ГKM нами було проведено електронно-мікроскопічні дослідження, що дають можливість оцінити стан вірусу в суспензії з полісахаридом. Дослідження виконані на електронному мікроскопі JEM 1400. Для електронної мікроскопії використовували мідні сіточки з формваровою плівкою-підкладкою, які вносили в краплю досліджуваного матеріалу, витримували 1,5 хв та проводили негативне контрастування 2% розчином фосфорно-вольфрамової кислоти (ФВК).

Результати та обговорення. З огляду на особливості хімічної будови досліджуваного нами ГKM, який у своєму складі, поряд з нейтральними моносахаридами манозою та ксилозою, містить у бокових ланцюгах глюкуронову кислоту [14], можна було припустити, що наявність аніонних груп у глікану може сприяти утворенню комплексу його з віріонами ВТМ, зокрема з катіонними групами амінокислот капсидного білка.

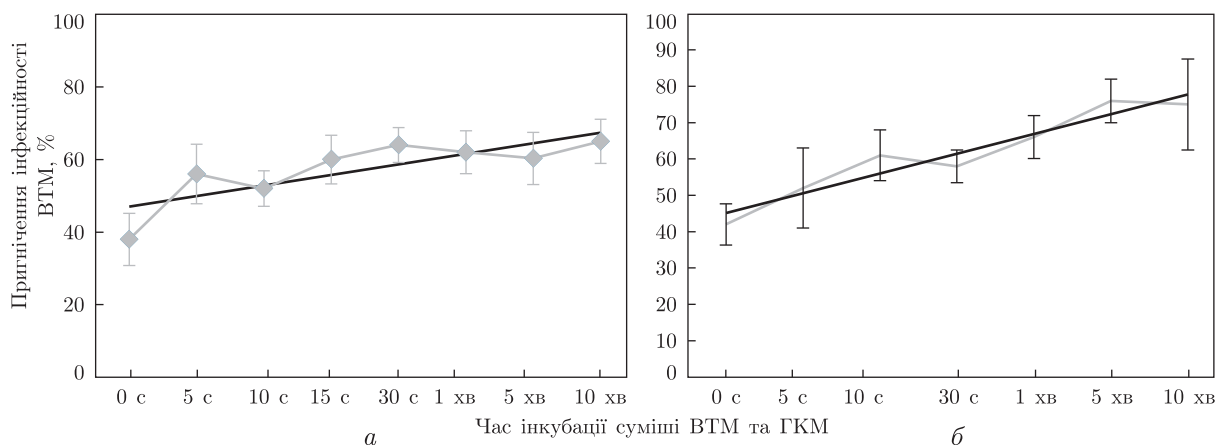


Рис. 1. Пригнічення інфекційності ВТМ на рослинах *D. stramonium* залежно від часу інкубації його з ГKM та фізіологічного стану листя. *a* — інтактні рослини, *б* — ізольовані листки

Для перевірки цієї гіпотези нами проведено ряд біологічних, фізичних та фізико-хімічних експериментів. Спершу необхідно було встановити, чи знижується інфекційність ВТМ залежно від часу інкубації його з полісахаридом. Для цього суспензію ВТМ (20 мкг/мл) змішували з розчином ГKM і суміш, нанесену на листя рослини-індикатора — дурману, інкубували протягом різного часу. У “нульовий” термін, інюляція рослин проходила одночасно зі змішуванням препарату, що виключало реакцію вірусу та глікану поза клітиною. В інші терміни, а саме 5, 10, 30 с, 15 та 10 хв, препарати змішували і реакція відбувалася на поверхні листка. В одному досліді інфікували інтактні рослини, в іншому — ізольовані листки дурману. Встановлено, що в обох випадках з подовженням часу інкубації вірусу з гліканом інактивація ВТМ має тенденцію до зростання, особливо у випадку використання для тестування інфекційності ізольованих листків, хоча найбільше достовірне відхилення точки від наступних точок на прямій у першому випадку спостерігається в “нульовий” час інкубації вірусу та інгібітора (рис. 1). Останнє може вказувати на те, що реакція між вірусом і полісахаридом проходить досить швидко — за 5–30 с, і вже в інші терміни випробування інфекційності інюлюма переважають інші механізми його антивірусної дії, зокрема активація захисних механізмів рослини, що веде до локалізації вірусної інфекції та розвитку індукованої ним вірусної резистентності клітин хазяїна. Останню думку підтверджує той факт, що крива пригнічення інфекційності ВТМ на ізольованих листках, де вірусіндуковані механізми стійкості ослаблені завдяки фізіологічному стресу (ізоляція листків), має більш крутий нахил, ніж така для інтактних рослин.

Для виявлення міцності можливого комплексу ГKM–ВТМ та зворотності його утворення нами було зроблено серію п’ятикратних розведень вихідної суміші компонентів, що інкубувалась при кімнатній температурі протягом 30 хв, з наступним тестуванням інфекційності вірусу на тій самій рослині-індикаторі — дурмані. Встановлено, що при розведенні суміші і, отже, зменшенні концентрації вірусу та ГKM у ній антивірусна активність полісахариду поступово знижується (рис. 2). Так, пригнічення інфекційності вірусу в нерозведених суміші становить майже 80%, у розведеннях 1 : 5, 1 : 25, 1 : 125 — 58, 48 та 20% відповідно. При цьому концентрація в суміші ГKM/ВТМ при однаковому співвідношенні взаємодіючих компонентів (1 : 2,5) становила 5000/2000, 1000/400, 200/80, 40/16 мкг/мл відповідно.

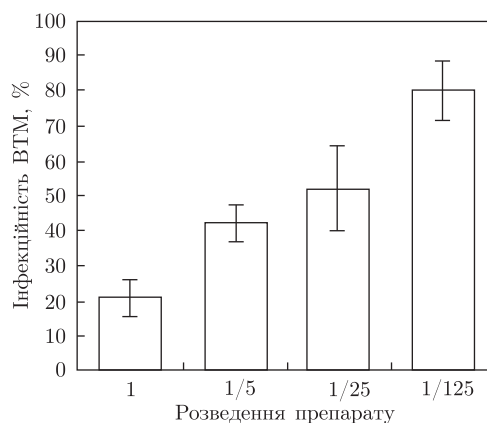
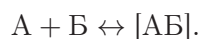


Рис. 2. Зворотність інактивації ВТМ у присутності ГKM (5 мг/мл), виявлена при розведенні інкубаційної суміші

Отже, ГKM може утворювати нетривкі комплекси з віріонами ВТМ *in vitro*. Така взаємодія істотно не впливає на структурно-функціональну цілісність віріону, на що вказує збереження інфекційної активності ВТМ при розведенні суміші. В умовах нашого експерименту у водному середовищі між взаємодіючими компонентами — ГKM та ВТМ, вірогідно, встановлюється динамічна рівновага за типом зворотної фізико-хімічної взаємодії:



При наявності надлишку одного з компонентів, а саме ГKM, фізико-хімічна реакція іде у напрямку утворення комплексу АБ. При зменшенні концентрації ГKM в суміші комплекс розпадається, тобто утворення його, а отже, і сама інактивація вірусу має зворотний характер. Найімовірніше, у даному випадку, має місце електростатична взаємодія *in vitro* між карбоксильними групами залишків глюкуронової кислоти ГKM та протилежними зарядженими групами амінокислот білка оболонки ВТМ. Такий механізм інактивації вірусу відомий для полілізину, полівініламіну тощо [15].

Для підтвердження утворення комплексу ГKM та ВТМ *in vitro* у подальших експериментах було проведено дослідження можливої взаємодії компонентів методом ППР. Аналізуючи концентраційну залежність для ВТМ у сталій концентрації 100 мкг/мл і набору розведень специфічних антитіл від 1 : 25 до 1 : 1600, можна зазначити, що при оптимальному для детекції співвідношенні між антитілами і вірусом (у досліджуваному випадку воно відповідає розведенню сироватки 1 : 200) комплекси антиген-антитіло утворюють на поверхні найбільш щільну структуру і сигнал при цьому закономірно досягає свого максимуму (рис. 3). При надмірній кількості (малі розведення) або нестачі (великі розведення) антитіл сигнал закономірно знижується. Сильні сигнали при малих розведеннях обумовлені утворенням багатокомпонентних комплексів антитіла — ВТМ, які відповідають формуванню на поверхні асоціатів [13].

Коли в систему додається такий чинник, як аніонний полісахарид ГKM, величина сигналу знижується. Таким чином, внаслідок взаємодії полісахариду з поверхнею вірусної частки кількість антитіл, які сполучаються з ВТМ, істотно зменшується, що призводить як до зменшення величини сигналу ППР (приблизно у 2 рази в максимумі), так і до зміни положення цього максимуму до 1 : 800. Це може свідчити про те, що внаслідок селективної взаємодії з білком оболонки вірусу ГKM, з одного боку, зменшує кількість можливих сайтів

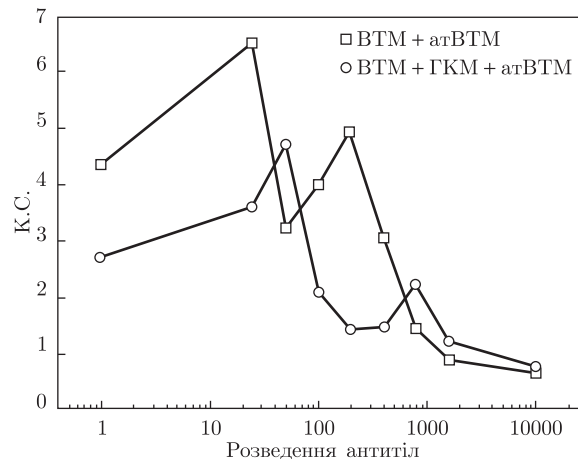


Рис. 3. Результати вивчення утворення комплексу ВТМ–ГКМ методом ППР: залежність величини резонансного кута від концентрації антитіл до ВТМ (atBTM) в суміші за відсутності та наявності ГКМ

зв'язування антигену з антитілами, з іншого — надає вірусній частці додатковий від'ємний заряд.

Ця думка підтверджується також даними про структуру молекули ГКМ (молекулярна маса $(1,3-1,5) \cdot 10^6$ Да), що складається з лінійного каркасу α -(1→3) зв'язаної D-манози у головному ланцюгу та ксилози і глюкуронової кислоти у бокових ланцюгах полімеру. Остання завдяки негативно зарядженим карбоксильним групам обумовлює аніонну структуру полісахариду [14].

Оскільки структурно-функціональна цілісність віріонів у присутності ГКМ не порушувалася, важливо було дослідити, чи здатний цей глікополімер призводити до агрегації вірусних часток, що також може бути чинником, що спричиняє зменшення інфекційності інокулюма. Для дослідження можливості агрегації віріонів під впливом ГКМ нами використано метод центрифугування в градієнті густини сахарози в поєднанні з електронною мікроскопією. Для цього до суспензії ВТМ (2 мг/мл) додавали ГКМ до кінцевої концентрації 5 мг/мл, суміш інкубували протягом 30 хв, вносили в центрифужну пробірку зі сформованим лінійним градієнтом концентрації сахарози (15–45%) та піддавали центрифугуванню. Контролем служив такий же препарат ВТМ без полісахариду. В процесі центрифугування вірус як у досліді, так і в контролі розділювався на дві зони: на дні пробірки та в зоні, що відповідала 25%-й сахарозі (дані не наведено). Той факт, що опалесцювальна зона вірусу в досліді і контролі мала однакове положення, може свідчити про неможливість виділення комплексу ВТМ з ГКМ із загальної маси вірусу методом центрифугування в градієнті густини сахарози, очевидно, завдяки тому, що молекулярна маса вірусу і комплексу його з полісахаридом різниться мало. Проте, за допомогою електронної мікроскопії встановлено, що в осаді вірус, оброблений ГКМ, на відміну від необробленого контролю, мав агрегований стан (рис. 4, б). Причому агрегація віріонів “бік-в-бік” спостерігалася також у опалесцювальній зоні (див. рис. 4, в). Тобто під впливом ГКМ може мати місце агрегація вірусних часток, що призводить до зменшення інфекційності вірусного інокулюма в присутності ГКМ.

Отже, наші біологічні досліді та перевірка їхніх результатів методами ППР та електронної мікроскопії показують, що екзоцелюлярний полісахарид ГКМ *Tremella mesenterica* може утворювати комплекси з віріонами ВТМ, обумовлюючи агрегацію віріонів *in vitro*,

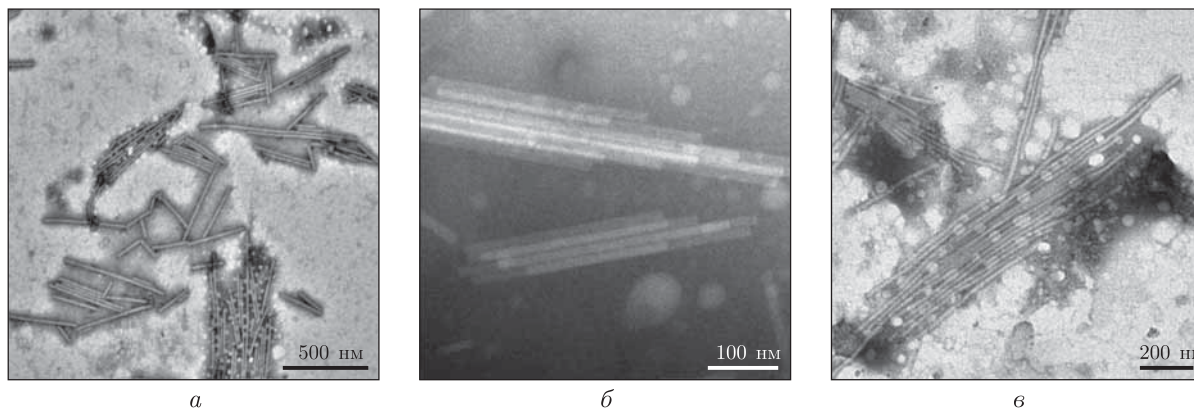


Рис. 4. Електронна мікроскопія ВТМ, отриманого з опалесцювальної зони, що формувалася після центрифугування в градієнті густини сахарози: а — вірус після центрифугування без ГКМ; б, в — вірус після центрифугування в присутності ГКМ

вірогідно, завдяки іонній взаємодії між карбоксильними групами уронової кислоти та протилежно зарядженими групами капсидного білка вірусу. Оскільки відомо, що ГКМ може пригнічувати розвиток вірусної інфекції в рослинах тютюну та дурману [8, 9], даний ефект може відігравати певну роль у реалізації антивірусної активності полісахариду. В результаті адсорбції ГКМ на віріоні, ймовірно, блокується взаємодія вірусу з клітиною, а також сам процес її інфікування. Подальші дослідження в цьому напрямку можуть дати важливу інформацію щодо дії глікополімерів на перебіг вірусного патогенезу і функціонування механізмів вірусостійкості у рослин.

Робота виконана за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (проект ДЗ/479-2009) та Українського науково-технологічного центру України (проект 4973).

1. Дьяков Ю. Т., Коваленко А. Г. Механизмы устойчивости растений к вирусам и грибам. – Москва: ВИНТИ, 1983. – 167 с.
2. Kovalenko A. G., Grabina T. D., Kolesnik L. V. et al. Virus resistance induced with mannan sulphates in hypersensitive host plants // J. Phytopathol. – 1993. – **137**. – P. 133–147.
3. Коваленко О. Г., Телегеева Т. А., Штакун А. В., Погоріла З. О. Вплив деяких моно- і полісахаридів на локалізацію вірусної інфекції та індуквану вірусостійкість у рослин // Біополімери і клітина. – 2000. – **16**, № 2. – С. 53–59.
4. Коваленко А. Г. Белок-углеводное взаимодействие в реализации устойчивости растений к вирусам // Микробиол. журн. – 1993. – **55**, № 6. – С. 76–91.
5. Sun H., Zhao C. G., Tong X., Qi Y. P. A lectin with mycelia differentiation and antiphytovirus activities from the edible mushroom *Agrocybe aegerita* // J. Biochem. and Molec. Biol. – 2003. – **36**, No 2. – P. 214–222.
6. Коваленко О. Г., Поліщук О. М. Вплив глюкуроноксилومانану *Tremella mesenterica* Ritz. Fr. (Basidiomycota) на стійкість рослин до вірусу тютюнової мозаїки // Микробиол. журн. – 2009. – **71**, № 1. – P. 50–56.
7. Kovalenko O. G., Polishchuk O. M., Wasser S. P. Virus resistance induced with glucuronoxylomannan of *Tremella mesenterica* Ritz.: Fr. (Heterobasidiomycetes) in the hypersensitive host plants // Int. J. Med. Mushrooms. – 2009. – **2**. – P. 199–205.
8. Kakuta M., Sone Y., Umeda T., Misaki A. Comparative structural studies on acidic heteropolysaccharides isolated from “Shirokikurage”, fruit body of *Tremella fuciformis* Berk, and the growing culture of its yeast-like cells // Agric. Biol. Chem. – 1979. – **43**, No 8. – P. 1659–1668.
9. Коваленко О. Г. Пригнічення системної індукваної стійкості рослин до вірусів при зануренні первинно інокульованих листків у воду // Микробиол. журн. – 1988. – **50**, No 4. – P. 62–68.

10. Boltovets P. M., Polishchuk O. M., Kovalenko O. G., Snopok B. A. A simple SPR-based method for the quantification of the effect of potential virus inhibitors // *Analyst.* – 2013. – **138.** – P. 480–486.
11. Lee H. J., Yan Y., Marriott G., Corn R. M. Quantitative functional analysis of protein complexes on surfaces // *J. Physiology.* – 2005. – **15.** – P. 61–71.
12. Boltovets P. M., Boyko V. R., Kostikov I. Yu., Dyachenko N. S., Snopok B. A., Shirshov Yu. M. Simple method for plant virus detection: effect of antibody immobilization technique // *J. Virol. Methods.* – 2002. – **105,** No 1. – P. 141–146.
13. Snopok B., Yurchenko M., Szekeley L. et al. SPR based immuno-capture approach for in vitro analysis of protein complex formation: mapping of MRS18–2 binding site on retinoblastoma protein // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2006. – **386.** – P. 2063–2073.
14. Vinogradov E., Petersen B., Duubs J. O., Wasser S. The structure of glucuroxylomannan produced by culinary-medicinal yellow brain mushroom (*Tremella mesenterica* Ritz.: Fr., Heterobasidiomycetes) grown as on cell biomass in submerged culture // *Carbohydrate Research.* – 2004. – **339.** – P. 1483–1489.
15. Stahmann M. A., Cothoskar S. S. The inhibition of the infectivity of tobacco mosaic virus by some synthetic and natural polyelectrolytes // *Phytopathology.* – 1958. – **48.** – P. 362–365.

Інститут мікробіології і вірусології
і.м. Д. К. Заболотного НАН України, Київ
Інститут фізики напівпровідників
і.м. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ

Надійшло до редакції 08.05.2013

Академик НАН України В. С. Подгорский, А. Г. Коваленко, П. Н. Болтовец,
Б. А. Снопок, Е. Н. Полищук

Формирование комплекса глюкуроноксиломаннана *Tremella mesenterica* Ritz. Fr. с вирусом табачной мозаики как один из возможных механизмов антивирусного действия полисахарида

Установлено, что глюкуроноксиломаннан (ГКМ), выделенный из культуральной жидкости базидиального гриба *Tremella mesenterica* Ritz. Fr. (Basidiomycota), подавляет инфекционность вируса табачной мозаики (ВТМ). Инактивация вируса обратима, поскольку она уменьшается при разведении инокулюма, к которому добавлялся ГКМ. С помощью метода поверхностного плазмонного резонанса показано, что ГКМ взаимодействует с вирусными частицами *in vitro*. Причиной снижения инфекционности вируса в присутствии ГКМ может быть агрегация вирионов, которая выявляется при ультрацентрифугировании смеси в градиенте плотности сахарозы и с помощью трансмиссивной электронной микроскопии.

Academician of the NAS of Ukraine V. S. Podgorsky, A. G. Kovalenko,
P. N. Boltovets, B. A. Snopok, E. N. Polishchuk

Formation of a complex of glucuronoxylomannan *Tremella mesenterica* Ritz. Fr. with tobacco mosaic virus as one of the possible mechanisms of polysaccharide's antiviral activity

It is found that glucuronoxylomannan (GXM) obtained from basidiomycetes *Tremella mesenterica* Ritz. Fr. (Basidiomycota) culture liquid inhibits the infectivity of tobacco mosaic virus (TMV). Virus inactivation is invertible, since it reduces after inoculum containing GXM is diluted. By the method of surface plasmon resonance, it has been shown that GXM interacts with viral particles *in vitro*. The reason for a decrease in the infectivity of viral particles in the presence of GXM can be the virion aggregation, which is detected by centrifugation of a mixture under a sucrose density gradient and by using transmissive electron microscopy.



УДК 537

А. П. Бурлака, О. С. Цибулін, Є. П. Сидорик, С. М. Лукін,
В. М. Поліщук, С. І. Цехмістренко, І. Л. Якименко

Окисно-індуковані пошкодження у клітинах ембріонів Japanese Quail при дії радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц

(Представлено академіком НАН України В. Ф. Чехуном)

*Радіовипромінювання низької інтенсивності ($0,25 \text{ мкВт/см}^2$) стандарту GSM 900 МГц чинить виражений прооксидантний ефект на клітини ембріонів Japanese Quail. Дія випромінювання впродовж 158–360 год на ембріони *in ovo* (імпульси по 48 с щохвилини) призводила до вірогідного зростання швидкості генерування супероксидних радикалів та оксиду азоту, рівнів перекисів ліпідів та 8-оксогуанозину в клітинах ембріонів. При цьому активність супероксиддисмутази та каталази у тканинах опромінених ембріонів виявилася достовірно пригніченою.*

Стрімке поширення систем мобільного зв'язку викликало закономірну насторогу науковців та громадськості щодо можливих негативних наслідків нових джерел радіовипромінювання для здоров'я людини. Епідеміологічні дослідження останніх років підтвердили, що довготривале та інтенсивне використання мобільного зв'язку може спричиняти значні ризики для здоров'я людини внаслідок надмірного радіоопромінення. Так, виявлено достовірне зростання ризиків розвитку гліом, менінгітом, невриноом слухового нерву, пухлин біляушних слинних залоз, головного болю, відчуття фізичного дискомфорту у користувачів мобільним зв'язком при багаторічному (5–10 років) інтенсивному користуванні мобільними телефонами [1]. У той же час упродовж останніх років виявлено стійку динаміку зростання відсотка електрогіперчутливих людей серед загального населення розвинених країн (від сотих процента на початку 1990-х років до дев'яти–одинадцяти відсотків у різних країнах після 2005 р.) [2].

Характерними симптомами гіперчутливості людей до тривалого опромінення неіонізуючим електромагнітним випромінюванням є симптом хронічної втоми, підвищена збудливість, головні болі, шум у вухах, подразнення шкіри, гормональні дисбаланси [3].

© А. П. Бурлака, О. С. Цибулін, Є. П. Сидорик, С. М. Лукін, В. М. Поліщук, С. І. Цехмістренко,
І. Л. Якименко, 2013

Серед найбільш значимих біологічних ефектів низькоінтенсивного радіовипромінювання на клітинному рівні є виражена прооксидантна та мутагенна дія певних режимів опромінення [4, 5]. При цьому біологічні ефекти опромінення виявляються при інтенсивностях, значно менших за міжнародні норми електромагнітної безпеки. Проте ефективність радіоопромінення істотно залежить як від параметрів опромінення, так і від біологічної моделі, використаної в тому або іншому дослідженні.

Раніше нами [6] на моделі ембріону Japanese Quail (перепела японського) було продемонстровано виражений дозозалежний мутагенний ефект радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц при інтенсивностях, які були на три порядки нижчими за рекомендації Міжнародної комісії із захисту від неіонізуючого випромінювання. Для з'ясування причин таких впливів у даній роботі нами на цій же біологічній моделі досліджено ефекти наднизьких інтенсивностей радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц щодо показників оксидативного стресу у живих клітинах.

Опромінення ембріонів Japanese Quail *in ovo* здійснювали за допомогою комерційної моделі мобільного телефону (Nokia 3120) стандарту GSM 900 МГц, максимально наблизивши параметри випромінювання до того, що діє на реальних користувачів мобільним зв'язком. Активація телефону була реалізована за допомогою програми автодозвону (Autoringup, Росія). Дзвінок тривав близько 48 с, пауза між дзвінками — близько 12 с. Таким чином, режим опромінення був переривчастий: 48 с — опромінення та 12 с — пауза. Під час дзвінка телефон генерував радіовипромінювання з частотою 890–915 МГц та частотою зміни каналу 217 Гц. Телефон був розміщений на пластиковій підставці на відстані 3 см від поверхні інкубаційних яєць дослідної групи. Середня інтенсивність радіовипромінювання на поверхні інкубаційного яйця під час дзвінка становила 0,25 мкВт/см². Ембріони дослідної групи піддавалися як мінімум 158-годинному опроміненню. Цей час включав 120 год (5 діб) опромінення ембріонів *in ovo* при кімнатній температурі перед закладкою на інкубацію на 38 год; 120 год (5 діб) або 240 год (10 діб) опромінення після початку інкубації (залежно від строку аналізу). Дослідні й контрольні групи впродовж усього експерименту були екрановані кількома шарами алюмінієвої фольги й розміщені на відстані 10 сантиметрів одна від одної. Фонове радіовипромінювання в лабораторії становило 0,001 мкВт/см², у зоні знаходження контрольних ембріонів — 0,002 мкВт/см².

Стан прооксидантно-антиоксидантної рівноваги в клітинах ембріонів оцінювався за швидкістю генерування супероксидних радикалів (O₂⁻) та оксиду азоту (NO), рівнем перекисів ліпідів та 8-гідрокси-2'-дезоксигуанозину (8-оксогуанозин, 8-охо-dG) та активністю ферментів антиоксидантного захисту — супероксиддисмутази (СОД), каталази та церулоплазміну.

Кількісне визначення швидкості генерування супероксидних радикалів в мітохондріях клітин ембріона проводилося методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) на комп'ютеризованому спектрометрі ЕПР PE-1307 із застосуванням спінового уловлювача — 1-гідрокси-4-диметиламіно-2,2,6,6-тетраметил-піперидин дигідрохлориду, який внаслідок взаємодії з супероксидними радикалами відновлюється до стабільного нітроксильного радикала. Концентрація спінового уловлювача в досліджуваній пробі становила 0,5 мМ. Реєстрація спектрів ЕПР проводилася при кімнатній температурі тричі через кожні 2 хв. Швидкість генерування супероксидних радикалів у зразках розраховували за динамікою інтенсивності ЕПР сигналу нітроксильного радикала.

Швидкість генерації оксиду азоту в ембріональних клітинах визначалася методом ЕПР при застосуванні спінового уловлювача диетилдитіокарбамату (Sigma). Реєстрація спектрів

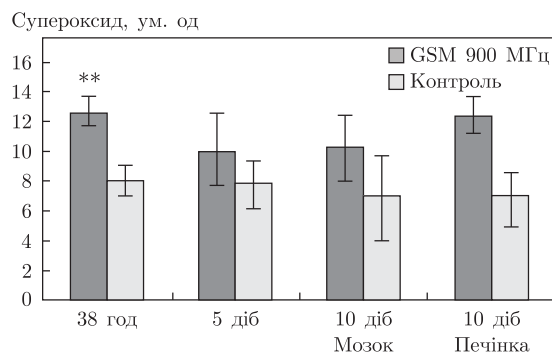


Рис. 1. Швидкість генерування супероксидного радикала у клітинах ембріонів Japanese Quail при дії низькоінтенсивного ($0,25 \text{ мкВт/см}^2$) радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц ($n = 5-7$; $M \pm m$; ум. од.)

ЕПР проводилася при температурі рідкого азоту (77 К) після 5 хв інкубації зразків у присутності спінового уловлювача. Накопичення оксиду азоту в зразках оцінювалося за динамікою інтенсивності сигналу ЕПР з $g = 2,03$.

Рівень перекисного окислення ліпідів у тканинах визначався за стандартною методикою у реакції з тіобарбітуровою кислотою [7].

Рівень молекулярного маркера окисного ушкодження ДНК — 8-оксогуанозина в клітинах визначався шляхом твердофазної екстракції із тканин ембріонів [8].

Ідентифікацію і визначення вмісту 8-охо-dG проводили спектрофотометрично при довжині хвилі 260 нм.

Активність СОД, каталази та вміст церулоплазміну визначали за стандартними методиками за спектрофотометричною оцінкою кінцевих продуктів реакцій [9–11].

Дія радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц з інтенсивністю $0,25 \text{ мкВт/см}^2$ на перепелині ембріони призвела до вираженого прооксидантного ефекту у тканинах ембріонів упродовж усього періоду аналізу (38 год–10 діб розвитку).

Так, інтенсивність генерування супероксидних радикалів у гомогенатах тканин опромінених ембріонів зроста порівняно з контролем на 38-му годину та 5-ту добу інкубації, відповідно, на 57,5% ($p < 0,01$) та 29,5%. (рис. 1). У тканинах печінки 10-добових ембріонів рівень супероксидного радикала зріс внаслідок опромінення на 78,6% ($p < 0,05$), у тканинах мозку — на 51,5% порівняно з контролем.

Рівень оксиду азоту зріс у гомогенатах тканин опромінених ембріонів на 80% ($p < 0,001$) на 38-му годину розвитку та на 56,8% ($p < 0,001$) на 5-ту добу розвитку порівняно з контролем (рис. 2). У печінці опромінених 10-добових ембріонів рівень NO виявився на 38% ($p < 0,05$), і у тканинах мозку — на 64,5% ($p < 0,05$) вищим, ніж у контролі.

Рівень перекисів ліпідів також виявився істотно підвищеним у тканинах ембріонів, що зазнали впливу радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц: на 38-му годину — на 32,2%, на 5-ту добу — на 14,5% ($p < 0,01$), на 10-ту добу у тканинах серця — на 32,1% ($p < 0,01$), у тканинах печінки — на 25%, і тканинах мозку — на 22,6% порівняно із контролем (рис. 3).

Радіоопромінення перепелиних ембріонів призвело до вираженого зростання рівнів 8-охо-dG у клітинах. Так, рівень 8-охо-dG у клітинах опромінених 38-годинних ембріонів зріс на 128% ($p < 0,001$) і у клітинах опромінених 5-добових ембріонів — на 229% ($p < 0,001$) порівняно з контролем. Тобто при використаному режимі радіоопромінення окисне ушкодження ДНК, а саме, окиснення гуаніну, в ембріональних клітинах мало виражений та стійкий характер.

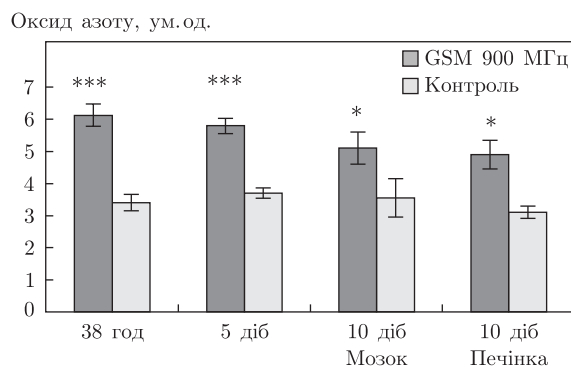


Рис. 2. Швидкість генерування оксиду азоту у клітинах ембріонів Japanese Quail при дії низькоінтенсивного ($0,25 \text{ мкВт/см}^2$) радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц ($n = 5-7$; $M \pm m$; ум. од.)

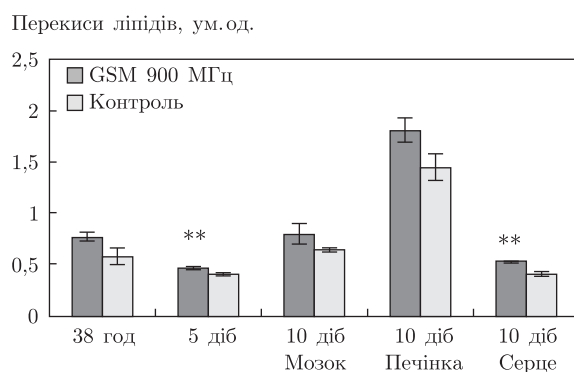


Рис. 3. Рівень перекисів ліпідів у клітинах ембріонів Japanese Quail при дії низькоінтенсивного ($0,25 \text{ мкВт/см}^2$) радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц ($n = 5-7$; $M \pm m$; ум. од.)

Внаслідок дії радіовипромінювання на ембріони істотних змін зазнала і активність аналізованих ферментів антиоксидантного захисту (табл. 1). Так, активність СОД, ферменту, що знешкоджує супероксид-радикал у клітинах, перетворюючи його на перекис водню, виявилася достовірно пригніченою у тканинах 5-добових ембріонів (на 34,4%; $p < 0,05$) та у тканинах серця 10-добових ембріонів (на 48,3%; $p < 0,05$). Вочевидь, стійке збіль-

Таблиця 1. Активність ферментів антиоксидантного захисту в гомогенатах тканин ембріонів Japanese Quail при дії низькоінтенсивного ($0,25 \text{ мкВт/см}^2$) радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц ($n = 5-7$; $M \pm m$; ум. од.)

| Показники | 38-годинні ембріони | 5-добові ембріони | 10-добові ембріони | | |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|
| | | | Мозок | Печінка | Серце |
| СОД | | | | | |
| контроль | $0,299 \pm 0,037$ | $0,509 \pm 0,03$ | $0,351 \pm 0,023$ | $0,505 \pm 0,038$ | $0,554 \pm 0,036$ |
| дослід | $0,297 \pm 0,023$ | $0,378 \pm 0,037^*$ | $0,425 \pm 0,03$ | $0,543 \pm 0,029$ | $0,374 \pm 0,056^*$ |
| Каталаза | | | | | |
| контроль | $6,877 \pm 0,207$ | $8,08 \pm 1,27$ | $4,563 \pm 0,0442$ | $33,011 \pm 1,996$ | $2,224 \pm 0,1388$ |
| дослід | $5,728 \pm 0,317^*$ | $12,96 \pm 0,77^*$ | $4,656 \pm 0,0609$ | $26,047 \pm 1,71^*$ | $2,771 \pm 0,2075$ |
| Церулоплазмін | | | | | |
| контроль | $8,588 \pm 0,239$ | $3,563 \pm 0,19$ | $4,775 \pm 0,199$ | $9,071 \pm 0,508$ | $6,763 \pm 0,187$ |
| дослід | $10,719 \pm 0,442^{**}$ | $4,638 \pm 0,134^{***}$ | $7,613 \pm 0,214^{***}$ | $9,377 \pm 0,585$ | $5,45 \pm 0,227^{***}$ |

Примітка. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$ порівняно з контролем.

шення супероксид-радикала у тканинах ембріона внаслідок хронічної дії радіовипромінювання призвело до виснаження першої ланки ферментативної системи антиоксидантного захисту.

Активність каталази, ферменту, що знешкоджує перекис водню у клітинах, також виявилася достовірно зниженою внаслідок радіоопромінювання у тканинах 38-годинних ембріонів та у печінці 10-добових ембріонів (на 20%; $p < 0,05$ та 21%; $p < 0,05$, відповідно). Проте у тканинах опромінених 5-добових ембріонів на фоні достовірного підвищення рівня супероксиду та перекисів ліпідів при пригніченні активності СОД активність каталази виявилася значно, на 60,4% ($p < 0,05$), підвищеною. Значних змін зазнав і вміст церулоплазміну, основного антиоксиданту плазми крові, у тканинах опромінених ембріонів. Зокрема, впродовж усього аналізованого періоду вміст церулоплазміну у гомогенатах опромінених ембріонів був на 24,8–59,4% ($p < 0,001$) вищим, ніж у контролі (за виключенням вірогідного зниження вмісту ферменту у тканинах серця 10-добових ембріонів). При цьому найбільших змін внаслідок опромінювання вміст ферменту зазнав у тканинах мозку 10-добових ембріонів. Підвищений вміст церулоплазміну, як і підвищена активність каталази у тканинах 5-добових ембріонів при дії радіовипромінювання, очевидно, є компенсаторною реакцією ферментної ланки антиоксидантної системи на значне збільшення активних форм кисню в клітинах та пригнічення активності СОД.

Таким чином, нами виявлено виражені ознаки оксидативного стресу у тканинах перепелиних ембріонів при дії надмалих інтенсивностей радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц. Зміни мали системний характер і включали стійке зростання рівнів продукції супероксидного радикалу, оксиду азоту, інтенсивності перекисного окислення ліпідів та рівня окисного ушкодження ДНК при пригніченні активності ключових ферментів антиоксидантного захисту.

Слід наголосити, що використана в наших досліджах інтенсивність радіовипромінювання стандартної (комерційної) моделі мобільного телефону стандарту GSM була на порядок нижча за національні норми електромагнітної безпеки в Україні і на три порядки нижча за рекомендовані обмеження Міжнародної комісії із захисту від неіонізуючого випромінювання [12].

При цьому раніше в ряді лабораторій на біологічних моделях *in vivo* та *in vitro* було виявлено прооксидантну дію радіовипромінювання стандарту GSM, але при значно вищих інтенсивностях випромінювання [5, 13]. З огляду на отримані нами дані щодо можливості достовірних негативних впливів наднизьких інтенсивностей радіовипромінювання стандарту GSM на перебіг окисних процесів та стан ферментної ланки антиоксидантної системи у живих клітинах, виникає необхідність ретельного моніторингу можливого негативного впливу радіовипромінювання засобів мобільного зв'язку на здоров'я людини. Попри чисельні епідеміологічні дані щодо зростання ризиків розвитку цілого ряду захворювань, включаючи ризики розвитку новоутворень при довготривалому користуванні засобами мобільного зв'язку, і попри рішення ВООЗ про визнання радіовипромінювання можливим канцерогеном [14], механізм таких впливів значною мірою залишався незрозумілим. Враховуючи широкий спектр потенційної небезпеки надлишкової продукції активних форм кисню в клітинах, зокрема, участь АФК в окисному ушкодженні ДНК та потенціюванні пошкоджень, що викликають злоякісну трансформацію клітин [15], наведені нами результати викликають велику насторогу. Показово, що у деяких модельних досліджень *in vivo* було продемонстровано захисну дію екзогенних антиоксидантів щодо негативних впливів радіовипромінювання стандарту GSM.

Отримані нами дані свідчать, що радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц за умови його хронічного впливу на ембріони призводить до виражених змін у метаболізмі мітохондрій ембріональних клітин, що, вочевидь, обумовлене порушенням механізму транспорту електронів в електронтранспортному ланцюзі та активацією систем генерування супероксидних радикалів. Крім того, відбувається виражена активація NO-синтазних систем в ембріональних клітинах, що виражається у стійкому збільшенні рівня продукції NO в клітинах опромінених ембріонів. Результатом активації продукції супероксидного радикала та оксиду азоту в клітинах на фоні зниження активності ключових ферментів антиоксидантного захисту (СОД та каталази) є активація перекисних процесів та значне, більше, ніж у 2–3 рази, зростання рівня окисного ушкодження ДНК у клітинах 38-годинних та 5-добових ембріонів. Важливим є те, що наведений сценарій прооксидантних змін в ембріональних клітинах виявлявся при наднизькій інтенсивності радіовипромінювання GSM стандарту, що відповідає рівням радіовипромінювання найбільш безпечних сучасних моделей мобільних телефонів. Це, в свою чергу, ставить питання про нагальну необхідність широкого впровадження принципу упередження щодо потенційних ризиків для здоров'я людини від надмірного радіоопромінення засобами мобільного зв'язку.

1. *Yakymenko I., Sidorik E., Kyrylenko S. et al.* Long-term exposure to microwave radiation provokes cancer growth: evidences from radars and mobile communication systems // *Exp. Oncol.* – 2011. – **33**. – P. 62–70.
2. *Hallberg O., Oberfeld G.* Letter to the editor: will we all become electrosensitive? // *Electromagn. Biol. Med.* – 2006. – **25**. – P. 189–191.
3. *Johansson O.* Electrohypersensitivity: state-of-the-art of a functional impairment // *Ibid.* – 2006. – **25**. – P. 245–258.
4. *Ruediger H. W.* Genotoxic effects of radiofrequency electromagnetic fields // *Pathophysiology.* – 2009. – **16**. – P. 89–102.
5. *Friedman J., Kraus S., Hauptman Y. et al.* Mechanism of short-term ERK activation by electromagnetic fields at mobile phone frequencies // *Biochem J.* – 2007. – **405**. – P. 559–568.
6. *Цибулін О. С., Сидорик Є. П., Бреева О. В. та ін.* Дозозалежний мутагенний ефект мікрохвильового випромінювання // *Доп. НАН України.* – 2013. – № 1. – P. 169–176.
7. *Андреева Л. И., Кожсемьякин Л. А., Кишкун А. А.* Модификация метода определения перекисей липидов в тесте с тиобарбитуровой кислотой // *Лаб. дело.* – 1988. – **11**. – P. 41–43.
8. *Shigenaga M. K., Gimeno C. J., Ames B. N.* Urinary 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine as a biological marker of in vivo oxidative DNA damage // *Proc. of the Nat. Acad. of Sci. USA.* – 1989. – **86**. – P. 9697–9701.
9. *Тен Э. В.* Экспресс-метод определения содержания церулоплазмينا в сыворотке крови // *Лаб. дело.* – 1981. – **5**. – С. 334–335.
10. *Чавари С., Чаба И., Секуй И.* Роль супероксиддисмутазы в окислительных процессах клетки и метод определения ее в биологических материалах // *Там же.* – 1985. – **11** – P. 678–681.
11. *Корольок М. А., Иванова Л. И., Майорова И. Г. и др.* Метод определения активности каталазы // *Там же.* – 1988. – **1**. – P. 16–19.
12. *ICNIRP: Guidelines for limiting exposure to time-varying electric, magnetic and electromagnetic fields (up to 300 GHz)* // *Health Phys.* – 1998. – **74**. – P. 494–522.
13. *De Iuliis G. N., Newey R. J., King B. V.* Mobile phone radiation induces reactive oxygen species production and DNA damage in human spermatozoa in vitro // *PLoS One.* – 2009. – **4**. – P. e6446.
14. *Baan R., Grosse Y., Lauby-Secretan B. et al.* Carcinogenicity of radiofrequency electromagnetic fields // *The Lancet Oncology.* – 2011. – **12**. – P. 624–626.
15. *Valko M., Rhodes C. J., Moncol J. et al.* Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer // *Chem. Biol. Interact.* – 2006. – **160**. – P. 1–40.

*Інститут експериментальної патології,
онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького
НАН України, Київ
Білоцерківський національний аграрний університет*

Надійшло до редакції 10.04.2013

А. П. Бурлака, А. С. Цыбулин, Е. П. Сидорик, С. Н. Лукин,
В. М. Полищук, С. И. Цехмистренко, И. Л. Якименко

Окислительные повреждения в клетках эмбрионов Japanese Quail при действии радиоизлучения стандарта GSM 900 МГц

Радиоизлучение низкой интенсивности ($0,25 \text{ мкВт/см}^2$) стандарта GSM 900 МГц оказывает выраженный прооксидантный эффект на эмбриональные клетки Japanese Quail. Действие излучения в течение 158–360 ч на эмбрионы in ovo (импульсы по 48 с ежеминутно) приводило к достоверному возрастанию уровней супероксидного радикала, оксида азота, перекисей липидов и 8-оксогуанозина в клетках эмбрионов. Активность супероксиддисмутазы и каталазы оказалась достоверно угнетенной в тканях облученных эмбрионов.

A. P. Burlaka, O. S. Tsybulin, E. P. Sidorik, S. N. Lukin, V. M. Polishuk,
S. I. Tsehmistrenko, I. L. Yakymenko

Oxidative-induced damages in embryo cells of Japanese Quail under the exposure to radiofrequency radiation of GSM 900 MHz

The low-intensity radiofrequency radiation ($0.25 \text{ }\mu\text{W/cm}^2$) of GSM 900 MHz induces a chronic oxidative stress in embryo cells of Japanese Quail. The exposure of embryos in ovo during 158–360 h (discontinuously) led to a significant increase of the levels of superoxide, nitrogen oxide, lipid peroxides, and 8-oxo-dG in embryo cells. Activities of superoxide dismutase and catalase were significantly decreased in embryonic cells.



УДК 616-092:616.155.194.7

І. І. Лановенко, Г. П. Гашук

Кисневозалежні адаптаційні ефекти гіпоксичного тренування при гемічній гіпоксії залізодефіцитного генезу

(Представлено академіком НАН України О. О. Мойбенком)

У дослідгах на щурах на моделі гемічної гіпоксії залізодефіцитного генезу встановлено порушення кисневотransпортної функції (КТФ) крові (зменшення доставки і споживання O_2 , метаболічний ацидоз) і значне зниження вмісту (у 2,7–3,4 рази) в еритроцитах і плазмі крові стабільних метаболітів оксиду азоту (NO) — нітриту і нітрату аніона (NO_2^- , NO_3^-). Інтервальне гіпоксичне тренування (ІГТ) обмежує залізодефіцит, усуває недостатність КТФ крові та відновлює продукцію NO; більш сприятливий нормалізуючий ефект надає ІГТ у превентивному режимі. Обґрунтована можливість корекції гемічної гіпоксії при залізодефіцитній анемії за допомогою застосування гіпоксичного тренування.

Гіпоксія є ключовим ланцюгом патогенезу багатьох форм первинної та вторинної патології, що обумовлює не лише загальномедичне, але й загальнобіологічне значення проблеми. Вона має пошкоджуючу дію та одночасно мобілізує всі компенсаторно-приспосувальні реакції і механізми організму. Тому адаптація організму до гіпоксії визначає його спроможність до виживання та одужання [1, 2]. Сучасна теорія узагальнює закономірності і механізми негайної та довготривалої адаптації теплокровного організму до гіпоксії, включаючи визначення ролі нервової та гуморальної регуляції. При гострій гіпоксії мобілізуються реакції негайної, фізіологічної, адаптації, при хронічній гіпоксії — довготривалої, біохімічної, адаптації. В механізмах негайної адаптації до гіпоксії провідну роль віддають активації симпато-адреналової системи, мобілізації преформованих резервів кисневотransпортної системи (КТС), гіпоксичної стимуляції кровотворення. В механізмах довготривалої адаптації до гіпоксії значну роль відіграє виникаючий енергодефіцит і зміни потенціалу фосфорилування, який є сигналом для впливу на геном і мобілізації біохімічних механізмів адаптації [3–5]. Молекулярні механізми негайної та довготривалої адаптації до гіпоксії реалізуються за участю фізіологічно активних речовин — так званих кисневих сенсорів та кисневих передавачів:

© І. І. Лановенко, Г. П. Гашук, 2013

білкового фактору, індукованого гіпоксією (HIF); головного фактору росту для еритроїдних клітин еритропоетину (EPO), універсального месенджера клітинних функцій оксиду азоту (NO), регулятора кисневого гомеостазу глутатіону (GSH) [6–10]. Встановлено, що у відповідь на гіпоксичний стимул в тканинах утворюється HIF-1 — кисневий сенсор, який за участю NO здійснює сигнальну трансдукцію для регулювання продукції EPO [6, 11, 12]. Стратегія довготривалої адаптації до гіпоксії полягає в усуненні гіперфункції КТС, збільшенні потужності системи мітохондрій та перебудові енергетичного метаболізму на більш економічний шлях. Ці адаптаційні зсуви відіграють істотну роль в механізмах “неспецифічної резистентності”, “перехресної резистентності”, “перехресної адаптації”. Суть перехресної адаптації полягає в тому, що одночасно з адаптацією до одного фактору середовища розвивається адаптація до інших факторів. Відповідно, попередня адаптація до гіпоксії підвищує резистентність організму до отрут, іонізуючого опромінення, крововтрати, до будь-яких захворювань [3, 5, 13].

З погляду адаптації до гіпоксії нами досліджено гіпоксичний синдром при анеміях. Встановлено реактивність КТС та механізми дії NO, EPO і GSH при гемічній гіпоксії різного генезу. Застосування явища перехресної адаптації для регуляції та корекції реактивності КТС, на нашу думку, є доцільним у випадках хронічної анемії, наявності імунних ускладнень, неефективності стимуляції кровотворення. Можуть бути застосовані різні варіанти та методи довготривалої адаптації до гіпоксії: ступінчаста високогірська акліматизація, інструментальна оротерапія; підйоми на “висоти” в барокамері, дихання гіпоксичними сумішами — інтервальне гіпоксичне тренування [4, 5, 13].

Фундаментальне дослідження генезу гемічної гіпоксії з позицій оцінки функціонального стану КТС, визначення кисневорегуляторної дії EPO, NO, GSH та поліпротекторної дії гіпоксичного тренування є перспективним підходом до вирішення проблем гіпоксії та анемії.

У даному повідомленні наведено результати вивчення впливу інтервального гіпоксичного тренування на перебіг гемічної гіпоксії (ГГ) залізодефіцитного генезу.

Дослідження виконано в експерименті на 70 лабораторних щурах лінії Вістар масою ($221,7 \pm 6,4$) г при моделюванні ГГ залізодефіцитного генезу. Проведено чотири серії дослідів: I ($n = 10$) — контроль (норма — інтактні тварини); II ($n = 40$) — контроль утворення моделі залізодефіцитної анемії (ЗДА) та наступного відновлення; III ($n = 10$) — застосування інтервального гіпоксичного тренування до моделювання ЗДА (ІГТ-1); IV ($n = 10$) — застосування інтервального гіпоксичного тренування після утворення моделі ЗДА, під час спонтанного відновлення анемії (ІГТ-2).

ЗДА моделювали шляхом послідовного застосування крововтрати (ексфузія крові в кількості 25% об'єму циркулюючої крові), гемолізу еритроцитів за допомогою хімічного гемолітику фенілгідазину (2,5 мг/100 г маси тварини, 1% водний розчин; внутрішньоочеревинно, через 3 доби, 3–4 рази) і виведення заліза з організму за допомогою десфералу (25 мг/100 г маси, 4% водний розчин; внутрішньоочеревинно, щодобово, 6–8 разів).

Сеанси гіпоксичного тренування застосовували для визначення впливу адаптації до гіпоксії на перебіг ЗДА та, відповідно, ГГ. Для проведення ІГТ тварин поміщали в герметичний резервуар (типу ексикатора), де внаслідок дихання в замкненому просторі створювалося гіпоксичне середовище і тварини дихали гіпоксичною сумішшю. Для поглинання вуглекислоти застосовували натронний луг. Параметри гіпоксичного тренування: тривалість експозиції — 30 хв; середня концентрація кисню в гіпоксичній газовій суміші — 10–12%; кількість сеансів — 10; щодобово. Проведено два варіанти дослідів із застосуванням ІГТ: сеанси ІГТ-1, що виконані до моделювання ЗДА, ми визначали як превентивний режим;

сеанси ІГТ-2, що виконані після утворення ЗДА, під час відновлення анемії, ми визначали як коригуючий режим.

Для аналізів застосовували артеріальну та змішану венозну кров, яку забирали за допомогою силіконових катетерів, і матеріал кісткового мозку тварин. Визначення показників проводили через 1–5 діб після останнього застосування експериментального впливу. Всі інвазивні маніпуляції здійснювали під ефірним або тіопенталовим наркозом.

Для характеристики анемії проводили загальне гематологічне обстеження тварин. Визначали показники периферичної крові: кількість еритроцитів — Ер, Т/л; лейкоцитів — Л, Г/л; тромбоцитів — Тр, Г/л і ретикулоцитів — Рет, %; вміст гемоглобіну — Нб, г/л; середній вміст Нб в еритроциті — СВГ, пг; кольоровий показник — КП, відн. од.; гематокритну величину — Гт, %; підраховували лейкоцитарну формулу; визначали показники метаболізму заліза, клітинний склад кісткового мозку (мієлограму і еритробластограму).

Стан системи оксиду азоту визначали за показниками вмісту в плазмі (пл.) та еритроцитах (ер.) крові стабільних кінцевих метаболітів NO — нітриту аніона (NO_2^-) і нітрату аніона (NO_3^-): NO_2^- пл., NO_2^- ер., NO_3^- пл., NO_3^- ер.; NO пл. (NO_2^- пл. + NO_3^- пл.), NO ер. (NO_2^- ер. + NO_3^- ер.), мкг/мл [14, 15].

Оцінка гемічної гіпоксії включала розгорнуту характеристику кисневотранспортної функції (КТФ) крові — вивчення дихальної функції, газового складу та кислотно-основного стану (КОС) крові, системного кровообігу, кисневозв'язуючих властивостей гемоглобіну, кисневого режиму крові, тканинного метаболізму. Визначали показники: концентрацію загального гемоглобіну та похідних гемоглобіну (метгемоглобіну, сульфгемоглобіну та загальної суми дериватів — Нб, МтНб, SHb, DHb, г/л); кількість еритроцитів — Ер, Т/л; кольоровий показник — КП, відн. од.; середній вміст гемоглобіну в еритроциті — СВГ, пг; гематокритну величину Ht, %; концентрацію в еритроцитах 2,3-дифосфогліцерату — 2,3-ДФГ, ммоль/л; концентрацію заліза в сироватці крові — ЗС, мкмоль/л; загальну та ненасичену залізовв'язуючу здатність сироватки крові — ЗЗЗС, НЗЗС, мкмоль/л; насичення трансферину залізом — НТЗ, %; напругу кисню в артеріальній та змішаній венозній крові — P_{aO_2} , P_{vO_2} , мм рт. ст.; кисневу місткість крові — C_{maxO_2} , об.%; вміст кисню в артеріальній та змішаній венозній крові — C_{aO_2} , C_{vO_2} , об.%; артеріо-венозну різницю за киснем — avD_{O_2} , об.%; хвилиний об'єм крові — ХОК, мл/(100 г · хв⁻¹); об'ємну швидкість транспорту кисню артеріальною та змішаною венозною кров'ю — V_{aO_2} , V_{vO_2} , мл/(100 г · хв⁻¹); споживання кисню тканинами — V_{O_2} , мл/(100 г · хв⁻¹); ефективність кисневого режиму організму (КРО) в артеріальній крові — E_{a} , тобто співвідношення доставка/споживання кисню — $V_{\text{aO}_2}/V_{\text{O}_2}$ (SCR), відн. од.; напругу вуглекислого газу в артеріальній та змішаній венозній крові — P_{aCO_2} , P_{vCO_2} , мм рт. ст.; концентрацію буферних основ в артеріальній та змішаній венозній крові — BB_{a} , BB_{v} , ммоль/л; зсув буферних основ — BE_{a} , BE_{v} , ммоль/л; концентрацію бікарбонатів — AB_{a} , AB_{v} , ммоль/л; актуальну реакцію крові (pH_{a} , pH_{v}).

Застосовували стандартні методи вимірювань. Показники газового складу і КОС крові, системного кровообігу, транспорту та утилізації кисню визначали з використанням газометричної установки і біологічного мікроаналізатора “Radelkis” (Угорщина). Результати досліджень оброблені методами математичної статистики за допомогою комп'ютерних прикладних програм [4, 15].

Отримані результати наведено в табл. 1 і 2. У інтактних тварин значення контрольних показників норми гемограми, обміну заліза, КТФ і NO крові та мієлограми відповідали фізіологічним величинам для щурів [4, 15].

Після втручань, спрямованих на редукцію периферичного еритрону і вилучення заліза з організму, у тварин утворювалась модель ЗДА середнього ступеня тяжкості. Визначено зменшення Ер і Нв в крові майже в два рази порівняно з нормою і майже повну відсутність заліза в сироватці крові, а також анізоцитоз і пойкилоцитоз еритроцитів. За морфофунк-

Таблиця 1. Показники гемограми, обміну заліза і оксиду азоту в умовах застосування гіпоксичного тренування при гемічній гіпоксії залізодефіцитного генезу ($M \pm m$)

| Показник | Контроль норми (серія I) | Експериментальний вплив (серія дослідів) | | |
|--|--------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|
| | | ГГ-К (II) | ІГТ-1 (III) | ІГТ-2 (IV) |
| Ер, Т/л | 5,78 ± 0,18 | 4,31 ± 0,36* | 5,59 ± 0,44 [#] | 5,17 ± 0,30* [#] |
| Нв, г/л | 143,1 ± 5,17 | 95,24 ± 4,02* | 125,1 ± 5,09* [#] | 117,6 ± 4,53* [#] |
| КП, відн. од. | 0,75 ± 0,03 | 0,65 ± 0,04 | 0,69 ± 0,04 | 0,69 ± 0,03 |
| СВГ, пг | 25,0 ± 1,07 | 21,8 ± 1,44 | 23,1 ± 1,22 | 23,1 ± 1,04 |
| Л, Г/л | 8,86 ± 0,90 | 7,97 ± 1,02 | 9,06 ± 0,90 | 9,90 ± 1,04 |
| Тр, Г/л | 509,1 ± 53,8 | 510,7 ± 45,6 | 532,2 ± 53,0 | 508,9 ± 42,4 |
| Гт, % | 40,7 ± 1,92 | 33,8 ± 1,15* | 40,4 ± 1,99 [#] | 37,3 ± 3,04* |
| ЗС, мкмоль/л | 17,6 ± 2,30 | 3,5 ± 0,98* | 10,7 ± 1,82* [#] | 8,3 ± 1,46* [#] |
| ЗЗЗС, мкмоль/л | 54,7 ± 3,32 | 58,1 ± 4,62 | 57,2 ± 3,49* | 70,8 ± 4,90* [#] |
| НЗЗС, мкмоль/л | 37,1 ± 2,49 | 54,6 ± 4,27* | 46,5 ± 3,17* | 62,5 ± 3,19* |
| НТЗ, % | 32,18 ± 1,63 | 6,82 ± 0,85* | 18,71 ± 1,94* [#] | 11,72 ± 0,83* |
| NO ₂ ⁻ пл., мкг/мл | 0,274 ± 0,028 | 0,091 ± 0,013* | 0,197 ± 0,025* [#] | 0,186 ± 0,030* [#] |
| NO ₂ ⁻ ер., мкг/мл | 0,169 ± 0,018 | 0,045 ± 0,008* | 0,151 ± 0,021 [#] | 0,145 ± 0,029 [#] |
| NO ₃ ⁻ пл., мкг/мл | 4,542 ± 0,355 | 1,669 ± 0,293* | 4,252 ± 0,463 [#] | 4,112 ± 0,572 [#] |
| NO ₃ ⁻ ер., мкг/мл | 2,730 ± 0,262 | 0,808 ± 0,173* | 3,243 ± 0,473 [#] | 3,169 ± 0,562 [#] |
| NO пл., мкг/мл | 4,816 ± 0,368 | 1,760 ± 0,306* | 4,449 ± 0,487 [#] | 4,298 ± 0,601 [#] |
| NO ер., мкг/мл | 2,899 ± 0,272 | 0,853 ± 0,181* | 3,394 ± 0,135 [#] | 3,314 ± 0,591 [#] |

* $P < 0,05$ відносно контролю норми.

[#] $P < 0,05$ відносно значень при ГГ (ЗДА).

Таблиця 2. Показники КТФ крові в умовах застосування гіпоксичного тренування при гемічній гіпоксії залізодефіцитного генезу ($M \pm m$)

| Показник | Контроль норми (серія I) | Експериментальний вплив (серія дослідів) | | |
|---|--------------------------|--|------------------------------|------------------------------|
| | | ГГ-К (II) | ІГТ-1 (III) | ІГТ-2 (IV) |
| Нв, г/л | 143,1 ± 5,17 | 95,2 ± 4,02* | 125,1 ± 5,09* [#] | 117,6 ± 4,53* [#] |
| MtНв, г/л | 1,39 ± 0,14 | 4,83 ± 0,29* | 1,64 ± 0,28 [#] | 1,90 ± 0,25 [#] |
| 2,3-ДФГ, ммоль/л | 5,21 ± 0,32 | 7,48 ± 0,36* | 5,78 ± 0,43 [#] | 6,19 ± 0,35* [#] |
| P_{aO_2} , мм рт. ст. | 93,52 ± 2,28 | 76,81 ± 2,29* | 82,70 ± 2,43* | 85,30 ± 2,30* [#] |
| P_{vO_2} , мм рт. ст. | 41,14 ± 1,53 | 34,66 ± 1,67* | 38,16 ± 1,65 | 39,81 ± 1,71 [#] |
| $C_{max O_2}$, об.% | 19,458 ± 0,703 | 12,960 ± 0,547* | 17,025 ± 0,688* [#] | 15,995 ± 0,616* [#] |
| C_{aO_2} , об.% | 18,71 ± 0,601 | 11,89 ± 0,472* | 16,44 ± 0,669* [#] | 15,61 ± 0,593* [#] |
| C_{vO_2} , об.% | 13,86 ± 0,720 | 6,47 ± 0,596* | 11,32 ± 0,757* [#] | 10,45 ± 0,730* [#] |
| $avDO_2$, об.% | 4,853 ± 0,189 | 5,418 ± 0,177* | 5,120 ± 0,178 | 5,157 ± 0,150 |
| ХОК, мл/(100 г · хв ⁻¹) | 36,841 ± 3,611 | 26,992 ± 1,402* | 32,460 ± 1,496 [#] | 31,175 ± 3,379 [#] |
| V_{aO_2} , мл/(100 г · хв ⁻¹) | 6,974 ± 0,871 | 3,268 ± 0,257* | 5,374 ± 0,390 [#] | 5,095 ± 0,732 [#] |
| V_{vO_2} , мл/(100 г · хв ⁻¹) | 5,208 ± 0,749 | 1,828 ± 0,235* | 3,702 ± 0,350 [#] | 3,486 ± 0,597 [#] |
| V_{O_2} , мл/(100 г · хв ⁻¹) | 1,774 ± 0,165 | 1,440 ± 0,068* | 1,660 ± 0,088 [#] | 1,609 ± 0,144 [#] |
| SCR, відн. од. | 3,928 ± 0,250 | 2,270 ± 0,149* | 3,261 ± 0,190* [#] | 3,077 ± 0,201* [#] |
| pH _a | 7,384 ± 0,010 | 7,243 ± 0,017* | 7,332 ± 0,021 [#] | 7,328 ± 0,024* [#] |
| pH _v | 7,353 ± 0,009 | 7,220 ± 0,016* | 7,306 ± 0,018* [#] | 7,302 ± 0,025 [#] |

* $P < 0,05$ відносно контролю норми.

[#] $P < 0,05$ відносно значень при ГГ (ЗДА).

ціональними показниками кровотворення анемія характеризувалась як гіпохромна, мікроцитарна, гіпорегенераторна. На цьому фоні тваринам (IV серія дослідів) застосовували додаткові експериментальні впливи за допомогою сеансів ІГТ з наступною реєстрацією досліджуваних показників. Контролем стану ЗДА у III і IV серіях дослідів слугували тварини з утвореною моделлю ЗДА (серія II), які знаходились в умовах спонтанного відновлення, тобто без додаткових втручань і застосування будь-яких експериментальних лікувальних заходів.

На період проведення заключних вимірювань у контрольних (на ЗДА → ГГ) тварин спостерігалось лише незначне відновлення периферичного еритроциту, тобто створена модель показала необхідну адекватність та експериментальну працездатність. Так, кількість Ер залишалась зниженою на 25,43% порівняно з нормою, вміст Нб був меншим на 33,45%, показник Гт — на 16,95% ($P < 0,001$). В еритроцитах більше ніж у два рази підвищувався вміст дериватів Нб і 2,3-ДФГ. Зміни в кістковому мозку полягали у зниженні кількості зрілих нейтрофілів і зростанні — лімфоцитів ($P < 0,01$), у тенденції до зниження кількості нормоцитів із збереженням кістково-мозкових індексів та Л : Е співвідношення.

Викликана залізодефіцитом анемія ускладнювалася значними порушеннями газового складу і КОС крові, а також системної гемодинаміки. Так, визначено зменшення показників P_{aO_2} (на 17,87%), P_{vO_2} (на 17,75%), C_{maxO_2} (на 33,40%), C_{aO_2} (на 36,46%), C_{vO_2} (на 53,31%), ХОК (на 26,73%) — $P < 0,001$. Встановлено зменшення удвічі швидкості транспорту кисню артеріальною (V_{aO_2}) і майже утричі — венозною (V_{vO_2}) кров'ю, що має високу інформативність. Відбувалася мобілізація механізму підвищеної утилізації кисню з крові (збільшення avD_{O_2} на 11,64%), але через значний дефіцит доставки кисню (за рахунок гемічного і гемодинамічного компонентів) тканинам достовірно зменшувалося споживання кисню. Внаслідок недостатності термінального окиснення розвивалися енергетичний дефіцит та декомпенсовані зсуви респіраторного і метаболічного компонентів КОС крові зі зниженням pH_v до $7,220 \pm 0,016$, $P < 0,001$. Виявлені зміни свідчать про пошкодження всіх ланок КТФ крові.

У патофізіологічному визначенні сукупність порушень еритроциту і КТС за умов утвореної моделі ЗДА в цілому відповідає спочатку гемічній гіпоксії, а в разі розвитку метаболічних ускладнень і енергодефіциту — гіпоксії змішаного типу [4].

Для встановлення ролі системи NO в генезі ГГ при анеміях особливе значення надається реакції цієї системи на утворення залізодефіциту. Виявлено, що на період закінчення дослідів вміст NO_2^- пл. зменшувався в 3,01 раз порівняно з нормою, NO_2^- ер. — в 3,76 раз; NO_3^- пл. — в 2,72 раз, NO_3^- ер. — в 3,38 раз; NO пл. — в 2,74 раз, NO ер. — в 3,40 раз ($P < 0,001$). На підставі цих даних можна стверджувати, що значний залізодефіцит призводить до зменшення продукції та активності системи NO. Цей факт має важливе значення, оскільки вважається, що будь-яка гостра гіпоксія підвищує активність NO.

За допомогою цілеспрямованих впливів, використовуючи один з методів гіпоксичного тренування, вивчали ефекти регуляції адаптації до гіпоксії. ІГТ насамперед впливає на всі ланки КТС, зокрема, стимулюючи еритропоез у разі його недостатності.

Встановлено, що на період заключних визначень у разі застосування превентивного режиму ІГТ кількість Ер у анемічних тварин збільшувалася на 29,70%, вміст Нб — на 31,35%, Гт — на 19,53% ($P < 0,05$), порівняно з даними контролю при ГГ (ЗДА). При застосуванні коригуючого режиму ІГТ (серія дослідів ІГТ-2) відповідні показники збільшувалися: Ер — на 19,95%; Нб — на 23,48% ($P < 0,05$); Гт — на 10,36%. У кістковому мозку, при відсутності змін мієлоїдного паростку (порівняно з контролем — ГГ), виявлена активація еритропоезу.

Але відновлення периферичного еритрону до норми не відбувалося навіть у тварин, адаптованих до гіпоксії.

Особливий інтерес становлять дані щодо реакції системи NO. Всі показники метаболізму NO, які визначались, достовірно збільшувалися відносно значень при ГГ (ЗДА) і кількісно майже відповідали значенням норми. Зокрема, за ефектами превентивного ІГТ, щодо показників при ГГ, вміст NO_2^- у плазмі збільшувався в 2,16 раза; NO_2^- ер. — в 3,36; NO_3^- пл. — в 2,55; NO_3^- ер. — в 4,01; NO пл. — в 2,53; NO ер. — в 3,98 раза ($P < 0,001$). Ці факти є прямим доказом участі оксидзалежних механізмів регуляції клітинних функцій у реалізації і модифікації процесів та механізмів довготривалої адаптації до гіпоксії [8, 9].

Реакція КТФ крові, асоційована з еритроном, на сеанси ІГТ полягала у збільшенні $C_{\text{max O}_2}$ і поліпшенні кисневозв'язуючих властивостей гемоглобіну — за рахунок усунення надлишкового утворення дериватів Нb та зменшення в Ер вмісту 2,3-ДФГ. Зміни власне кисневих параметрів крові свідчили про відносну нормалізацію газового складу крові, транспорту і утилізації кисню, зменшення порушень енергетичного метаболізму. Наводимо деякі інформативні показники ефектів превентивного режиму ІГТ: P_{aO_2} збільшувався (відносно значення при ГГ) на 7,67%; P_{vO_2} — на 10,10%; C_{aO_2} — на 38,33%; C_{vO_2} — на 75,04%; ХОК — на 20,25%; V_{aO_2} — на 64,24%; V_{vO_2} — на 102,52%; V_{O_2} — на 15,28%; SCR — на 43,55%. Найбільш важливим із встановлених фактів є відновлення майже до норми споживання кисню тканинами і співвідношення доставка/споживання кисню. V_{O_2} і SCR — це інтегративні показники не тільки КТФ крові, але й взагалі КТС. В цілому динаміка змін КТФ крові у відповідь на ІГТ свідчить про відносну нормалізацію кисневого режиму крові. Більш сприятливі ефекти гіпоксичного тренування спостерігаються в разі застосування превентивного режиму, що пов'язано з реалізацією механізмів довготривалої адаптації до гіпоксії [3].

Таким чином, ІГТ, як варіант адаптації до гіпоксії, впливає на всі системи і функції організму, перш за все на всі ланки КТС. ІГТ усуває гострий пошкоджуючий гіпоксичний стимул, але залишає і стимулює підгострий коригуючий гіпоксичний стимул. Саме цей фактор є найпотужнішим регулятором та модифікатором реактивності КТС і механізмів її регуляції. Тому поряд з потужними адаптаційними зсувами КТФ крові визначається значне підвищення утворення NO та активності ЕРО. За механізмами дії на КТФ крові відбуваються: активація еритропоезу, компенсаторне збільшення показників периферичного еритрону, оптимізація кисневого балансу за рахунок збільшення швидкості транспорту кисню кров'ю, перебудова тканинного метаболізму — реалізація механізмів довготривалої, переважно біохімічної, адаптації. Аналіз системних, клітинних і молекулярних ефектів ІГТ виявляє поєднання механізмів негайної, фізіологічної, та довготривалої, біохімічної, адаптації до гіпоксії [4, 5, 12, 13].

З представленого аналізу можна зробити висновок, що шляхом гіпоксичного тренування мобілізуються системні, клітинні і молекулярні кисневозалежні механізми регуляції життєво важливих функцій організму, в тому числі завдяки обмеженню порушень та відновленню функціонального стану NO і ЕРО та їх взаємодії з КТС. Застосування ІГТ при залізодефіцитній анемії приводить до зменшення ступеня проявів або усунення порушень КТФ крові, відповідно — обмеження гемічної гіпоксії. Результати досліджень є цілеспрямованим фундаментальним обґрунтуванням застосування гіпоксичного тренування для корекції ЗДА в клінічній практиці.

1. Сиротинин Н. Н. Гипоксия и ее значение в патологии // Гипоксия: Тр. конф. по проблеме кислородной недостаточности организма. — Киев: Изд-во АН УССР, 1949. — С. 11–18.

2. *Гіпоксія: деструктивна та конструктивна дія* // Матер. Міжнар. конф. та Приельбрус. бесід (Київ, 10–12 червня; Терскол, 6–12 серпня 1998). – Київ, 1998. – 238 с.
3. *Колчинская А. З. Белошицкий П. В. Н. Н. Сиротинин и его школа.* – Нальчик, 1998. – 74 с.
4. *Середенко М. М., Дударев В. П., Лановенко И. И. и др.* Механизмы развития и компенсации гемической гипоксии. – Киев: Наук. думка, 1987. – 200 с.
5. *Березовский В. А.* Природная и инструментальная оротерапия (очерки о горах и их влиянии на организм человека). – Донецк: “ИД “Заславский”, 2012. – 304 с.
6. *Fisher J. W.* Erythropoietin: physiology and pharmacology update // *Exp. Biol. and Med.* – 2003. – **228**, No 1. – P. 1–14.
7. *Semenza G. L.* Regulation of oxygen homeostasis by hypoxia-inducible factor 1 // *Physiology.* – 2009. – **24**, No 2. – P. 97–106.
8. *Furchgott R. F., Zawadzki J. V.* The obligatory role of endothelial cells in the relaxation of arterial smooth muscle by acetylcholine // *Nature.* – 1980. – **288**, No 5789. – P. 373–376.
9. *Moncada S. R., Palmer M. J., Higgs E. A.* Nitric oxide. Physiology, pathophysiology and pharmacology // *Pharmacol. Rev.* – 1991. – **43**, No 2. – P. 109–142.
10. *Forman H. J., Zhang H. H., Rinna A.* Glutathione: Overview of its protective roles, measurement, and biosynthesis // *Mol. Aspects Med.* – 2009. – **30**, No 1–2. – P. 1–12.
11. *Beleslin-Cokic B. B., Cokic V. P., Yu X. et al.* Erythropoietin and hypoxia stimulate erythropoietin receptor and nitric oxide production by endothelial cells // *Blood.* – 2004. – **104**, No 7. – P. 2073–2080.
12. *Stockmann C., Fandrey J.* Hypoxia-induced erythropoietin production: a paradigm for oxygen-regulated gene expression // *Clin. and exp. physiol. and pharmacol.* – 2006. – **33**, No 10. – P. 968–979.
13. *Интервальная гипоксическая тренировка. Эффективность, механизмы действия: Докл. на междунар. раб. совещ. по интервальной гипоксической тренировке* (Киев, 7–10 июня 1992 г.). – Киев, 1992. – 159 с.
14. *Green L. C., David A. V., Glogowski J. et al.* Analysis of nitrate, nitrite and [15N] nitrate in biological fluids // *Ann. Biochem.* – 1982. – **126**, No 1. – P. 131–138.
15. *Лановенко И. И., Коцюруба А. В.* Алгоритм исследования взаимодействия оксида азота и кислород-транспортной функции крови в экспериментальных условиях // *Новое в гематологии и трансфузиологии: Междунар. науч.-практ. рецензир. сб.* – 2007. – Вып. 7. – С. 101–109.

ДУ “Інститут гематології та трансфузіології
НАМН України”, Київ

Надійшло до редакції 01.07.2013

И. И. Лановенко, А. П. Гащук

Кислородзависимые адаптационные эффекты гипоксической тренировки при гемической гипоксии железодефицитного генеза

В опытах на крысах на модели гемической гипоксии железодефицитного генеза установлены нарушения кислородтранспортной функции (КТФ) крови (уменьшение доставки и потребления O₂, метаболический ацидоз) и значительное снижение содержания (в 2,7–3,4 раза) в эритроцитах и плазме крови стабильных метаболитов оксида азота (NO) — нитрита и нитрата аниона (NO₂⁻, NO₃⁻). Интервальная гипоксическая тренировка (ИГТ) ограничивает железодефицит, устраняет недостаточность КТФ крови и восстанавливает продукцию NO; более благоприятный нормализующий эффект оказывает ИГТ в превентивном режиме. Обоснована возможность коррекции гемической гипоксии при железодефицитной анемии с помощью применения гипоксической тренировки.

I. I. Lanovenko, A. P. Gaschuk

The oxygen-dependent adaptational effects of hypoxic training under haemic hypoxia of iron deficiency genesis

In experiment on rats with modeling haemic hypoxia of iron deficiency genesis, the damage of oxygen transport function (OTF) of blood (delivery and use O₂ decrease, metabolic acidosis) and a decrease in the content (by 2.7–3.4 times) of stable metabolites NO (NO₂⁻, NO₃⁻) in erythrocytes and plasma of blood are determined. The interval hypoxic training (IHT) limits the iron deficiency and eliminates the insufficiency of OTF of blood and restores blood products NO; more favorable IHT has a normalizing effect in the preventive mode. The possibility of a haemic hypoxia correction under iron deficiency anemia by means of the use of hypoxic training is grounded.



УДК 628.3-66.081.6:542.87

Академік НАН України В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук,
Т. Ю. Дульнева

Безреагентне очищення стічних вод від іонів заліза електробаромембранним методом

Показано високу ефективність процесу очищення модельних промивних вод станцій знезалізнювання та травильних виробництв від іонів Fe^{2+} й Fe^{3+} (50–100 мг/дм³) до норм ГДК безреагентним електробаромембранним методом з використанням титанової трубчастої мембрани як катода. Титанова мембрана проявляла високу затримувальну здатність до гідроксидів заліза (до 99,9%) завдяки формуванню на ній додаткового бар'єру у вигляді динамічної мембрани із зазначених сполук, які утворювалися в лужному середовищі поблизу катода. На підставі дослідження фізико-хімічних закономірностей цих процесів визначено їх основні робочі параметри.

Стічні води, що містять іони Fe^{2+} й Fe^{3+} , є одними з найпоширеніших антропогенних забруднювачів природних вод. Досвід експлуатації більшості станцій знезалізнювання підземних вод показує, що залишкова концентрація іонів заліза в промивних водах після 4-х год відстоювання становить 20–40 мг/дм³, а води, що утворюються в процесі регенерації зернистої загрузки фільтрів, містять 100–300 мг/дм³ цих іонів [1, 2]. Промивні води від травлення чорних металів сірчаною кислотою містять Fe^{2+} з концентрацією 100–200 мг/дм³ [3].

Методи, які на сьогодні використовують для очищення стічних вод, що містять підвищену концентрацію іонів заліза [4–8], не завжди забезпечують очищення стічних вод до норми гранично допустимої концентрації (ГДК) за загальним залізом у стічних водах підприємств на скидання в систему каналізації, зокрема м. Києва, яка становить 2,0 мг/дм³ [9]. Крім того, ці методи потребують дозування дорогих реагентів. Тому розробка нових, ефективніших безреагентних методів очищення промивних вод станцій знезалізнювання та промивних вод травильних виробництв є вкрай важливою й актуальною.

Результати попередніх досліджень, які проведено в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України [10–12], засвідчують перспективність використання електробаромембранного методу для очищення стічних вод гальванічного виробництва за допомогою неорганічних мембран із пористого спеченого титану. Такі мембрани є стійкими до механічного, біологічного та термічного впливів, а також мають тривалий термін експлуатації завдяки можливості їх регенерування, зокрема зворотним потоком фільтрату.

© В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук, Т. Ю. Дульнева, 2013

Мета нашої роботи полягала в дослідженні фізико-хімічних закономірностей безреагентного процесу очищення стічних вод від іонів Fe^{3+} й Fe^{2+} до норм ГДК електробаромембранним методом з використанням як катода вітчизняної трубчастої титанової мембрани.

Очищенню піддавали модельні розчини солей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, що містили відповідно 4,0–100,0 мг/дм³ іонів Fe^{3+} та 50,0–100,0 мг/дм³ Fe^{2+} . Вибір вихідної концентрації іонів Fe^{3+} обумовлений складом, близьким до вмісту цих іонів у промивних водах станцій знезалізнювання підземних вод, а Fe^{2+} — у промивних водах при сірчанокиислому травленні металевих виробів [2, 3].

Процес очищення води здійснювали на дослідній електробаромембранній установці, що працювала в проточно-рециркуляційному режимі і складалася з ємності для вихідного розчину, насоса, манометра, регулювальних вентилів, водопровідних полімерних трубок, комірки з органічного скла з мікрофільтраційною титановою мембраною, яка слугувала катодом, і джерела постійного електричного струму. Спіралеподібний анод із платини розміщений всередині комірки зовні трубки-катода і відділений від неї капроною сіткою. Вихідну воду подавали під тиском зовні трубки в один кінець корпусу комірки, а виводили — із протилежного його кінця, використовуючи рециркуляційний режим. Вода, протікаючи вздовж зовнішньої поверхні трубчастої мембрани-катода, що перебувала в полі постійного електричного струму, фільтрувалася всередину трубки та виводилася з неї із торцевого боку фільтра. Робоча зовнішня поверхня титанової трубки становила 0,656 дм², довжина — 190 мм, зовнішній і внутрішній діаметри — 12 і 8 мм відповідно.

За експериментальними даними було визначено розділові характеристики титанової мембрани: коефіцієнт затримки R (%) іонів і питома продуктивність J_v (м³/(м²·год)) мембрани [13]. Аналіз на вміст іонів заліза у вихідній воді та фільтраті проводили аналогічно методики, описаної в роботі [14].

У табл. 1 наведено залежності концентрацій іонів Fe^{3+} у фільтраті від їх вмісту у вихідній воді при очищенні титановою мембраною без накладання електричного струму. Як видно з таблиці, із збільшенням концентрації іонів Fe^{3+} у вихідній воді до 56 мг/дм³ (рН 3,02) вміст цих іонів у фільтраті відповідає нормі ГДК, що можна пояснити утворенням гідроксисполук Fe^{3+} [10], які мембрана затримувала краще, ніж самі іони Fe^{3+} . При більшій концентрації іонів Fe^{3+} у вихідній воді й відповідно меншому значенні її рН концентрація гідроксисполук Fe^{3+} у ній знижувалася, що призводило до погіршення якості фільтрату та його невідповідності до норми ГДК.

Значення J_v мембрани також знижувалось, що пов'язано із закупорюванням пор титанової трубки гідроксисполуками Fe^{3+} і формуванням на ній динамічної мембрани з підвищеним гідравлічним опором.

Таблиця 1. Результати очищення модельних розчинів від іонів Fe^{3+} титановою мембраною при тиску 0,05 МПа

| Концентрація іонів Fe^{3+} , мг/дм ³ | | Питома продуктивність мембрани, м ³ /(м ² ·год) | рН вихідної води |
|--|-------------|---|------------------|
| у вихідній воді | у фільтраті | | |
| 4,0 | <0,01 | 0,11 | 6,20 |
| 25,0 | <0,01 | 0,07 | 4,83 |
| 41,5 | 0,70 | 0,07 | 3,70 |
| 45,0 | 0,85 | 0,06 | 3,53 |
| 56,0 | 1,75 | 0,06 | 3,02 |
| 70,0 | 8,64 | 0,05 | 2,85 |
| 114,4 | 25,50 | 0,03 | 2,65 |

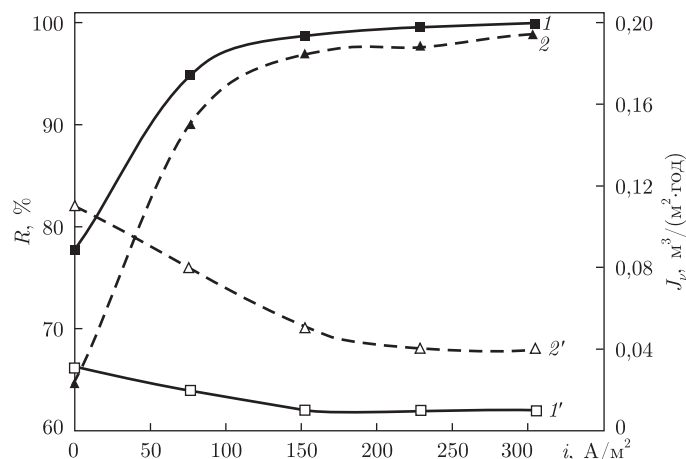


Рис. 1. Залежність коефіцієнта затримки R іонів Fe^{3+} (1) й Fe^{2+} (2) та J_v (1', 2') мембрани від густини струму ($P = 0,05$ МПа (1, 1'), $P = 0,1$ МПа (2, 2'); $C_{\text{вих}} = 100$ мг/дм³)

Отже, для досягнення норми ГДК іонів Fe^{3+} у фільтраті при очищенні стічних вод з концентрацією цих іонів >60 мг/дм³ необхідно підвищувати значення рН вихідної води дозуванням такого дорогого реагенту, яким є луг. У зв'язку з цим було запропоновано для розв'язання такої задачі використовувати електробаромембранний метод на основі титанової трубчастої мембрани як катода. У цьому випадку в результаті електролізу води та виділення луку в прикатодному просторі титанової мембрани утворюються гідроксосолюки заліза, стосовно яких мембрана проявляє більшу селективність, ніж до самих іонів.

Як показано на рис. 1, при концентрації іонів Fe^{3+} й Fe^{2+} у вихідній воді $100,0$ мг/дм³, тривалості експерименту $2,0$ год і робочому тиску відповідно $0,05$ й $0,1$ МПа зі збільшенням густини струму i зростає коефіцієнт затримки цих іонів (криві 1, 2). Така залежність обумовлена збільшенням у прикатодній області рівня рН, що, в свою чергу, підвищувало концентрацію гідроксидів заліза та формування на поверхні титанової трубки динамічної мембрани.

Питома продуктивність (J_v) мембрани (див. криві 1', 2' на рис. 1) при збільшенні густини струму зменшувалася, що пов'язано з підвищенням гідравлічного опору динамічної мембрани в результаті збільшення її товщини. Більше значення J_v динамічної мембрани з гідроксидів Fe^{2+} , ніж з гідроксидів Fe^{3+} , можна пояснити більшим робочим тиском, який прикладався.

Виходячи з отриманих результатів, концентрація іонів Fe^{3+} у фільтраті відповідала нормі ГДК при густині струму понад $152,4$ А/м² для вихідної концентрації Fe^{3+} $100,0$ мг/дм³. У той самий час концентрація іонів Fe^{2+} у фільтраті відповідала нормі ГДК лише при густині струму $304,8$ А/м² за аналогічної вихідної концентрації іонів Fe^{2+} . Показано (крива 1 на рис. 2), що зі збільшенням концентрації іонів Fe^{2+} у вихідному розчині від $53,0$ до $110,0$ мг/дм³ при постійній густині струму $152,4$ А/м², тривалості експерименту 2 год і робочому тиску $0,1$ МПа відбувалося зниження значення R цих іонів, оскільки підвищувався вплив концентраційної поляризації мембрани. При цьому значення J_v мембрани (див. криву 1' на рис. 2) також дещо знижувалося.

Залишкова концентрація іонів Fe^{2+} у фільтраті, що є лужним розчином, який можна використовувати в технологічному циклі підприємства, відповідала нормі ГДК лише при значеннях концентрації цих іонів у вихідному розчині до 82 мг/дм³. Отже, для очищен-

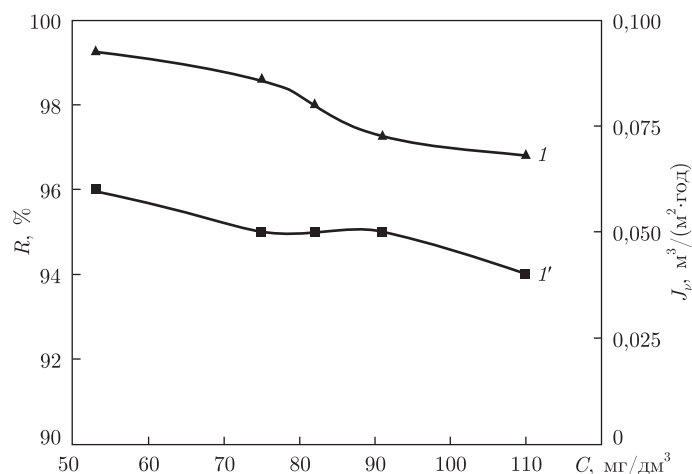


Рис. 2. Залежність значень R (1) та J_v (1') мембрани від концентрації іонів Fe^{2+} у вихідному розчині ($P = 0,1$ МПа; $i = 152,4$ А/м²)

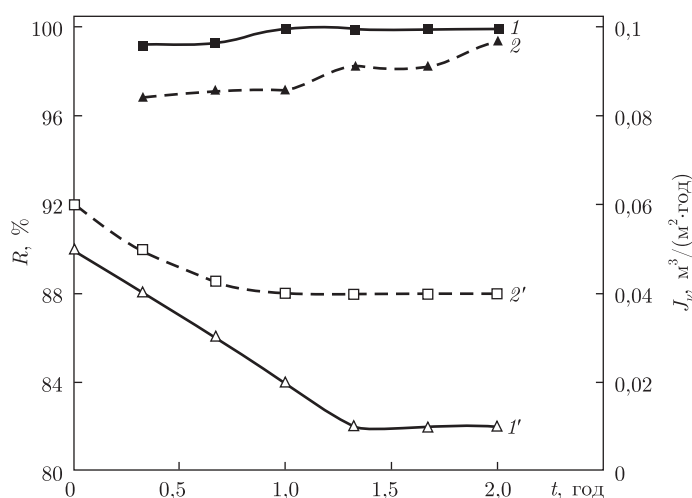


Рис. 3. Залежність значень R іонів Fe^{3+} (1) й Fe^{2+} (2) та J_v (1', 2') мембрани від часу ($P = 0,05$ МПа (1, 1'), $P = 0,1$ МПа (2, 2')); $C_{\text{вих}} = 100$ мг/дм³)

ня стічних вод з вихідною концентрацією іонів Fe^{2+} , що перевищують 80 мг/дм³, густина струму має бути понад 152,4 А/м².

Залежність коефіцієнта затримки R іонів Fe^{3+} й Fe^{2+} (криві 1, 2) та питомої продуктивності J_v (криві 1', 2') титанової мембрани-катода від часу експерименту при густині струму 304,8 А/м², тиску відповідно 0,05 й 0,1 МПа і температурі 24–25 °С демонструє рис. 3. Концентрація іонів Fe^{3+} й Fe^{2+} у вихідному розчині становила 100,0 мг/дм³ з величиною рН відповідно 2,6 й 6,6. При цьому рН концентрату і фільтрату під час експерименту змінювалися відповідно в інтервалах 2,6–2,18 і 11,74–11,84 для Fe^{3+} та 6,5–2,7 і 11,8–12,0 для Fe^{2+} .

Із рис. 3 видно, що титанова мембрана проявляла високу затримувальну здатність до гідроксидів заліза на рівні 99,4–99,9% для Fe^{3+} (крива 1) та 96,82–99,39% для Fe^{2+} (крива 2), які утворювалися в лужному середовищі поблизу катода. Це пов'язано з утворенням грубодисперсних частинок гідроксидів заліза, які затримувала пориста трубка, утворюючи з них динамічну мембрану з виділенням фільтрату у вигляді розчину луку. Питома

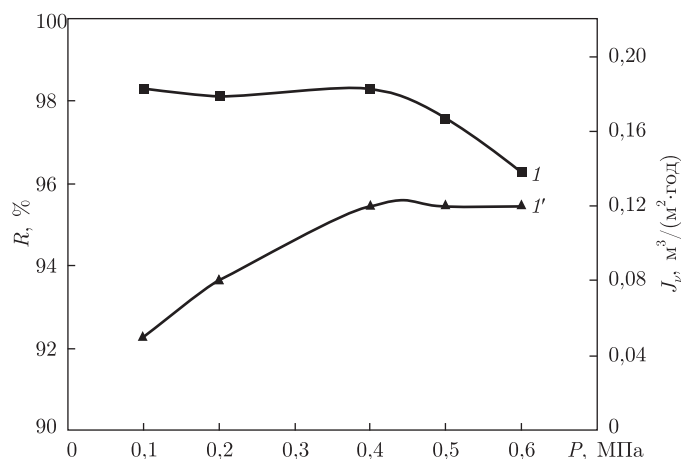


Рис. 4. Залежність значень R іонів Fe^{2+} (1) та J_v (1') мембрани від тиску ($C_{вих} = 50 \text{ мг/дм}^3$; $i = 76,2 \text{ А/м}^2$)

продуктивність мембрани при цьому (див. криві 1', 2' на рис. 3) спочатку різко знижувалася. Такий характер кривої, очевидно, пов'язаний з тим, що за цей час відбувалося закупорювання пор титанової трубки, а потім на її поверхні формувалася динамічна мембрана з нерозчинних гідроксидів заліза. Подальші стабільні значення питомої продуктивності можна пояснити виходом динамічної мембрани на стаціонарний режим.

Проведення досліджень при концентрації іонів Fe^{2+} 50 мг/дм^3 у вихідному розчині, тривалості експерименту 2 год і густині струму $76,2 \text{ А/м}^2$ показало, що із зростанням робочого тиску до $0,4 \text{ МПа}$ затримувальна здатність за іонами Fe^{2+} змінювалася від $98,3$ до $98,7\%$ (крива 1 на рис. 4). Із подальшим підвищенням тиску значення R різко знижувалося. Такий хід кривої можна пояснити тим, що при збільшенні тиску від $0,1$ до $0,4 \text{ МПа}$ динамічна мембрана із гідроксидів Fe^{2+} ущільнювалася. При тиску більше $0,4 \text{ МПа}$ відбувалося продавлювання іонів Fe^{2+} крізь сформовану на титановій трубці динамічну мембрану.

Питома продуктивність мембрани (див. криву 1' на рис. 4) за цих умов зі збільшенням тиску спочатку зростала, а, починаючи з тиску $0,4 \text{ МПа}$, майже не змінювалася. Зростання питомої продуктивності пов'язано зі збільшенням рушійної сили процесу, а подальше збільшення тиску призводило до ущільнення динамічної мембрани з виходом на стаціонарний режим.

Слід відзначити, що величини залишкових концентрацій іонів Fe^{2+} у фільтратах, які отримані у діапазоні значень тиску $0,1\text{--}0,6 \text{ МПа}$, відповідали нормі ГДК за іонами загального заліза ($2,0 \text{ мг/дм}^3$). Аналогічні результати отримані для води, що містила іони Fe^{3+} .

Таким чином, нами показано високу ефективність процесу очищення води від іонів Fe^{2+} й Fe^{3+} ($50\text{--}100 \text{ мг/дм}^3$) безреагентним електробаромембранним методом з використанням титанової трубчастої мембрани як катода. На підставі дослідження фізико-хімічних закономірностей цих процесів визначено їх основні робочі параметри. Запропоновано використовувати цей метод для очищення від іонів заліза з виділенням луку промивних вод станцій знезалізнення підземних вод і промивних вод, що утворюються при сірчаноокислому травленні металевих виробів.

1. Житенев Б. Н., Науменко Л. Е. Энергоэффективная технология очистки промывных вод станций обезжелезивания подземных вод // Конгресс "Вода-2010", 28 апр. 2010 г.: (Тез. докл.). – Минск, 2010. – С. 26–28.

2. Житенев В. Н., Шеина Л. Е. Проблемы повторного использования промывных вод станций обезжелезивания воды // Вестн. БГТУ. Водохозяйств. строительство, теплоэнергетика и экология. – 2002. – № 2(14). – С. 31–32.
3. Клоткина Л. В., Перистый М. М. Сточные воды и их очистка // Охрана навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів: (Збірка доп. V Міжнар. наук. конф. аспірантів та студентів ДоНТУ). – Донецьк: ДоНТУ, 2006. – Т. 1 – С. 102.
4. Романовский В. И., Андреева Н. А. Очистка промывных вод станций обезжелезивания // Тр. БГТУ. Химия и технология неорганич. веществ. – 2012. – № 3. – С. 66–69.
5. Николадзе Г. Н. Обезжелезивание природных и оборотных вод. – Москва: Стройиздат, 1978. – 160 с.
6. Алферова Л. И., Курочкин Е. Ю., Дзюбо В. В. Повторное использование промывных вод и утилизация осадка на станциях очистки подземных вод // Сантехника. – 2006. – № 1. – С. 4–9.
7. Курочкин Е. Ю. Очистка загрязненных промывных вод станций обезжелезивания вакуум-фильтрацией: Дис. ... канд. хим. наук: 05.23.04. – Томск, 2003. – 200 с.
8. Гироль Н. Н., Гироль А. Н., Якимчук Б. Н. и др. Обработка технологических стоков и утилизация осадков станций очистки питьевых вод // Сантехніка, опалення, кондиціонування (СОК). – 2006. – № 12. – С. 22–27.
9. Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва / Затв. розпорядженням Київ. міськ. держ. адміністрації 18.06.03, № 1073. – Київ: КМДА, 2003. – 20 с.
10. Кучерук Д. Д., Дульнева Т. Ю., Редькович В. І. Електробаромембранне очищення води від іонів Zn^{2+} із супутнім виділенням водню та луку // Вісн. НТУ України “Київський політехнічний інститут”, Сер. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2012. – 2(10). – С. 74–78.
11. Пат. 82300 Україна, МПК C02F 1/46 B01D 39/20. Спосіб очищення води від важких металів / В. В. Гончарук, Т. Ю. Дульнева, Д. Д. Кучерук – № а 200701011. – Заявл. 31.01.07; Опубл. 25.03.08; Бюл. № 6.
12. Пат. на корисну модель № 80088 Україна, МПК 8C02 F 1/46 (2006.01), B01D 39/20 (2006.01). Пристрій для очищення води від важких металів / В. В. Гончарук, Т. Ю. Дульнева, Д. Д. Кучерук, В. І. Редькович. – № U 2012 13958. – Заявл. 07.12.2012; Опубл. 13.05.2013; Бюл. № 9.
13. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – Москва: Мир, 1999. – 513 с.
14. Новиков Ю. В., Ласточкина К. О., Болдина З. Н. Методы исследования качества воды водоемов. – Москва: Медицина, 1990. – 400 с.

*Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А. В. Думанського НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 05.07.2013

Академик НАН Украины **В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук, Т. Ю. Дульнева**

Безреагентная очистка сточных вод от ионов железа электробаромембранным методом

Показана высокая эффективность процесса очистки модельных промывных вод станций обезжелезивания и травильных производств от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (50–100 мг/дм³) до норм ПДК безреагентным электробаромембранным методом с использованием титановой трубчатой мембраны в качестве катода. Титановая мембрана проявляла высокую задерживающую способность к гидроксосоединениям железа (до 99,9%) благодаря формированию на ней дополнительного барьера в виде динамической мембраны из указанных соединений, которые образовывались в щелочной среде вблизи катода. На основании исследования физико-химических закономерностей этих процессов определены их основные рабочие параметры.

Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Goncharuk, D. D. Kucheruk,
T. Yu. Dulneva**

Reagentless cleaning of waste water from the ions of iron by the electrobaromembrane method

The high efficiency of the cleaning of model wash water at the deferrization stations and waters of etchant productions from ions of Fe^{2+} and Fe^{3+} (50–100 mg/dm³) to the norm of maximum permissible concentration via the reagentless electrobaromembrane method with the use of a titanic tubular membrane as a cathode is shown. The titanic membrane showed a high retention capacity to the hydroxo-complexes of iron (99.9%) by forming an additional barrier on it in the form of a dynamic membrane from compounds which are formed in an alkaline environment near the cathode. Based on the study of physicochemical regularities of these processes, their main working parameters are determined.

Мультифрактальний аналіз варіабельності структури складових міських територій на основі космічної інформації ДЗЗ (на прикладі м. Київ за 1986—2011 рр.)

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. Д. Федоровським)

Обґрунтовано можливість використання мультифрактального аналізу для інтегральної оцінки варіабельності структури основних складових міських територій на підставі космічної інформації ДЗЗ (на прикладі м. Київ). Проведено оцінку варіабельності структури складових міської агломерації, що виконувалась на основі індексів варіабельності — узагальнених розмірностей Реньї як інтегральних оцінок. У результаті отримано спектр узагальнених фрактальних розмірностей як інтегральних характеристик структури складових територій м. Київ, досліджено динаміку змін структури складових за період 1986–2011 рр. та їх зв'язок з екологічним станом міста.

Сучасний розвиток великих міст багато в чому відбувається за рахунок перетворення і більш раціонального використання внутрішньої структури без розширення меж міської території. Застарілі об'єкти заміщаються економічно перспективнішими, зносяться малоповерхові будівлі і на їхньому місці зводять сучасні висотні, оптимізується транспортна мережа тощо. Цьому процесу сприяють вимоги сучасних генеральних планів розвитку міст за рахунок більш раціонального використання існуючих територій. Як наслідок, витісняється зелена зона, відбувається ущільнення території забудовою, збільшується кількість міського населення і відповідно транспорту, що незмінно позначається на екологічному стані середовища [1, 2]. У зв'язку з цим актуальним було дослідження динаміки змін територіально-функціональних зон міста, вивчення варіабельності (розмаху мінливості, різноманітності) структури складових міських територій і оцінювання їх взаємозв'язку з екологією міста. Незважаючи на безліч існуючих наукових праць у містобудівній сфері, питанню оцінки міських територій з урахуванням варіабельності складових урболандшафту та їх впливу на екологічний стан міста приділялося мало уваги [3].

Розпочаті Бенуа Мандельбротом роботи в області фрактальної геометрії [4] на сьогодні широко застосовуються для вивчення об'єктів різного походження, зокрема для міських агломерацій. Використання мультифрактального аналізу для дослідження варіабельності складових міської території пов'язане з таким поняттям, як самоподібність. Математичним виразом самоподібності є степеневий закон, що встановлює залежність числа складових урболандшафту від розміру вибірки площі території міста. Відомі роботи присвячені темі фрактальної урбаністики, а саме, мультифрактальній морфології окремих міст, фрактальній архітектурі та забудові, сокультурним аспектам міста [5–7 та ін.].

Як вихідна інформація, що буде використана при подальшому моделюванні міських територій, найінформативнішими є космічні знімки ДЗЗ [8]. За допомогою космічних знімків ДЗЗ можна отримувати інформацію як для оперативного використання в разі аварійних ситуацій, так і для поточного контролю ландшафтно-функціональних зон міських агломерацій та прилеглих до них територій. Отримана таким чином інформація використовується

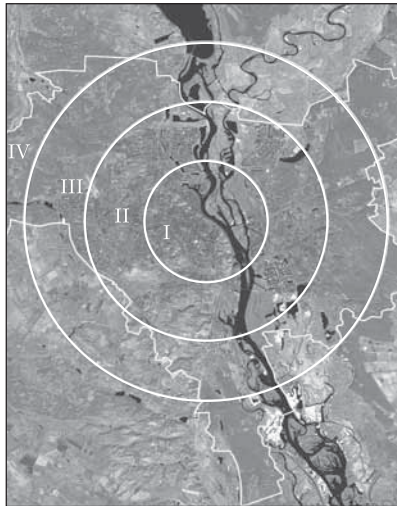


Рис. 1. Космічний знімок супутника Landsat 5 ТМ м. Київ за 2011 р.

для моделювання різноманітних сценаріїв перспективного розвитку міст, розробки довгострокових прогнозів і накопичення статистичних даних змін урболандшафтів.

Мета роботи полягала в обґрунтуванні застосування мультифрактального аналізу для оцінки мінливості структури складових міської території на прикладі м. Київ за період 1986–2011 рр. і виявлення взаємозв'язків складових урболандшафту з екологічним станом міста.

Для дешифрування було використано дані з супутників “Landsat 7/ETM+”, “Landsat 5 ТМ”, а саме, обрано та опрацьовано 23 знімки за період з 1986 по 2011 рр., на яких над досліджуваною територією відсутня хмарність.

За офіційними даними, площа Києва становить 835,6 км², вона розділена на 10 адміністративних районів. Своєрідність і різноманітність природних умов міста пов'язані з його розташуванням на межі фізико-географічних зон: лісостепової та мішаних лісів.

Велику площу займають численні парки і сквери, зелені насадження — 361 км² або 43%. Проте вирубка дерев у парках і на прибудинкових територіях протягом останнього десятиріччя зменшує площу зелених насаджень. На кліматичні та екологічні особливості Києва впливає наявність поверхневих водних об'єктів: річок, озер, ставків. За офіційними даними, їх площа у межах міста становить 47 км² або 8,0% від загальної. Ландшафтна структура території міста дуже складна. За функціональним використанням територія Києва розділяється на 5 основних типів міських ландшафтів: селітебний (міська забудова), селітебно-транспортний, агротехнічний, промисловий, рекреаційний (лісові масиви, парки, сквери, зелені насадження загального користування, об'єкти природоохоронного фонду, водоймища).

Основними речовинами, що забруднюють атмосферне повітря, є оксид вуглецю, сполуки азоту, леткі органічні сполуки, діоксид та інші сполуки сірки. На їх частку припадає понад 96,9% загальної кількості викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря міста. Найбільш високе забруднення повітря в Києві спостерігається в місцях, прилеглих до автомагістралей та їх перехресть. У Києві автомобільний транспорт дає 83,4% усіх шкідливих викидів в атмосферу [9]. Рис. 1 ілюструє космічний знімок м. Київ (“Landsat 5 ТМ”) за 2011 р., на якому виділено площі вибірок (I, II, III, IV) для подальших досліджень.

Виходячи з параметрів використовуваних космічних знімків та зазначених територіальних функціональних зон, для подальших досліджень були обрані такі типи складових урболандшафту міста: територія під забудовою і дорогами, загальна площа рослинності, хвойний ліс, листяний ліс, водне дзеркало, пустирі, вирубка.

Екологічний стан міста оцінювався на основі комплексного індексу забруднення атмосфери (K), який є наслідком техногенного навантаження на міську територію. Значення K були отримані в результаті наземних спостережень Центральною геофізичною обсерваторією [10].

Для обробки та інтерпретації матеріалів дистанційного зондування застосовували програмні комплекси Erdas Imagine та ArcGIS, які мають розвинутий інструментарій просторового аналізу. Для більш точної обробки та класифікації космічних знімків доречно спільне використання автоматичної класифікації та “спектральних індексів”, отриманих на підставі перерахунку співвідношення яскравості об’єктів у різних спектральних зонах. Автоматична класифікація виконувалася методом неконтрольованої класифікації кластерів (Iso Cluster Unsupervised Classification), що базується на основі ітеративного процесу, який застосовується для обчислення мінімальної Евклідової відстані при віднесенні кожної найближчої комірки до певного кластера. При розрахунку “спектральних індексів” використовували нормалізований різницевий індекс рослинності NDVI, що є показником кількості біомаси і вираховується за формулою:

$$NDVI = \frac{NIR - RED}{NIR + RED},$$

де RED і NIR — спектральні яскравості в червоному і ближньому інфрачервоному діапазоні відповідно. Також було розраховано нормований водний індекс (NWI) з використанням зеленого діапазону та середнього інфрачервоного діапазону. Індекс обчислюється за формулою:

$$NWI = \frac{R560(GR) - R1650(SWIR)}{R560(GR) + R1650(SWIR)},$$

де R560(GR) — спектральне відбиття в зеленому діапазоні електромагнітного спектра на довжині хвиль близько 560 нм; R1650(SWIR) — спектральне відбиття в інфрачервоному діапазоні електромагнітного спектра на довжині хвиль близько 1650 нм [11, 12].

Оскільки міські агломерації є самоподібною ієрархічною (тобто фрактальною) структурою, що складається з повторюваних на різних структурних рівнях складових урболандшафту, то застосування мультифрактального аналізу для дослідження варіабельності складових міської території є обґрунтованим [13].

Характеристику відхилення розподілу деякої величини від рівномірного обчислювали за формулою узагальненої ентропії Рені [14], заснованою на моментах q -го порядку ймовірностей p_i :

$$S_q = \frac{1}{1-q} \log \sum_{i=1}^N p_i^q, \quad (1)$$

$$p_i = \frac{N_i}{N}, \quad \sum_{i=1}^n p_i^q = 1, \quad (2)$$

де N — загальний обсяг вибірки (загальна кількість складових на вибраній площі); N_i — кількість i -го типу складових у вибраній площі N ; n — кількість у всіх типів складових, число яких залежить від N ; p_i — імовірність належності даного типу складової у вибірці до i -го типу; q — ступінь моменту (статистичної суми), яка приймає цілочисельні значення в діапазоні $-q_{\max} < q < q_{\max}$, $q_{\max} > 0$.

Для визначення варіабельності різноманітних складових урболандшафту вводиться узагальнена статистична сума Z_q (моменти q -го порядку ймовірностей p_i), яка дозволяє відрізнити нерівномірні розподілення складових від рівномірних:

$$Z_q(N, q) = \sum_{i=1}^n p_i^q \propto N^{\tau(q)}. \quad (3)$$

У виразі (3) показано, що основна умова статистичної самоподібності (мультифрактала) є мірою, пропорційною розміру вибірки в степені $\tau(q)$. Або лінійною залежністю в логарифмічному масштабі — $\log[Z_q(N, q)] = \tau(q) \log N$:

$$\tau(q) = \frac{\log[Z_q(N, q)]}{\log N} = \frac{\log \sum_{i=1}^n p_i^q}{\log N}, \quad (4)$$

де N — обсяг генеральної вибірки.

Для визначення варіабельності різноманітних складових та оцінки степеня відхилення їх від рівномірного розподілу по типах скористуємося узагальненими мультифрактальними розмірностями:

$$D_q = \frac{\tau(q)}{1 - q} \quad \text{при} \quad q \neq 1. \quad (5)$$

Функція D_q , що визначена виразами (4) і (5), показує наскільки неоднорідним є розподіл складових урболандшафту за типами і наскільки цей розподіл відрізняється від рівномірного. Ця функція — назва спектра узагальнених розмірностей Реньї мультифрактала. При $q \rightarrow +\infty$ основний внесок у суму відносних значущостей мають домінуючі типи категорій, що характеризуються найбільшими значеннями p_i , а при $q \rightarrow -\infty$ основний внесок роблять складові суми з малими значеннями p_i , тобто рідкісні типи складових. На практиці обмежуються розглядом порядку десятка значень цілих чисел q , що й прийнято в даній роботі.

Якщо розподіл складових за типами неоднаковий, то фрактал є неоднорідним, тобто мультифракталом, і для цього описання використовують спектр узагальнених фрактальних розмірностей D_q . Значення $D(q)$ — інваріантне до розміру вибірки (площі, масштабу) [15].

Існування мультифрактальної структури складових урболандшафту встановлювалося перевіркою виконання двох умов розподілу складових за типами: по-перше, степеневу залежність зростання компонентів мультифрактальної міри Z_q від розміру вибірки N і, по-друге, незростаючим виглядом функції спектра узагальнених розмірностей $D(q)$. Для оцінки наявності степеневі залежності були виконані обчислення статистичних сум Z_q для чотирьох вибірок: I, II, III і IV (див. рис. 1). Наявність степеневих залежностей між розмірами вибірок і компонентами мультифрактальної міри забезпечують масштабну інваріантність [15].

Результати та їх обговорення. Оцінка варіабельності структури складових міської території Києва на основі космічної інформації ДЗЗ 1986–2011 рр. (табл. 1) виконувалась

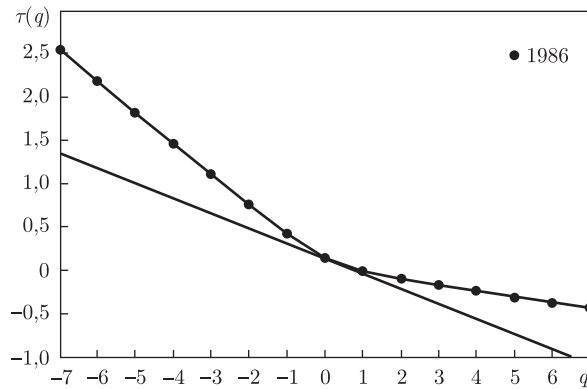


Рис. 2. Оцінка варіабельності різноманітності за мультифрактальними характеристиками розподілу складових урболандшафту по типах на прикладі м. Київ

на основі індексів варіабельності — узагальнених розмірностей Реньї як інтегральних оцінок. У розглянутому аспекті індекси дають змогу оцінити динаміку мінливості структури складових міських територій, а також дати їм об'єктивну оцінку.

За співвідношенням (2)–(4) визначаються розподіл ймовірностей p_i , статистичної суми Z_q та значень $\tau(q)$ за типами складових за весь досліджуваний період 1986–2011 рр.

Нелінійний характер залежності $\tau(q)$, отриманої при дослідженні розподілу складових урболандшафту по типах на прикладі м. Київ, ілюструє рис. 2. Нелінійний характер залежностей $\tau(q)$ та їх відхилення від лінійного показує значний розмах варіабельності в розподілі складових по типах.

Значення індексів варіабельності D_q , де $q \in [-7, 7]$, що обчислені за співвідношенням (5), демонструє табл. 2.

На рис. 3 представлено результати обчислення динаміки інтегральних оцінок варіабельності структури складових за період з 1986 по 2011 рр. Інтегральна оцінка варіабельності D_3 структури складових демонструє значні зміни 1986–2011 рр., які корелюють з коливанням екологічного стану за цей самий період з коефіцієнтом кореляції $R \approx 0,94$.

Таблиця 1. Розподіл складових урболандшафту м. Київ за період з 1986 по 2011 рр.

| Роки | Водне дзеркало, км ² | Хвойний ліс, км ² | Листяний ліс, км ² | Загальна площа рослинності, км ² | Територія під забудовою і дорогами, км ² | Пустирі, км ² | Вирубка, км ² | K |
|------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---|---|--------------------------|--------------------------|------|
| 1986 | 50,2 | 343,2 | 184,8 | 613,2 | 162,4 | 11,8 | 4,4 | — |
| 1988 | 51,1 | 344,7 | 187,2 | 607 | 167 | 12,3 | 5,7 | — |
| 1990 | 50,2 | 341,9 | 187,5 | 607,1 | 167,8 | 12,5 | 3,5 | 9,0 |
| 1992 | 50,9 | 339,4 | 193,7 | 603,4 | 161,6 | 12,6 | 3,2 | 10,6 |
| 1994 | 48,3 | 339,2 | 194,8 | 602,2 | 174,4 | 13,5 | 5,5 | 10,6 |
| 1996 | 48,0 | 338,4 | 190,2 | 601,8 | 177,6 | 13,8 | 5,3 | 9,8 |
| 1998 | 48,4 | 338,6 | 190,1 | 601,4 | 177,9 | 13,9 | 4,2 | 9,9 |
| 2000 | 47,2 | 337,7 | 193,1 | 600,7 | 178,4 | 13,3 | 5,0 | 10,0 |
| 2002 | 45,2 | 330,3 | 161,5 | 591,2 | 182,7 | 10,3 | 8,9 | 10,3 |
| 2004 | 45,8 | 329,7 | 173,6 | 584,7 | 190,9 | 10,8 | 13,9 | 11,0 |
| 2006 | 45,6 | 329,0 | 157,6 | 585,1 | 190,1 | 10,3 | 14,2 | 11,0 |
| 2008 | 45,6 | 328,7 | 157,9 | 585,3 | 192,5 | 11,7 | 13,5 | 13,6 |
| 2010 | 45,7 | 328,5 | 156,4 | 584,5 | 194,9 | 11,5 | 14,0 | 14,3 |
| 2011 | 45,9 | 329,8 | 156,3 | 573,7 | 202,9 | 11,9 | 12,6 | 15,0 |

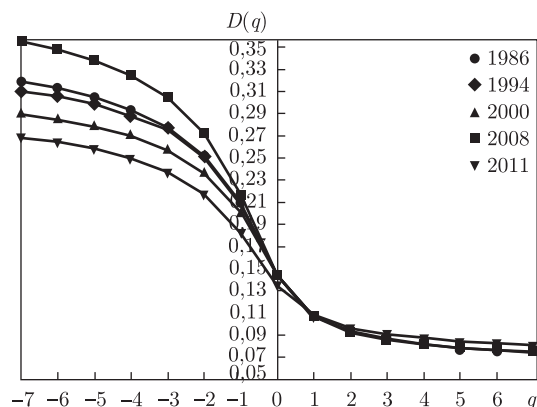


Рис. 3. Графіки функцій D_q , $q \in [-7, 7]$, за 1986–2011 рр.

З розгляду графіків (див. рис. 2, 3) можна зробити висновок, що максимальна варіабельність за аналізований період часу проявляється при від'ємних значеннях q індексів D_q . Найбільш чутливими до екологічних процесів є нечисленні типи складових, а саме: $i = 6$ — пустирі та території, що відведені під будівництво, а також $i = 7$ — вирубка лісів (значення ймовірностей p_i див. у (2)). У той самий час низькі від'ємні значення коефіцієнтів кореляції R для усіх індексів з $q > 0$ вказують на те, що всі найбільш чисельні складові (див. табл. 2), а саме рослинність, яка розділена на хвойну та листяну, мало впливали на екологічний стан міста. Така оцінка певним чином характеризує і саме техногенне навантаження.

Розглянутий приклад використання індексів варіабельності на фактичних даних складових урболандшафту м. Київ підтверджує легітимність методів дослідження варіабельності структури за індексами варіабельності. Основна перевага методів дослідження варіабельності, заснованих на узагальнених ентропіях, полягає в можливості побудови інтегральних

Таблиця 2. Індеси варіабельності D_q розподілу складових урболандшафту за категоріями степені виникнення за період з 1986 по 2011 рр.

| q | Значення D_q по роках | | | | | | | | | R |
|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1986 | 1990 | 1994 | 1998 | 2000 | 2004 | 2008 | 2010 | 2011 | |
| -7 | 0,32 | 0,34 | 0,31 | 0,32 | 0,29 | 0,34 | 0,36 | 0,49 | 0,27 | 0,38 |
| -6 | 0,31 | 0,33 | 0,31 | 0,31 | 0,29 | 0,33 | 0,35 | 0,48 | 0,26 | 0,38 |
| -5 | 0,30 | 0,32 | 0,30 | 0,31 | 0,28 | 0,32 | 0,34 | 0,46 | 0,26 | 0,38 |
| -4 | 0,29 | 0,31 | 0,29 | 0,30 | 0,27 | 0,31 | 0,32 | 0,45 | 0,25 | 0,38 |
| -3 | 0,28 | 0,29 | 0,27 | 0,28 | 0,26 | 0,29 | 0,30 | 0,42 | 0,24 | 0,37 |
| -2 | 0,25 | 0,26 | 0,25 | 0,26 | 0,24 | 0,26 | 0,27 | 0,37 | 0,22 | 0,36 |
| -1 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,20 | 0,21 | 0,27 | 0,28 | 0,18 | 0,32 |
| 0 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,13 | 0,49 |
| 1 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,56 |
| 2 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,10 | 0,10 | 0,90 |
| 3 | 0,08 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,95 |
| 4 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,09 | 0,09 | 0,94 |
| 5 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,94 |
| 6 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,93 |
| 7 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,93 |

Примітка. R — коефіцієнт кореляції мультифрактальних розмірностей D_q та техногенного навантаження (індекс забруднення атмосфери K) по роках.

оцінок, які дозволяють виявити статистичні зв'язки, що й продемонстровано на прикладі порівняно простій структурі складових урболандшафту.

1. Глебова О. В. Становление и развитие учения о городских ландшафтах: Природный комплекс большого города. – Москва: Наука, 2000. – 242 с.
2. Замятин Д. Н. Географические образы города // География и экология в школе XXI века. – 2006. – № 3. – С. 13–21.
3. Методология и методы оценки состояния городской среды / Отв. ред. Г. Л. Кофф, Э. А. Лихачева, Д. А. Тимофеев. – Москва: Медиа-пресс, 2006. – 200 с.
4. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – Москва; Ижевск: Рег. Хаот. Дин., 2010. – 215 с.
5. Исаева В. В., Касьянов Н. В. Фрактальность природных и архитектурных форм. Сер. Культура // Вестн. ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 119–127.
6. Sala N. Chaos and fractals in arts and architecture // Inter. J. Chaos Appl. – 2000. – 9. – P. 45–54.
7. Joye Y. Fractal architecture could be good for you // Nexus Network J. – 2007. – 9, No 2. – P. 311–320.
8. Лялько В. И., Федоровский А. Д., Попов М. А. и др. Использование данных спутниковой съемки для изучения природоресурсных проблем // Космічні дослідження в Україні 2002–2004. – Київ, 2004. – С. 7–14.
9. Екологічний паспорт Київської області (2011 р.) / Державне управління охорони навколишнього природного середовища в Київській області. – Київ, 2011. – 154 с.
10. Праці Центральної геофізичної обсерваторії / За ред. О. О. Косовця. – Київ: Інтерпрес ЛТД, 2009. – Вип. 5 (19). – 116 с.
11. Ермошин И. С. Современные средства автоматизированного дешифрирования космических снимков и их использование в процессе создания и обновления карт // ARCREVIEW. – 2009. – № 1. – С. 12–13.
12. Huete A., Justice C., van Leeuwen W. MODIS VEGETATION INDEX (MOD13). Algorithm theoretical basis document. Verion 3. April, 1999. – 120 p.
13. Бабич В. Н., Колясников В. А. Фрактальные структуры в планировке и застройке города // Акад. вестн. УралНИИпроект РААСН. – 2009. – № 2. – С. 45–47.
14. Renyi A. Probability theory. – Amsterdam: North-Holland, 1970. – 670 p.
15. Артюшенко М. В., Подгородецкая Л. В., Зуб Л. Н., Федоровский А. Д. Мультифрактальный анализ биоразнообразия и ценогической структуры сообщества растений по данным дистанционного зондирования // Доп. НАН України. – 2011. – № 9. – С. 132–141.

ДУ “Науковий центр аерокосмічних досліджень Землі Інституту геологічних наук НАН України”, Київ

Надійшло до редакції 02.04.2013

А. В. Соколовская

Мультифрактальный анализ variability структуры составляющих городских территорий на основе космической информации ДЗЗ (на примере г. Киев за 1986–2011 гг.)

Обоснована возможность использования мультифрактального анализа для интегральной оценки variability структуры основных составляющих городских территорий на основе космической информации ДЗЗ (на примере г. Киев). Проведена оценка variability структуры составляющих городской агломерации, которая выполнялась на основе индексов variability — обобщенных размерностей Реньи как интегральных оценок. В результате получен спектр обобщенных фрактальных размерностей как интегральных характеристик структуры составляющих территории г. Киев, исследована динамика изменений структуры составляющих за период 1986–2011 гг. и их связь с экологическим состоянием города.

A. V. Sokolovska

Multifractal analysis of a variability of the structure of urban areas components based on the information remotely sensed from space (the case of Kyiv from 1986 till 2011)

The possibility of using multifractal analysis for the integral estimation of a variability of the structure of general urban areas components based on the information remotely sensed from space is proven (the Kyiv city is used as an example). We had assessed the variability of the structure of components of the urban agglomeration, which was carried out on the basis of indices of variability of generalized Renyi dimensions as integral estimates. As a result, the spectrum of generalized fractal dimensions as the integral characteristics of structural components of the city area of Kyiv is got. In addition, the dynamics of changes of the components structure for the period of 1986–2011 and their relation to the ecological condition of the city are investigated.



Систематичний покажчик

Математика

| | | |
|--|---|----|
| <i>Городецький В. В., Мартинюк О. В., Петришин Р. І.</i> Задача Коші для одного класу сингулярних еволюційних рівнянь | 1 | 7 |
| <i>Курдаченко Л. А., Семко М. М.</i> Групи, у яких нормальні замкнення циклічних підгруп мають обмежені скінченні ранги Хірша–Зайцева | 1 | 14 |
| <i>Покутний О. О.</i> Про розвинення методу рядів Неймана узагальненого обертання на спектрі оператора в просторах Банаха та Фреше | 1 | 19 |
| <i>Чуйко С. М.</i> Ускорення сходимости итерационной схемы для нелинейной нетеровой краевой задачи | 1 | 24 |
| <i>Бабенко К. Є., Макаров В. Л., Халко Р. С., Хлобистов В. В.</i> Про інтерполяцію функції двох змінних в обмеженій області за її значеннями на множині кривих, заданих параметрично | 2 | 7 |
| <i>Билет В. В., Довгошей А. А.</i> Инфинитезимальная ограниченность метрических пространств и сильная односторонняя пористость | 2 | 13 |
| <i>Кучук-Яценко С. В.</i> Відсутність арбітражу в динамічних економічних системах із заданими доходами | 2 | 19 |
| <i>Лінчук Ю. С.</i> Опис узагальнених власних значень і узагальнених власних елементів деяких класичних операторів | 2 | 25 |
| <i>Городецький В. В., Мартинюк О. В.</i> Задача Коші та двоточкова задача для еволюційних рівнянь із операторами узагальненого диференціювання | 3 | 7 |
| <i>Зинченко Т. Н.</i> Эллиптические системы в расширенной соболевской шкале | 3 | 14 |
| <i>Королюк В. С., Самойленко І. В.</i> Потенціальний оператор процесу Орнштейна–Уленбека та його застосування | 3 | 21 |
| <i>Городецький В. В., Мартинюк О. В.</i> Нелокальні за часом задачі для еволюційних рівнянь із псевдобесселевими операторами нескінченного порядку | 4 | 7 |
| <i>Миرونюк М. В.</i> Теорема Хейде на \mathfrak{a} -адических соленоидах | 4 | 14 |
| <i>Олійар Ю. І., Сторож О. Г.</i> Абстрактні крайові оператори та деякі класи лінійних розширень лінійних відношень | 4 | 19 |
| <i>Шарко В. В.</i> Топологическая классификация функций | 4 | 23 |
| <i>Афанасьєва Е. С.</i> Граничное поведение гомеоморфизмов в метрических пространствах | 5 | 7 |
| <i>Вербинина К. В., Гефтер С. Л.</i> Формула Рисса–Данфорда для формальных степенных рядов класса Жевре | 5 | 14 |

| | | |
|--|----|----|
| <i>Ломако Т. В.</i> Критерий компактности для классов решений уравнений Бельтрами | 5 | 20 |
| <i>Рязанов В. И., Севостьянов Е. А.</i> О некоторых вопросах сходимости и компактности пространственных гомеоморфизмов | 5 | 24 |
| <i>Сердюк А. С., Боденчук В. В.</i> Оцінки колмогоровських поперечників класів інтегралів Пуассона | 5 | 31 |
| <i>Вірченко Н. О.</i> Парні інтегральні рівняння з узагальненими гіпергеометричними функціями | 6 | 7 |
| <i>Коломоїцев Ю. С.</i> О достаточных условиях для мультипликаторов Фурье | 6 | 13 |
| <i>Кузаконь В. М., Шелехов А. М.</i> О структуре обобщенных главных расслоений | 6 | 19 |
| <i>Скрипка В. І.</i> Задача Неймана для рівняння Лапласа в зрізаному порожнинному еліпсоїді | 6 | 23 |
| <i>Bojarski V. V., Gutlyanskiĭ V. Ya., Ryazanov V. I.</i> The Dirichlet problem for a Beltrami equation of the second type | 6 | 29 |
| <i>Крикун І. Г.</i> Явище Пеано для стохастичних рівнянь з локальним часом | 7 | 7 |
| <i>Крилова А. С., Сандраков Г. В.</i> Асимптотичний аналіз спектральної задачі на дрібноперіодичній сітці | 7 | 13 |
| <i>Почекета О. А.</i> Групоїди еквівалентності узагальнених рівнянь Бюргерса | 7 | 19 |
| <i>Тригуб Р. М.</i> Точный порядок приближения периодических функций полиномами Бернштейна–Стечкина | 7 | 26 |
| <i>Степанова Е. В., Шишков А. Е.</i> Сильная и ослабленная локализация решений квазилинейных параболических уравнений | 7 | 30 |
| <i>Мазур І. П.</i> До теореми Скитовича–Дармуа на a -адичних соленоїдах | 8 | 7 |
| <i>Малютин К. Г., Козлова И. И.</i> Канонические функции допустимых мер в полуплоскости | 8 | 11 |
| <i>Семко М. М. (мол.)</i> Групи, що мають велику систему пронормальних і транзитивно нормальних підгруп | 8 | 17 |
| <i>Солодкий С. Г., Милейко Г. Л.</i> Гіперболічний хрест і складність жорстко некоректних задач | 8 | 21 |
| <i>Якименко Д. Ю.</i> Про унітарні оператори, що є добутком унітарних коренів з одиничного оператора | 8 | 28 |
| <i>Бойко В. М., Попович Р. О.</i> Умовні симетрії лінійного рівняння стрижня | 9 | 7 |
| <i>Болотов Д. В.</i> Топология плоских слоений коразмерности один | 9 | 16 |
| <i>Горбачук М. Л., Горбачук В. М.</i> Зображення груп лінійних операторів у банаховому просторі степеневими рядами | 9 | 22 |
| <i>Дашкова О. Ю.</i> Модули над групповыми кольцами обобщенно разрешимых групп | 9 | 29 |
| <i>Курдаченко Л. А., Субботін І. Я., Чупордя В. А., Гринь К. О.</i> Про деякі питання теорії фаззі-груп | 9 | 33 |
| <i>Бахтін О. К., Заболотний Я. В.</i> Оцінки добутку внутрішніх радіусів трьох неперетинних областей | 10 | 7 |
| <i>Боровченкова М. С., Герасименко В. І.</i> Границя Больцмана–Греда рівняння Енскога одновимірних гранульованих газів | 10 | 11 |
| <i>Дашкова О. Ю.</i> Обобщенно разрешимые AFF-группы | 10 | 18 |

| | | |
|---|----|----|
| <i>Маринець В. В., Маринець К. В.</i> Крайова задача Гурса–Дарбу для нелінійного рівняння гіперболічного типу | 10 | 23 |
| <i>Перестюк М. О., Мішура Ю. С., Шевченко Г. М.</i> Про розподіл локального часу однорідного дифузійного процесу | 10 | 29 |
| <i>Бабенко В. Ф., Бабенко Ю. В., Коваленко О. В.</i> Задача Колмогорова на класі кратно монотонних функцій | 11 | 7 |
| <i>Бахтин А. К., Таргонський А. Л.</i> Екстремальні задачі для частинно неналегаючих областей со свободними полюсами | 11 | 13 |
| <i>Болотов Д. В.</i> О вложеннях S^2 в E^4 | 11 | 19 |
| <i>Заворотинський А. В.</i> Об эллиптических с малым параметром краевых задачах | 11 | 23 |
| <i>Олійник Б. В.</i> Изометрическое представление пространства Хемминга периодических последовательностей на границе корневого дерева | 11 | 31 |
| <i>Дашкова О. Ю.</i> О линейных группах с ограничениями на систему всех собственных подгрупп | 12 | 7 |
| <i>Дегтярев С. П.</i> О гладком решении квазилинейного эллиптико-параболического уравнения | 12 | 11 |
| <i>Коротков А. С., Тимошкевич Л. М.</i> Аналог теоремы Сміта для злічених графів Кокстера | 12 | 19 |
| <i>Олійник Б. В.</i> Групи ізометрій розширеного простору Хеммінга та нескінченновимірної гіперкуба | 12 | 25 |
| <i>Рибалкіна Т. В.</i> Топологічна еквівалентність орієнтованих циклів лінійних відображень | 12 | 30 |

Інформатика та кібернетика

| | | |
|--|---|----|
| <i>Грицик В. В., Цмоць І. Г., Теслюк В. М.</i> Методологія системного проектування нейрокомп'ютерних засобів мобільних робототехнічних систем | 1 | 30 |
| <i>Михайлюк В. О.</i> Поліноміальна порогова реоптимізація задач про узагальнену виконуваність з предикатами обмеженої розмірності | 1 | 37 |
| <i>Скобелев В. В.</i> О гомоморфизмах автоматов на многообразиях над кольцом | 1 | 42 |
| <i>Литвин О. М., Першина Ю. І.</i> Наближення розривних функцій розривними сплайнами на прямокутнику з однією криволінійною стороною | 2 | 30 |
| <i>Семкін В. В., Чугай А. М.</i> Нормализованная Φ -функция параллелепипеда и сфероцилиндра | 2 | 36 |
| <i>Устименко В. А.</i> Об экстремальной теории графов и символьных вычислениях | 2 | 42 |
| <i>Бомба А. Я., Присяжнюк І. М., Присяжнюк О. В.</i> Асимптотичний метод розв'язання одного класу модельних сингулярно збурених задач процесу масопереносу в різнопористих середовищах | 3 | 28 |
| <i>Сергієнко І. В., Литвин О. М., Литвин О. О.</i> Метод інтерлінації вектор-функцій $\vec{w}(x, y, z, t)$ на системі вертикальних прямих і його застосування в міжсвердловинній сейсмічній томографії | 3 | 35 |
| <i>Дейнека В. С.</i> Идентификация параметров задач массопереноса в нанопористых средах при известных суммарных распределениях массы | 4 | 26 |
| <i>Ємець О. О., Ємець Є. М., Олексійчук Ю. Ф.</i> Поліноміальний метод наближеного розв'язання комбінаторної задачі знаходження максимального потоку в мережі | 4 | 33 |

| | | |
|--|----|----|
| <i>Михайлюк В. О.</i> Наближення до оптимальних сублінійних алгоритмів реоптимізації обмежених задач про узагальнену виконуваність | 4 | 38 |
| <i>Borysenko S. D., Ciarletta M., Iovane G., Piccirillo A. M., Zampoli V.</i> Control of hyperbolic equations | 4 | 43 |
| <i>Заяць В. М.</i> Клас нових функцій для побудови дискретних моделей коливних систем з широким спектром динамічних режимів | 5 | 37 |
| <i>Стоян Ю. Г., Яськов Г. Н.</i> Переход от одного локального минимума к другому в задаче упаковки неравных кругов в полосе минимальной длины | 5 | 44 |
| <i>Шевченко А. И., Миненко А. С.</i> Математическое моделирование одного класса сложных систем с применением нечеткой логики | 5 | 51 |
| <i>Белоусов А. А.</i> О дифференциальных играх с интегральными ограничениями и цилиндрическим терминальным множеством | 6 | 35 |
| <i>Семенов В. В.</i> Об одной принципиальной схеме вычисления обобщенной проекции | 6 | 41 |
| <i>Шевченко А. И., Миненко А. С.</i> Моделирование потенциально-вихревого течения со свободной границей с применением нечеткой логики | 6 | 47 |
| <i>Кривонос Ю. Г., Селезов И. Т.</i> О моделировании диагностики включений в упругом теле | 7 | 37 |
| <i>Ляшко С. І., Алексеенко В. В., Ключин Д. А.</i> Непараметричний критерій однорідності двох вибірок на основі статистики включення | 7 | 42 |
| <i>Малицкий Ю. В., Семенов В. В.</i> Схема внешних аппроксимаций для вариационных неравенств на множестве неподвижных точек фейеровских операторов | 7 | 47 |
| <i>Мороз-Подворчан И. Г.</i> К вопросу о реальной эффективности параллельных вычислений в проектируемых системах реального времени | 7 | 53 |
| <i>Заяць В. М.</i> Ітераційний підхід до мінімізації похибки числових методів другого порядку та їх застосування до аналізу нелінійних динамічних систем | 8 | 33 |
| <i>Стоян Ю. Г., Панкратов А. Н., Романова Т. Е., Стецюк П. И.</i> Методы решения задач кластеризации 2D-объектов в круге минимального радиуса | 8 | 38 |
| <i>Устименко В. А.</i> О K-теории динамических систем, соответствующих графам, и ее применении | 8 | 44 |
| <i>Шевченко А. И., Миненко А. С., Сылко И. А.</i> Моделирование одного класса сложных систем с нечетким управлением | 8 | 52 |
| <i>Ляшко С. І., Ляшко В. С., Нееежмаков П. І., Зуб С. І., Зуб С. С.</i> Грід-технологія для завдань метрології | 9 | 38 |
| <i>Максимец А. Н.</i> Поиск программных инвариантов в виде полиномов | 9 | 44 |
| <i>Малик І. В.</i> Збіжність у схемі усереднення диференціально-функціональних рівнянь нейтрального типу | 9 | 51 |
| <i>Єлейко Я. І., Косаревич К. В.</i> Одна неклассична модель кількісної конкуренції на ринку в умовах двосторонньої невизначеності | 10 | 36 |
| <i>Малик І. В.</i> Збіжність у схемі дифузійної апроксимації розв'язків диференціально-функціональних рівнянь нейтрального типу | 10 | 41 |
| <i>Семенов В. В.</i> Моделирование влияния межбюджетных трансфертов Украины на финансирование социальной инфраструктуры | 10 | 47 |
| <i>Белоусов А. А.</i> Дифференциальные игры с интегральными ограничениями и импульсными управлениями | 11 | 37 |

| | | |
|---|----|----|
| <i>Власенко Л. А., Ляшко С. И., Руткас А. Г.</i> Об импульсном оптимальном управлении динамическими системами типа Соболева с запаздыванием | 11 | 43 |
| <i>Гриценко В. И., Файнзильберг Л. С.</i> Компьютерная диагностика по сигналам сложной формы в условиях внутренних и внешних возмущений | 12 | 36 |
| <i>Дейнека В. С., Петрик М. Р.</i> Функціональна ідентифікація градієнтними методами та інтегральними перетвореннями параметрів задач дифузії в неоднорідних наномультікомпозицях | 12 | 45 |
| <i>Стоян Ю. Г., Семкин В. В., Чугай А. М.</i> Построение начальных точек и поиск локальных экстремумов задачи компоновки 3D объектов в цилиндрической области .. | 12 | 52 |

Механіка

| | | |
|---|---|----|
| <i>Мартынюк А. А.</i> Об устойчивости движения при интервальных начальных условиях . | 1 | 47 |
| <i>Кіт Г. С., Галазюк О. В.</i> Плоска деформація тіла зі стрічковою пеленою теплових джерел або диполів | 1 | 53 |
| <i>Попадюк І. Й., Шацький І. П., Шопа В. М.</i> Фрикційний контакт циліндричної оболонки з деформівним заповнювачем при немонотонному навантаженні | 1 | 59 |
| <i>Каминский А. А., Курчаков Е. Е.</i> О влиянии растяжения вдоль трещины в нелинейном упругом теле при наличии зоны предразрушения | 2 | 50 |
| <i>Поляков В. Л.</i> Установившийся приток к дренажу в несвязном грунте с локально-упорядоченной структурой | 2 | 57 |
| <i>Загуменный Я. В., Чашечкин Ю. Д.</i> Индуцированное диффузией течение на клине ... | 3 | 41 |
| <i>Шевченко В. П., Нескородев Р. Н.</i> Об одном варианте уточненной теории изгиба трансверсально-изотропных плит | 3 | 50 |
| <i>Хорошун А. С.</i> Об абсолютной параметрической устойчивости сингулярно возмущенных систем | 4 | 53 |
| <i>Чехов В. В.</i> Співвідношення тензорно-матричного вісесиметричного розрахунку великих деформацій методом скінченних елементів | 4 | 59 |
| <i>Бреславский И. Д., Аврамов К. В.</i> Нерезонансное взаимодействие двух мод колебаний прямоугольных пластин при их геометрически нелинейном деформировании | 5 | 55 |
| <i>Каминский А. А., Дудик М. В., Кипнис Л. А.</i> Влияние трения между берегами межфазной трещины на угол ее начального поворота при сдвиге | 5 | 60 |
| <i>Кистович А. В., Никишов В. И., Чашечкин Ю. Д.</i> Интегральные модели нелинейных поверхностных волн в идеальной жидкости | 5 | 66 |
| <i>Борисюк М. Д., Александрова Т. Е., Мазманлишвили А. С.</i> Стохастическая оценка плавности хода многоопорного транспортного средства | 6 | 52 |
| <i>Мартынюк-Черниенко Ю. А., Чернецкая Л. Н.</i> О практической устойчивости движения при интервальных начальных условиях | 6 | 60 |
| <i>Хорошун Л. П., Левчук О. И.</i> Плоская задача о растяжении тела с трещиной для материала с нисходящей ветвью диаграммы деформирования | 6 | 66 |
| <i>Камінський А. О., Селіванов М. Ф., Черноіван Ю. О.</i> Про межі застосовності наближених підходів до дослідження макроскопічних тріщин поперечного зсуву у в'язкопружних анізотропних композицях | 7 | 57 |
| <i>Мартынюк А. А., Иванов И. Л.</i> О связной устойчивости трехмашинной энергетической системы при импульсных возмущениях | 7 | 64 |

| | | |
|--|----|----|
| <i>Никитина Н. В.</i> Об условиях замыкания траектории в трехмерном пространстве | 7 | 72 |
| <i>Гирич А. Г.</i> Теория дробления капли по механизму градиентной неустойчивости | 8 | 55 |
| <i>Григоренко А. Я., Ефимова Т. Л., Коротких Ю. А.</i> Численное решение задачи о свободных колебаниях нетонких некруговых цилиндрических оболочек | 8 | 65 |
| <i>Лиля Д. М.</i> Условия текучести в задаче о неустойчивости быстровращающихся дисков | 8 | 71 |
| <i>Аврамов К. В.</i> К аэроупругому взаимодействию пластин с безвихревым идеальным газовым потоком | 9 | 57 |
| <i>Волкова О. С.</i> Аналог решения Стеклова в задаче о движении тяжелого гиристора с переменным гиристорическим моментом | 9 | 65 |
| <i>Хорошун Л. П.</i> Гидродинамическая теория экспериментального определения скорости эфирного ветра на основе эффекта первого порядка | 9 | 71 |
| Шульга М. О. , <i>Карлаш В. Л.</i> Амплітудно-фазові характеристики радіальних коливань тонкого п'єзокерамічного диска біля резонансів | 9 | 80 |
| <i>Бастун В. Н.</i> Прогнозирование эффекта Баушингера в ортотропных материалах с трансляционным упрочнением при знакопеременном одноосном нагружении | 10 | 54 |
| <i>Галазюк В. А., Сулим Г. Т.</i> Напружено-деформований стан необмеженого середовища із "залікованою" дисковою тріщиною | 10 | 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 | 10 | 70 |
| <i>Ободан Н. И., Громов В. А.</i> Закритическая деформация и критические нагрузки для цилиндрической оболочки с расслоением по толщине | 10 | 77 |
| <i>Довбня К. М., Григорчук Ю. В.</i> Напружений стан оболонки двоякої кривини з двома паралельними тріщинами при згинальному навантаженні | 11 | 50 |
| <i>Мартынюк А. А.</i> О неустойчивости движения при интервальных начальных условиях | 11 | 55 |
| <i>Черняков Ю. А., Шевченко А. Г.</i> Локализация пластической деформации в форме ограниченной полосы разрыва перемещений | 11 | 61 |
| <i>Поляков В. Л.</i> Теоретический анализ плоскорадиального фильтрования суспензии | 12 | 59 |
| <i>Селіванов М. Ф.</i> Поширення тріщини у в'язкопружному тілі внаслідок прикладання навантаження до її берегів | 12 | 67 |
| <i>Семенюк М. П., Жукова Н. Б., Иванова Н. И.</i> Про моделювання недосконалого контакту фаз при розрахунку ефективних механічних характеристик нанокompозитів | 12 | 74 |

Фізика

| | | |
|--|---|----|
| <i>Келемен В. И., Ремета Е. Ю.</i> Релятивистский оптический потенциал и характеристики процесса упругого рассеяния электрона на тяжелом атоме | 1 | 65 |
| <i>Мамуня Є. П., Матковська О. К., Шандрук М. І., Лебедев Є. В.</i> Електричні властивості іонпровідних епоксинеорганічних полімерів | 1 | 72 |
| <i>Каліон В. А., Таран Є. Ю., Дідківська О. М.</i> Математичне моделювання руху тривісного еліпсоїда в капілярі, що заповнений в'язкою рідиною | 2 | 65 |
| <i>Коваль Ю. М., Мазанко В. Ф., Шматко І. О., Шматко О. А.</i> Стадійність коміркового розпаду пересичених твердих розчинів свинець–олово | 2 | 71 |
| <i>Боровик О. О., Роман В. І., Купляускієне А. В.</i> Переріз автоіонізації атомів рубідію при збудженні електронним ударом | 3 | 58 |

| | | |
|--|----|----|
| <i>Огнивенко В. В.</i> Динамический вывод коэффициента диффузии по импульсам кулоновски взаимодействующих заряженных частиц | 3 | 65 |
| <i>Поп О. М., Стець М. В.</i> Моделі еволюції множин радіоактивних нуклідів рядів торію 232, урану 235, урану 238 та їх застосування | 4 | 65 |
| <i>Гаврюшенко Д. А.</i> Хімічний потенціал неоднорідної бінарної системи | 5 | 73 |
| <i>Стыров В. В., Слимченко С. В.</i> Генерация хемо-ЭДС в наноразмерных структурах с <i>p-n</i> -переходами на основе SiC | 5 | 80 |
| <i>Бродин О. М.</i> Броунівський рух в анізотропних рідинах: механізми аномальної дифузії | 6 | 74 |
| <i>Гнатовський О. В., Держипольська Л. А., Медвідь Н. В., Негрійко А. М.</i> Інтерферометричний метод передачі просторової фазової інформації за наявності нестационарних фазових завад | 6 | 80 |
| <i>Гринюк Б. Є., Сименюк І. В.</i> Вузлова структура хвильових функцій основного стану трикластерних ядер | 6 | 86 |
| <i>Романкевич О. В.</i> Плавление нанокристаллов | 7 | 78 |
| <i>Булавін Л. А., Плевачук Ю. О., Склярчук В. М., Омельчук А. О., Файдюк Н. В., Савчук Р. М., Штаблавий І. І., Вус В. М.</i> Концентраційна залежність фізичних властивостей розплаву NaF–LiF–NdF ₃ | 8 | 77 |
| <i>Гаврюшенко Д. А.</i> Вплив радіаційного опромінення на характеристики фазових переходів у рідинних системах | 8 | 83 |
| <i>Баранський П. І., Бабич В. М., Гайдар Г. П.</i> Концентраційна залежність тензоопору монокристалів <i>n-Si</i> | 9 | 87 |
| <i>Гаврюшенко Д. А.</i> Вплив радіаційного опромінення на структуру конденсованих систем | 10 | 82 |
| <i>Гомонай Е. В.</i> Особенности формирования равновесной доменной структуры в многослойных системах | 10 | 89 |
| <i>Черногор Л. Ф.</i> Физические эффекты пролета Челябинского метеорита | 10 | 97 |
| <i>Гічан О. І.</i> Особливості виникнення нестійкості Хопфа на зарядженій границі плоскої, циліндричної та сферичної форми | 11 | 67 |
| <i>Кондович С. В.</i> Параметричний резонанс в антиферомагнітній наночастинці | 11 | 75 |
| <i>Горбач Т. Я., Смертенко П. С., Венгер Є. Ф.</i> Функціональність гібридів ароматична сполука — кремній | 12 | 82 |
| <i>Mchedlov-Petrosyan P. O., Kopyuchenko D. Yu.</i> Exact solutions for some modifications of the nonlinear Cahn–Hilliard equation | 12 | 88 |

Теплофізика

| | | |
|--|----|----|
| <i>Тарелин А. А.</i> Электрофизические аспекты в теории создания и эксплуатации паровых турбин | 5 | 87 |
| <i>Долинский А. А., Шурчкова Ю. А.</i> Вода в условиях обработки путем дискретно-импульсного ввода энергии | 9 | 93 |
| <i>Корсканов В. В.</i> Термодинаміка формування та теплофізичні властивості нанокомпозитів на основі епоксидного полімеру та карбонатотрубок | 11 | 83 |

Енергетика

- Редько А. А.* Термодинамическая эффективность процессов преобразования низкопотенциальной теплоты в энергетических установках с органическим теплоносителем 3 71
- Білецький В. С., Круть О. А., Сергеев П. В.* Водовугільна суспензія з позиції теорії агрегативної стійкості ліофобних дисперсних систем 5 95

Матеріалознавство

- Закарян Д. А., Хачатрян А. В.* Моделирование межмолекулярного взаимодействия в системе $\text{LaV}_6\text{—MeV}_2$ в рамках метода псевдопотенциалов 1 77
- Плющай І. В., Макара В. А., Плющай О. І.* Магнітний стан крайової дислокації в кремнії 1 83
- Семиноженко В. П., Матвиенко О. О., Крыжановская А. С., Саввин Ю. Н., Погорелова Н. В., Ващенко В. В., Толмачев О. В.* Наногибридные электролюминесцентные гетероструктуры на основе поли(диоктилфлуорена) и градиентных квантовых точек CdZnSeS 1 89
- Лазарев М. П., Бакай О. С.* Про первинні радіаційні ушкодження реакторних конструкційних матеріалів 2 75
- Кривцун І. В., Бушма А. І., Хаскин В. Ю.* Лазерно-плазменная сварка нержавеющей сталей и алюминиевых сплавов 3 76
- Скальський В. Р., Станкевич О. М.* Метод діагностики типів руйнування матеріалів із застосуванням до їх сигналів акустичної емісії вейвлет-перетворення 3 83
- Цивилицин В. Ю., Мильман Ю. В., Гончарук В. А., Бондар І. Б.* Создание магнитных пружин с заданной силовой характеристикой 3 90
- Коновал В. П., Уманський О. П., Костенко А. Д., Мелак Л. М., Мосіна Т. В.* Триботехнічні властивості електроіскрових покриттів із дибориду титану-хрому та композиційних матеріалів на його основі 4 72
- Шевченко О. М.* Структурні основи створення хромової карбідосталі евтектичного типу з підвищеною зносостійкістю 5 104
- Шевченко М. О., Судацова В. С., Кудін В. Г., Березуцький В. В., Іванов М. І.* Термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Al—3d -метал 6 92
- Кудін В. Г., Шевченко М. О., Іванов М. І., Березуцький В. В., Судацова В. С.* Термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Fe—3d -метал 7 82
- Іванов М. І., Березуцький В. В., Шевченко М. О., Кудін В. Г., Судацова В. С.* Взаємодія в сплавах систем, що містять європій 8 90
- Тимошенко Я. Г., Гадзіра М. П., Гнесін Г. Г., Давидчук Н. К., Галямін В. Б.* Створення наноструктурованої перлітної сталі шляхом легування заліза наноконпозиційним порошком на основі нестехіометричного карбїду кремнію 9 101
- Головчан В. Т.* Об уравнениях состояния порошковой системы на заключительной стадии жидкофазного спекания 10 105
- Плющай І. В., Макара В. А., Плющай О. І., Волкова Т. В.* Електронний стан атомів кисню в ядрі дислокації в кремнії 11 90

Науки про Землю

- Еремеев В. Н., Букатов А. Е., Букатов А. А., Бабий М. В.* Межгодовая изменчивость теплообмена океана и атмосферы в Антарктике 1 96

| | | |
|--|---|-----|
| <i>Полонский А. Б., Шокурова И. Г.</i> Долговременная изменчивость температуры и солености в Черном море и ее причины | 1 | 105 |
| <i>Ходоровский А. Я., Апостолов А. А.</i> Метод количественного выделения систем линейных элементов | 1 | 111 |
| <i>Белый Т. А.</i> Формирование стратификации облаков электрическим полем атмосферы . | 2 | 82 |
| <i>Доценко С. Ф., Санникова Н. К. В.</i> Характеристики наката одиночной поверхностной волны на береговой откос | 2 | 86 |
| <i>Николаев И. Ю., Калашник А. А.</i> Применение геоэлектрических методов в Кировоградском рудном районе центральной части Украинского щита для выявления зон натриевого метасоматоза с урановым оруденением | 2 | 92 |
| <i>Миرونцов Н. Л.</i> Численный метод решения прямой задачи импульсного индукционного каротажа | 2 | 95 |
| <i>Арясова О. В., Хазан Я. М.</i> Максимальная глубина ксенолитов, выносимых кимберлитами, и тепловое состояние литосферы | 3 | 95 |
| <i>Миرونцов Н. Л.</i> Метод построения геоэлектрической модели пласта-коллектора по данным электрометрии скважин | 3 | 102 |
| <i>Станкевич С. А., Титаренко О. В., Харитонов Н. Н., Хлопова В. Н.</i> Картирование загрязненности атмосферы Приднепровского промышленного района диоксидами азота и серы с использованием спутниковых данных | 3 | 106 |
| <i>Арясова О. В., Хазан Я. М.</i> Взаимодействие мантийной конвекции с литосферой и происхождение кимберлитов | 4 | 78 |
| <i>Миненко П. А., Миненко Р. В.</i> Фильтрационные методы устойчивого решения обратных задач для конечных разностей поля | 4 | 86 |
| <i>Миرونцов Н. Л.</i> Один возможный способ повышения точности решения обратной задачи электрометрии скважин | 4 | 93 |
| <i>Осадчий В. И., Ковальчук Л. А.</i> Теоретические основы вероятностно-статистического разделения величины показателей химического состава водных объектов на природную и антропогенную составляющие | 4 | 97 |
| <i>Бойченко С. Г.</i> Индикаторная связь долгопериодных колебаний бериллия-10 и приземной температуры в последнем тысячелетии | 5 | 111 |
| <i>Верховцев В. Г., Седлерова О. В., Волкова О. В.</i> Аналіз відображення глибинної будови східної (в межах України) частини Азово-Чорноморського регіону в новітніх геоструктурах | 5 | 118 |
| <i>Булат А. Ф., Войтович І. Д., Бурчак О. В., Недайвода І. В., Прімін М. А.</i> Дослідження магнітної сприйнятливості вугільної речовини як показника енергетичного стану вугілля | 6 | 99 |
| <i>Иванов В. А., Чержесов Л. В., Шульга Т. Я.</i> Волны, течения и эволюция пассивной примеси, вызываемые прогностическим ветром в Азовском море | 6 | 105 |
| <i>Миненко П. А., Миненко Р. В.</i> Методы устойчивого решения обратных задач гравиметрии и магнитометрии на основе статистических критериев оптимизации | 6 | 111 |
| <i>Присяжнюк В. А.</i> “Зубастые” <i>Vallonia</i> Risso, 1826 (Mollusca, Pulmonata) в антропогене г. Алма-Ата (Казахстан) | 6 | 118 |
| <i>Булат А. Ф., Пимоненко Л. І., Блюсс О. Б., Пимоненко Д. М.</i> Вплив тектоніки на регіональні закономірності розподілу газів у вугленосних відкладах Донбасу | 7 | 89 |

| | | |
|---|----|-----|
| <i>Логвинов И. М., Тарасов В. Н., Гордиенко И. В.</i> Результаты магнитотеллурических исследований на востоке Донбасса | 7 | 96 |
| <i>Полонский А. Б., Воскресенская Е. Н., Вышкваркова Е. В.</i> Пространственно-временная изменчивость интенсивных осадков на территории Украины и их связь с изменениями климата | 7 | 102 |
| <i>Горячкин Ю. Н., Иванов В. А., Харитонова Л. В.</i> Новый остров в Черном море? | 8 | 100 |
| <i>Коваленко В. А.</i> Остракоды из конкских отложений Восточного Причерноморья | 8 | 105 |
| <i>Ковальчук Л. А.</i> Оценивание климатической и сезонной составляющих экстремальных температур воздуха на примере вековых наблюдений в Киеве | 8 | 113 |
| <i>Коржнев М. Н., Покалюк В. В.</i> Метаосадочные петрохимические серии — критерий палеоклиматических реконструкций в раннем докембрии Криворожско-Кременчугской структурно-формационной зоны Украинского щита | 8 | 120 |
| <i>Белевцев Р. Я.</i> О термодинамическом анализе изотопного обмена в воде гидросферы и земной коры | 9 | 108 |
| <i>Дубовенко Ю. І.</i> Про визначення початкового наближення для контактної задачі | 9 | 115 |
| <i>Іванов Б. Н., Михальченко І. І., Синицин В. О., Загородній В. В.</i> Речовинне перетворення дайок діабазу в ореолі апогранітних лужних натрієвих метасоматитів ... | 9 | 122 |
| <i>Шульга Т. Я.</i> Исследование стационарного движения стратифицированной жидкости, вызываемого действием ветра в Азовском море | 9 | 129 |
| <i>Даниленко В. А., Микуляк С. В., Поляковський В. О.</i> Експериментальне дослідження динамічного деформування структурованого геофізичного середовища | 10 | 109 |
| <i>Наушко І. М., Федоришин Ю. І., Нестерович Н. В., Теленко Л. Ф., Сахно Б. Е.</i> Умови формування прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах лучичівської товщі трапової формації зони зчленування Волинського палеозойського підняття та Волино-Подільської монокліналі Західної Волині | 10 | 116 |
| <i>Осадчий В. И., Ковальчук Л. А.</i> Стохастическое оценивание местного климата на основе вековых наблюдений за температурой воздуха и атмосферными осадками | 10 | 124 |
| <i>Еремеев В. Н., Жуков А. Н., Лебедев Н. Е., Сизов А. А.</i> Исследование климатических тенденций Аравийского моря | 11 | 96 |
| <i>Куприенко П. Я., Макаренко И. Б., Легостаева О. В., Савченко А. С.</i> Средняя плотность земной коры Кировоградского рудного района и слагающих его структур (центральная часть Украинского щита) | 11 | 103 |
| <i>Кушнір С. В., Кость М. В.</i> Газовий осмос і його роль у формуванні газових родовищ Передкарпаття (Україна) | 11 | 109 |
| <i>Наушко І. М., Куровець І. М., Куровець С. С., Сахно Б. Е., Чепусенко П. С.</i> Леткі компоненти флюїдних включень у мінералах і закритих пор порід перспективно сланцевогазоносних комплексів палеозою Волино-Поділля | 11 | 116 |
| <i>Алексеев Д. В.</i> Моделирование транспорта донных осадков в районе Голубого залива Черного моря | 12 | 94 |
| <i>Наушко І. М., Матвійшин З. Г., Теленко Л. Ф., Сахно Б. Е., Хомутник Р. В.</i> Про мінералого-генетичні особливості рудних парагенезисів північної периферійної частини Березівського родовища (Закарпаття) | 12 | 101 |
| <i>Сумарук Ю. П., Сумарук Т. П.</i> Про вклад зовнішніх джерел у вікову варіацію геомагнітного поля | 12 | 107 |

Хімія

| | | |
|---|---|-----|
| <i>Бабич І. В., Рябов С. В., Бойко В. В., Дмитрієва Т. В., Бортницький В. І., Козлов О. В., Керча Ю. Ю.</i> Комплекси включення циклодекстринів з альбуміном | 1 | 118 |
| <i>Каряка Н. С., Слива Т. Ю., Трачевський В. В., Знов'як К. О., Амірханов В. М.</i> Синтез та спектральні дослідження комплексів лантанодідів на основі диметил- <i>N</i> -бензоїламідодифосфату у неводних розчинах та кристалічному стані | 1 | 123 |
| <i>Макеєва Л. В., Гладир І. І., Рожнова Р. А., Демченко І. Б.</i> Розробка методу синтезу фолат-кон'югованого фероцену | 1 | 132 |
| <i>Огар Г. О., Долинська Л. В., Шевчук О. М., Токарев В. С.</i> Синтез та властивості макрофотоініціатора на основі бензоїну | 1 | 138 |
| <i>Муць Н. М., Аксельруд Л. Г., Гладішевський Р. Є.</i> Модульована структура сполуки $(Tb_{0,70}Zr_{0,30})(Al_{0,17}Si_{0,83})$ | 2 | 100 |
| <i>Рябченко К. В., Яновська Е. С., Кичкирук О. Ю., Тьортих В. А.</i> Адсорбційні властивості композита силікагель-поліанілін щодо катіонів перехідних металів | 2 | 107 |
| <i>Саберов В. Ш., Коротких М. І., Глин'яна Н. В., Кисельов А. В., Пехтерева Т. М., Раєнко Г. Ф., Попов А. Ф., Швайка О. П.</i> Каталіз відновного дехлорування <i>n</i> -дихлоробензену карбеновими комплексами паладію | 2 | 112 |
| <i>Соболева С. Г., Андронати С. А., Карасєва Т. Л., Костенко Е. А.</i> Синтез и актопротекторные свойства производных 2-(β -морфолино)этилмеркапто-1,6-дигидропиримидина | 2 | 119 |
| <i>Трохименко А. Ю., Запорожець О. А.</i> Пряма та непряма твердофазна спектрофотометрична йодометрія для визначення форм йоду, окисників та відновників | 2 | 125 |
| <i>Бровко О. О., Горбач Л. А., Луцук О. Д., Сергєєва Л. М., Лебєдев Є. В.</i> В'язкопружні властивості органо-неорганічних композитів на основі силікату натрію | 3 | 112 |
| <i>Волобаєв І. І., Ульберг З. Р.</i> Нанобиофлюкулянти, используемые для извлечения ультрадисперсного золота | 3 | 118 |
| <i>Недоступ В. И.</i> Внутренние и термические составляющие термодинамических свойств реального газа | 3 | 124 |
| <i>Шевченко В. В., Ткаченко І. М., Сидоренко А. В., Шекєра О. В.</i> Синтез и свойства азобисфенолов, содержащих в своем составе октафторбифениленовые ядра | 3 | 130 |
| <i>Штомпель В. І., Бененко С. П., Унрод В. І., Поліщук Т. А., Керча Ю. Ю.</i> Особливості структури поліелектролітних комплексів на основі хітозану і поліметакрилової кислоти | 3 | 137 |
| <i>Братичак М. М., Страп Г. М., Астахова О. Т.</i> Новолачний фенолоформальдегідний олігомер, модифікований гліцидилметакрилатом | 4 | 104 |
| <i>Глоба Н. И., Присяжный В. Д., Никитенко В. Н., Кублановский В. С.</i> Электролитические сплавы олово — никель как анодные материалы литий-ионных аккумуляторов | 4 | 110 |
| <i>Демченко В. Л., Штомпель В. І., Рябов С. В., Кобилінський С. М., Керча Ю. Ю.</i> Мікрогетерогенна структура та термомеханічні властивості потрійних полімер-металевих систем | 4 | 116 |
| <i>Коротич О. І., Самченко Ю. М., Ульберг З. Р., Суходуб Л. Ф.</i> Магнітні гідрогелі на основі акрилових мономерів | 4 | 123 |
| <i>Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В.</i> Синтез та кристалічна структура ніобатостанату та танталостанату барію | 4 | 130 |

| | | |
|--|---|-----|
| <i>Брей В. В., Левицкая С. И., Шистка Д. В.</i> Селективная конверсия смеси дигидроксиацетон — этанол в этиллактат на амфотерном ZrO_2-TiO_2 катализаторе ... | 5 | 125 |
| <i>Варваренко С. М., Фігурка Н. В., Самарик В. Я., Воронов А. С., Тарнавчик І. Т., Носова Н. Г., Дронь І. А., Тарас Р. С., Воронов С. А.</i> Синтез та поверхнево-активні властивості нових поліестерів — псевдополіамінокислот на основі природних двоховосновних α -амінокислот | 5 | 131 |
| <i>Лавриненко О. М., Волобасєв І. І., Прокопенко В. А.</i> Утворення феригідриту біогенного та хімічного походження і взаємодія біокомпозитів на його основі з частинками золота | 5 | 139 |
| <i>Огар М. О., Стецишин Ю. Б., Коструба А. М., Марінцова Н. Г., Журагівська Л. Р., Федорова С. В., Штапенко О. В., Новіков В. П.</i> Формування та властивості декстрановмісного покриття для контрольованої адсорбції альбуміну та вирощування клітин | 5 | 148 |
| <i>Теребіленко К. В., Теребіленко А. В., Токменко І. І., Слободяник М. С.</i> Синтез $Na_3Eu(PO_4)_2$ з молібдатних розчинів-розплавів | 5 | 155 |
| <i>Тітов Ю. О., Білявина Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В.</i> Кристалічна структура шаруватих перовськітів $La_5Ti_3V^{III}O_{15}$ | 5 | 160 |
| <i>Дмитрієва Т. В., Бойко В. В., Рябов С. В., Бортницький В. І., Гончар М. В., Прокопів Т. М., Керча Ю. Ю.</i> Особливості впливу мікроорганізмів на поліетилен, модифікований біодеградабельними домішками | 6 | 122 |
| <i>Затовський І. В., Ворона І. П., Малишенко А. І., Слободяник М. С., Іщенко С. С., Баран М. П., Носенко В. В.</i> γ - й УФ-індуковані парамагнітні центри у відпаленому синтетичному гідроксіяпатиті | 6 | 127 |
| <i>Рубан А. Н., Казанец А. И., Крупская Т. В., Туров В. В.</i> Эмульсии полидиметилсилоксанов в концентрированных растворах САЧ, желатина и гиалуроновой кислоты | 6 | 133 |
| <i>Шевченко В. В., Стрюцкий А. В., Шевчук А. В., Клименко Н. С.</i> Синтез сульфопроизводного гиперразветвленного олигоэфирполиола | 6 | 140 |
| <i>Безродный В. И., Стратилат М. С., Негрийко А. М., Косянчук Л. Ф., Клишевич Г. В., Тодосийчук Т. Т.</i> Влияние алифатической полиуретановой матрицы на спектральные и фотофизические характеристики красителей в активных лазерных элементах | 7 | 108 |
| <i>Добринцев О. В., Воловченко Т. А., Воловченко Ю. М.</i> Синтез спіро-2-(5-аміно-2,3-дигідро-3-оксопірол-4-іл)-1,3-диметилбензоімідазоліум хлоридів ... | 7 | 114 |
| <i>Теребіленко К. В., Мірошніченко М. Ю., Баумер В. Н., Линник Р. П., Слободяник М. С.</i> Синтез, будова та червона люмінесценція $KW_4O_{12} : Pr^{3+}$ | 7 | 118 |
| <i>Хоменко О. І., Будішевська О. Г., Воронов А. С., Варваренко С. М., Кудіна О. О., Тарнавчик І. Т., Воронов С. А.</i> Амфифільні діестери піромелітової кислоти з фрагментами холестеролу для солюбілізації ліпофільних речовин | 7 | 123 |
| <i>Шаранда Л. Ф., Бумагин Н. А., Голанцов Н. Е., Ливанцов М. В., Огенко В. М., Волков С. В.</i> Высокоэффективные наноразмерные каталитические системы $Pd/C/Al_2O_3$ в реакциях кросс-сочетания в водной среде | 7 | 131 |
| <i>Огар Г. О., Букартик Н. М., Шевчук О. М., Токарев В. С.</i> Модифікація поверхні дисперсних наповнювачів макрофотоініціатором з фрагментами бензоїну для застосування в фотополімерних композиціях | 8 | 128 |
| <i>Рождественська Л. М., Дзязько Ю. С., Руденко О. С., Железнова Л. І., Беляков В. М.</i> Нові селективні наноконпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та оснóвного оксонітрату вісмуту | 8 | 135 |

| | | |
|--|----|-----|
| <i>Романкевич О. В., Гаранина О. А., Бардаш Н. А.</i> Термодинамика смачивания в рамках модели Гуггенгейма | 8 | 141 |
| <i>Смик Н. І.</i> Сорбційно-люмінесцентне визначення триклозану у водах | 8 | 145 |
| <i>Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В., Чумак В. В.</i> Синтез та кристалічна структура $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ | 8 | 150 |
| <i>Алексеева Т. Т., Гомза Ю. П., Мартынюк И. С., Клепко В. В., Несин С. Д.</i> Структурные особенности органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера | 9 | 136 |
| <i>Запорожець О. А., Кеда Т. Є., Коваленко Л. В., Тилтіна Л. І., Сухан В. В.</i> Імобілізований 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол — твердофазний реагент на цинк (II) | 9 | 142 |
| <i>Косинская А. П., Огниченко Л. Н., Муатс А., Кузьмина А. В., Ларионов В. Б., Кузьмин В. Е.</i> QSAR-анализ проникающей способности органических веществ относительно поверхности гематоэнцефалического барьера | 9 | 147 |
| <i>Лозинський О. О., Шокол Т. В., Хилія В. П.</i> Взаємодія 7-гідрокси-8-формілхромонів і 8-іміно(оксо)-4Н-пірано[2,3-f]хромен-4-онів з нуклеофілами | 9 | 151 |
| <i>Калачова Т. А., Яковенко О. М., Бондаренко О. М., Кравець В. С.</i> Регуляція рівня фенольних антиоксидантів у тканинах сої при дії саліцилової кислоти | 10 | 130 |
| <i>Мартынюк И. С., Алексеева Т. Т.</i> Особенности кинетики образования последовательных взаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана и органо-неорганического сополимера | 10 | 135 |
| <i>Слободяник М. С., Нагорний П. Г., Бойко Р. С., Заславський О. М.</i> Синтез та структура фосфатів лужних металів і галію | 10 | 141 |
| <i>Хоменко Д. М., Дорощук Р. О., Лампека Р. Д.</i> ЯМР спектроскопічне та рентгено-структурне дослідження координаційних сполук аргентуму (I) з похідними 3-(2-піридил)-1,2,4-тріазолу | 10 | 147 |
| <i>Краснопольорова А. П., Южно Г. Д., Тернова Д. С., Мірошниченко С. І., Коровін В. Ю., Коровін Ю. Ф., Кальченко В. І.</i> Екстракція урану (VI) поруватим кополімером стирен-дивінілбензен, імпрегнованим каліксарен-тетрафосфіноксидом | 11 | 124 |
| <i>Мілохов Д. С., Хилія О. В., Туров О. В., Кіндер Т. Д., Воловенко Ю. М.</i> Дослідження реакцій 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів з С-нуклеофілами | 11 | 130 |
| <i>Руденчик Т. В., Бондаренко П. О., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А., Кісельова Т. О.</i> Властивості кополімерів на основі олігооксипропіленфумарату, диметакрилат триетиленгліколю та N-вінілпіролідону | 11 | 136 |
| <i>Шевченко В. В., Дорожин А. В., Чой И., Стрюцкий А. В., Клименко Н. С., Цукрук В. В.</i> Синтез амфифильных систем полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов с фенольным азокрасителем Disperse yellow 7 | 11 | 143 |
| <i>Слободяник М. С., Нагорний П. Г., Бойко Р. С., Лаврик Р. В., Заславський О. М.</i> Кристалічна будова подвійного дифосфату $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ | 12 | 114 |
| Ткаленко Д. А. , <i>Лавренко В. О., Вишневська Ю. П.</i> Полярizaційний опір при формуванні захисних фазових шарів за участю органічних лігандів | 12 | 120 |
| <i>Хоменко Д. М., Дорощук Р. О., Лампека Р. Д.</i> Синтез та дослідження нового тетраядерного комплексу паладію з етиловим естером 3-(2-піридил)-1,2,4-тріазолілоцтової кислоти | 12 | 127 |

| | | |
|--|----|-----|
| Чейнеш Т. А., Мчедлов-Петросян Н. О., Загорулько Е. С., Родик Р. В., Кальченко В. И. Влияние наноразмерных агрегатов катионного калликс[6]арена на протолитические равновесия флуоресцеиновых красителей в водном растворе | 12 | 131 |
|--|----|-----|

Біологія

| | | |
|---|---|-----|
| Гребнева Е. А. Три источника немитических мутаций замены оснований, образующихся после облучения молекулы ДНК ультрафиолетовым светом | 1 | 143 |
| Шпакова Н. М., Нипот Е. Е., Орлова Н. В., Александрова Д. И., Шапкина О. А. Осмотическая чувствительность эритроцитов млекопитающих после их истощения по АТФ | 1 | 151 |
| Шиманская Т. В., Гошовская Ю. В., Сагач В. Ф. Влияние сероводорода на функциональное состояние и резервные возможности миокарда | 1 | 156 |
| Водясова Е. А. Значения индекса отолитов у разноразмерных групп анчоуса <i>Engraulis encrasicolus</i> у берегов Крыма | 2 | 133 |
| Межжерин С. В., Янович Л. Н., Жалай Е. И., Пампура М. М., Васильева Л. А. Репродуктивная изоляция двух викарных форм перловицы овальной <i>Unio crassus</i> Philipsson, 1788 (Bivalvia, Unionidae) с низким уровнем генетической дифференциации | 2 | 138 |
| Петренко Н. С., Кришталь О. А. Вплив мутацій серину 275 з “лівого плавника” R2X3 рецептора на показники активації каналу та десенситизацію | 2 | 144 |
| Демченко И. Б., Галатенко Н. А., Макеева Л. В., Рожнова Р. А., Наражайко Л. Ф., Гладырь И. И. Биологическая активность фолат-конъюгированного ферроцена | 3 | 143 |
| Зикова М. О., Дудка І. О. Морфологія спор представників оперкулятних дискоміцетів із Західного Полісся (Україна) | 3 | 149 |
| Ткачук З. Ю., Левченко С. М., Ребриев А. В., Ткачук Л. В. Вивчення взаємодії між олігоаденілатами та інтерфероном методом мас-спектрометрії | 3 | 155 |
| Жук В. В., Бацманова Л. М., Мусієнко М. М. Індукція екзогенним пероксидом водню адаптивної відповіді рослин пшениці на високотемпературний стрес | 4 | 135 |
| Майстренко М. І., Рудь Ю. П., Матвієнко Н. М., Холодна Л. С., Бучацький Л. П. Ідентифікація вірусу СуНV-3 методами електронної мікроскопії та полімеразної ланцюгової реакції | 4 | 139 |
| Максименко Л. А., Войчук С. И., Іваница Т. В. Серологическое родство бактериоцинов типа фаговых хвостовых отростков (MCTV) и бактериофага ZF-40 <i>Pectobacterium carotovorum</i> | 5 | 167 |
| Мищенко Л. Т., Остапченко Л. І., Дуніч А. А., Данілова О. І. Вплив умов космічного польоту на продуктивність рослин томатів та їх стійкість до вірусів | 5 | 173 |
| Галатенко Н. А., Рожнова Р. А., Кулеш Д. В., Андрюшина О. С., Демченко І. Б. Новий полімерний матеріал пролонгованої дії для лікування ран та опіків | 6 | 145 |
| Кочубей С. М., Шевченко В. В., Бондаренко О. Ю., Панас І. Д. Динамика изменений функциональной активности фотосинтетического аппарата растений гороха, вызываемых высокотемпературным стрессом | 6 | 152 |
| Єфременко Д. С., Телегеева П. Г., Яковенко А. В., Василенко І. В., Телегеев Г. Д., Малюта С. С. Використання наночастинок CoFe ₂ O ₄ для цільової доставки метотрексату в клітини остеосаркоми | 6 | 157 |
| Луців А. І., Грубінко В. В. Особливості поглинання Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ і Pb ²⁺ клітинами <i>Chlorella vulgaris</i> Beijer. | 7 | 138 |

| | | |
|--|----|-----|
| Григорян Р. Д. Индивидуальная физиологическая норма: концепция и проблемы | 8 | 156 |
| Кочевенко А. С., Ферні А. Р. Аналіз алельних варіантів гена фруктокінази двох інбредних ліній томата | 8 | 163 |
| Полонский А. Б., Гринцов В. А. Влияние шторма на структуру зооценоза, видовой состав и численность беспозвоночных у юго-западного побережья Крыма | 8 | 168 |
| Берестяная А. Н. Влияние острого рентгеновского облучения на эпигеном в ходе онтогенеза <i>Linum usitatissimum</i> | 9 | 157 |
| Сарнацкая В. В. Взаимодействие функционализированных олеиновой кислотой и полиэтиленгликолем наночастиц Fe ₃ O ₄ с альбумином | 9 | 164 |
| Водка М. В., Поліщук О. В., Білявська Н. О., Золотарьова О. К. Реакція фотосинтетичного апарату шпинату на дію важких металів, інгібіторів карбоангідрази | 10 | 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 | 10 | 159 |
| Веденичова Н. П., Ситник К. М. Локалізація і динаміка цитокінінів у різних частинах рослин <i>Equisetum arvense</i> L. | 11 | 150 |
| Коць С. Я., Кірізії Д. А., Веселовська Л. І. Інтенсивність фотосинтезу симбіотичних систем соя — <i>Bradyrhizobium japonicum</i> за дії екзогенного лектину | 11 | 157 |
| Андреева А. Ю., Солдатов А. А. Влияние гипоксии на функциональное состояние ядерных эритроцитов морских рыб (эксперименты <i>in vitro</i>) | 12 | 139 |
| Максименко Л. А., Пархоменко Н. И. Серологически родственные белки в составе бактериоцинов типа фаговых хвостовых отростков и бактериофага ZF-40 <i>Pectobacterium carotovorum</i> subsp. <i>carotovorum</i> | 12 | 144 |

Біохімія

| | | |
|---|---|-----|
| Шейко О. А., Мусатенко Л. І. Значення фітогормонів <i>Ophrys oestriifera</i> M. Bieb. (род. Orchidaceae Juss.) при введенні в культуру <i>in vitro</i> | 1 | 162 |
| Козеко Л. Е. Влияние гелданамицина на синтез белков теплового шока Hsp70 и Hsp90 в проростках <i>Arabidopsis thaliana</i> | 2 | 152 |
| Рибченко Ж. І., Палладіна Т. О. Функціонування Na ⁺ -H ⁺ -антипортерів плазматичних і вакуолярних мембран у рослинних клітинах за умов засоленого середовища та вплив на них біологічно активних препаратів | 2 | 158 |
| Леонова Н. О., Данкевич Л. А., Драгозов І. В., Патица В. П., Іутицька Г. О. Синтез позаклітинних фітогормонів-стимуляторів бульбочковими та фітопатогенними бактеріями сої | 3 | 165 |
| Кот Ю. Г., Кот Е. В., Перский Е. Э., Поликарпова А. В., Алтухова Л. В. Торможение развития локального лучевого ожога объемной аутотрансплантацией фибробластов ... | 4 | 144 |
| Мельничук С. Д., Морозова В. С., Хиженяк С. В., Войціцький В. М. Показники окисного фосфорилування мітохондрій кардіоміоцитів щурів за умов штучного гіпобіозу | 4 | 148 |
| Литвин Д. І., Ємець А. І., Блом Я. Б. Розвиток аутофагії в клітинах тютюну ВУ-2 супроводжується ацетилюванням α-тубуліну | 5 | 179 |
| Ісаєнков С. В., Маатхаус Ф. Й. М. Функціональна експресія генів вакуолярних калієвих каналів родини ТРК арабідопсису в мутантній лінії <i>Escherichia coli</i> LBA2003 | 7 | 146 |

| | | |
|---|----|-----|
| <i>Коваленко Н. О., Палладіна Т. О.</i> Експресія генів H^+ -АТФази плазматичних мембран клітин коренів кукурудзи за умов сольового стресу та дії біоактивних препаратів | 7 | 151 |
| <i>Сеник Ю. І., Хоменчук В. О., Курант В. З., Грубінко В. В.</i> Ліпідний склад ядер клітин зябер коропа (<i>Syrphius castris</i> L.) при дії підвищених концентрацій іонів цинку та кадмію | 7 | 156 |
| <i>Кучмеровська Т. М., Пентек Ю. Т., Донченко Г. В., Яніцька Л. В., Гузик М. М., Дякун К. О.</i> Окиснювальний стрес у серці щурів при експериментальному цукровому діабеті: ефект нікотинаміду | 8 | 176 |
| <i>Марченко М. М., Копильчук Г. П., Бучковська І. М., Шмараков І. О.</i> Інтенсивність продукування оксиду азоту при регенерації печінки за умов відсутності запасів ретиноїдів | 8 | 182 |
| <i>Шмараков І. О., Морозевич Ю. Д., Бленер В. С., Марченко М. М.</i> Біохімічні аспекти сигнальної функції ретиноїдів при регенерації печінки | 9 | 172 |
| <i>Цудзевич Б. О., Калінін І. В.</i> Вплив солей міді на функціонування антиоксидантної системи у тканинах щурів | 9 | 179 |
| <i>Мельничук Д. О., Грищенко В. А.</i> Комплексний підхід у визначенні ефективності застосування ліпосом при дії іонізуючої радіації | 10 | 165 |
| <i>Урвант Л. П., Макогоненко Є. М., Пидюра М. О., Колеснікова І. М., Луговська Н. Е., Луговської Е. В., Комісаренко С. В.</i> Локалізація епітопу фібринспецифічного моноклонального антитіла I-3с у $V\beta 118-134$ фрагменті фібрину людини | 10 | 170 |
| <i>Мельничук Д. О., Грищенко В. А.</i> Комплексна оцінка ефективності ліпосом при отруєнні тварин кадмієм | 11 | 163 |
| <i>Семенюта І. В., Ковалишин В. В., Коперник І. Н., Василенко А. Н., Прокопенко В. В., Броварець В. С.</i> Создание QSAR моделей для поиска ингибиторов тубулина | 11 | 168 |
| <i>Пасічник Г. В., Поворознюк О. О., Горак І. Р., Геращенко Д. С., Пономаренко О. В., Самойленко А. А., Биць Н. В., Дробот Л. Б.</i> Надекспресія адаптерного протеїну Ruk1/CIN85 в аденокарциномних клітинах молочної залози людини лінії MCF-7 супроводжується підвищенням їх хіміорезистентності | 12 | 149 |
| <i>Підгорський В. С., Коваленко О. Г., Болтовець П. М., Снопок Б. А., Поліщук О. М.</i> Формування комплексу глюкуронооксиломанану <i>Tremella mesenterica</i> Ritz. Fr. з вірусом тютюнової мозаїки як один із можливих механізмів антивірусної дії полісахариду | 12 | 157 |

Біофізика

| | | |
|--|----|-----|
| <i>Цибулін О. С., Сидорик Є. П., Бреева О. В., Бучинська Л. Г., Якименко І. Л.</i> Дозозалежний мутагенний ефект мікрохвильового випромінювання | 1 | 169 |
| <i>Сорожкін В. А., Валеев В. А., Усенко Е. Л.</i> Термодинамика взаимодействия ионов Zn^{2+} с природной ДНК в условиях $B \rightarrow t$ перехода | 3 | 172 |
| <i>Броварець О. О.</i> Вплив модифікації урацилу на бар'єр таутомеризації зміщеної пари $Gua \cdot ^5XUra$ у пару з вотсон-криківською геометрією $Gua^* \cdot ^5XUra$: квантово-хімічне дослідження | 4 | 154 |
| <i>Цимбалюк О. В., Костерін С. О.</i> Застосування рівняння Віганда-Снайдера до термодинамічної інтерпретації високоеластичної деформації гладеньких м'язів плунка | 6 | 162 |
| <i>Бурлака А. П., Цибулін О. С., Сидорик Є. П., Лукін С. М., Поліщук В. М., Цехмістренко С. І., Якименко І. Л.</i> Окисно-індуковані пошкодження у клітинах ембріонів Japanese Quail при дії радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц | 12 | 165 |

Медицина

- Кундієв Ю. І., Ульберг З. Р., Трахтенберг І. М., Чекман І. С., Грузіна Т. Г., Дибкова С. М., Резніченко Л. С., Марченко М. Л.* Проблема оцінки потенційних ризиків наноматеріалів та шляхи її вирішення 1 177
- Танасієнко О. А., Потєбня Г. П., Олевінська З. М., Співак М. Я.* Індукція синтезу інтерферону, обумовлена лектином бактеріального походження 1 185
- Гуніна Л. М.* Один з механізмів впливу рослинного адаптогену лимоннику китайського на фізичну працездатність спортсменів 2 163
- Кньшиов Г. В., Зубков С. В., Настенко Е. А., Лебедева Е. О., Матвийчук А. О., Шардукова Ю. В.* Моделирование профиля напряжений в стенках извитых коронарных артерий системы кровообращения человека 2 169
- Орел В. Е., Шевченко А. Д., Дзятковська І. І., Ніколов М. О., Романов А. В., Рихальський А. Ю., Бурлака А. П., Лукін С. М., Дзятковська Н. М., Щепотін І. Б.* Порівняльний аналіз магнітних характеристик та протипухлинного ефекту нанокмплєксів з наночастинок оксидів заліза та доксорубіцину при радіочастотній гіпертермії карциносаркоми Уокер-256 2 177
- Гунична Л. М.* Влияние янтарной кислоты и ее производных на физическую работоспособность спортсменов 3 180
- Боднар П. М., Динник О. Б., Михальчишин Г. П., Берегова Т. В., Кобиляк Н. М., Фалалеева Т. М., Кондро М. М.* Діагностична ефективність нового ультразвукового методу оцінки жорсткості печінки — еластографії хвилі зсуву у тварин з експериментальним ожирінням 4 159
- Воробйова Г. М., Ткаченко Я. В., Яковенко Л. Ф., Капустян Л. М., Сидорик Л. Л., Ємець І. М.* Анти-Hsp60 антитіла у клінічно здорових донорів та новонароджених із критичною вродженою вадою серця, яким переливали компоненти донорської крові 6 169
- Коваленко О. В., Холодна Л. С., Сенін С. А., Любченко Г. А., Гридїна Н. Я.* Вміст мікроелементів у плазмі крові хворих при розвитку пухлинних процесів 7 161
- Вишневська О. А., Большова О. В., Тронько М. Д.* Вплив замісної терапії препаратами рекомбінантного гормону росту на стан гіпофізарно-тиреоїдної та гіпофізарно-наднирковозалозної систем у дітей допубертатного віку з соматотропною недостатністю 9 184
- Шеметун О. В.* Модифікація радіаційно-індукованого цитогенетичного ефекту в лімфоцитах периферичної крові людини з використанням антиоксидантного вітамінного препарату 9 191
- Орел В. Е., Шевченко А. Д., Рихальський О. Ю., Бурлака А. П., Лукін С. М., Щепотін І. Б.* Нелінійні магнітні властивості магнетомеханохімічно синтезованого нанокмплєксу з магнетиту та протипухлинного антибіотика доксорубіцину 10 176
- Лановенко І. І., Аверьянов Е. В., Ющенко П. В., Семеняка В. І.* Реактивность сердечно-сосудистой системы у больных гемофилией в стабильный период 11 174
- Тронько Н. Д., Бельчина Ю. Б., Соколова Л. К.* Роль эндотелиальной дисфункции в развитии диабетической кардиомиопатии у больных сахарным диабетом 1 типа 11 182
- Лановенко І. І., Гащук Г. П.* Кисневозалежні адаптаційні ефекти гіпоксичного тренування при гемічній гіпоксії залізодефіцитного генезу 12 172

Екологія

| | | |
|---|----|-----|
| <i>Романенко В. Д., Шербак В. І., Якушин В. М., Майстрова Н. В., Семенюк Н. Є.</i> Екологічні наслідки антропогенного впливу на гідроекосистеми Шацького національного природного парку | 1 | 191 |
| <i>Балакіна М. М., Кучерук Д. Д., Шкавро З. М., Александров М. В., Гончарук В. В.</i> Очищення стічних вод від амонійних сполук | 4 | 167 |
| <i>Луцишин О. Г., Тесленко І. К., Белошапка Т. В., Ткаченко І. В.</i> Адаптація деревних рослин техногенно трансформованих урбоедафотопів (на прикладі м. Київ) | 5 | 186 |
| <i>Руденко Л. И., Хан В. Е., Одинцов А. А., Джужа О. В.</i> Фазовое распределение, формы нахождения и доля микрочастиц в грунтовой воде по ¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, урану и трансурановым элементам | 7 | 165 |
| <i>Гуллин С. Б., Мирзоева Н. Ю., Егоров В. Н., Сидоров И. Г., Проскурнин В. Ю., Гулина Л. В.</i> Вторичное загрязнение Черного моря техногенными радионуклидами после аварии на Чернобыльской АЭС | 10 | 184 |
| <i>Гончарук В. В., Кучерук Д. Д., Дульнева Т. Ю.</i> Безреагентне очищення стічних вод від іонів заліза електробаромембранним методом | 12 | 181 |
| <i>Соколовська А. В.</i> Мультифрактальний аналіз варіабельності структури складових міських територій на основі космічної інформації ДЗЗ (на прикладі м. Київ за 1986–2011 рр.) | 12 | 188 |