



**ОПОВІДІ**  
НАЦІОНАЛЬНОЇ  
АКАДЕМІЇ НАУК  
УКРАЇНИ

3 • 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. голов-  
ного редактора з наук. питань), В. В. Гончарук, В. Т. Грінченко, Я. М. Григоренко,  
Д. М. Гродзинський, В. М. Єремєєв, В. О. Іванов, І. М. Коваленко,  
С. В. Комісаренко, В. П. Кухар, В. М. Локтев, О. О. Мойбенко, В. В. Моргун,  
І. М. Неклюдов, В. Д. Походенко, І. К. Походня, А. М. Самойленко,  
В. П. Семиноженко, І. В. Сергієнко, В. І. Старостенко, Б. С. Стогній,  
В. М. Шестопапов, Я. С. Яцків

© Національна академія наук України, 2013

## Зміст

---

### Математика

- Городецький В. В., Мартинюк О. В.* Задача Коші та двоточкова задача для еволюційних рівнянь із операторами узагальненого диференціювання ..... 7
- Зинченко Т. Н.* Эллиптические системы в расширенной соболевской шкале ..... 14
- Королюк В. С., Самойленко І. В.* Потенціальний оператор процесу Орнштейна–Уленбека та його застосування ..... 21

### Інформатика та кібернетика

- Бомба А. Я., Присяжнюк І. М., Присяжнюк О. В.* Асимптотичний метод розв'язання одного класу модельних сингулярно збурених задач процесу масопереносу в різнопористих середовищах ..... 28
- Сергієнко І. В., Литвин О. М., Литвин О. О.* Метод інтерлінації вектор-функцій  $\vec{w}(x, y, z, t)$  на системі вертикальних прямих і його застосування в міжсвердловинній сейсмічній томографії ..... 35

### Механіка

- Загуменний Я. В., Чашечкин Ю. Д.* Индуцированное диффузией течение на клине ..... 41
- Шевченко В. П., Нескородев Р. Н.* Об одном варианте уточненной теории изгиба трансверсально-изотропных плит ..... 50

### Фізика

- Боровик О. О., Роман В. І., Купляускієне А. В.* Переріз автоіонізації атомів рубідію при збудженні електронним ударом ..... 58
- Огнивенко В. В.* Динамический вывод коэффициента диффузии по импульсам кулоновски взаимодействующих заряженных частиц ..... 65

### Енергетика

- Редько А. А.* Термодинамическая эффективность процессов преобразования низкопотенциальной теплоты в энергетических установках с органическим теплоносителем ..... 71

### Матеріалознавство

- Кривцун І. В., Бушма А. І., Хаскин В. Ю.* Лазерно-плазменная сварка нержавеющей сталей и алюминиевых сплавов ..... 76
- Скальський В. Р., Станкевич О. М.* Метод діагностики типів руйнування матеріалів із застосуванням до їх сигналів акустичної емісії вейвлет-перетворення ..... 83
- Цивилицин В. Ю., Мильман Ю. В., Гончарук В. А., Бондар І. Б.* Создание магнитных пружин с заданной силовой характеристикой ..... 90

## Науки про Землю

- Арясова О. В., Хазан Я. М.* Максимальная глубина ксенолитов, выносимых кимберлитами, и тепловое состояние литосферы ..... 95
- Миرونцов Н. Л.* Метод построения геоэлектрической модели пласта-коллектора по данным электротриеметрии скважин ..... 102
- Станкевич С. А., Титаренко О. В., Харитонов Н. Н., Хлопова В. Н.* Картирование загрязненности атмосферы Приднепровского промышленного района диоксидами азота и серы с использованием спутниковых данных ..... 106

## Хімія

- Бровко О. О., Горбач Л. А., Луцук О. Д., Сергеева Л. М., Лебедев Є. В.* В'язкопружні властивості органо-неорганічних композитів на основі силікату натрію ..... 112
- Волобаєв И. И., Ульберг З. Р.* Нанобиофлокулянты, используемые для извлечения ультрадисперсного золота ..... 118
- Недоступ В. И.* Внутренние и термические составляющие термодинамических свойств реального газа ..... 124
- Шевченко В. В., Ткаченко И. М., Сидоренко А. В., Шекера О. В.* Синтез и свойства азобисфенолов, содержащих в своем составе октафторбифениленовые ядра ..... 130
- Штомпель В. І., Бененко С. П., Унрод В. І., Поліщук Т. А., Керча Ю. Ю.* Особливості структури поліелектролітних комплексів на основі хітозану і поліметакрилової кислоти ..... 137

## Біологія

- Демченко И. Б., Галатенко Н. А., Макеева Л. В., Рожнова Р. А., Наражайко Л. Ф., Гладырь И. И.* Биологическая активность фолат-конъюгированного ферроцена ..... 143
- Зикова М. О., Дудка І. О.* Морфологія спор представників оперкулянтних дискосміцетів із Західного Полісся (Україна) ..... 149
- Ткачук З. Ю., Левченко С. М., Ребрівєв А. В., Ткачук Л. В.* Вивчення взаємодії між олігоаденілатами та інтерфероном методом мас-спектрометрії ..... 155

## Біохімія

- Леонова Н. О., Данкевич Л. А., Драгозов І. В., Патика В. П., Іутинська Г. О.* Синтез позаклітинних фітогормонів-стимуляторів бульбочковими та фітопатогенними бактеріями сої ..... 165

## Біофізика

- Сорокин В. А., Валеев В. А., Усенко Е. Л.* Термодинамика взаимодействия ионов  $Zn^{2+}$  с природной ДНК в условиях  $V \rightarrow t$  перехода ..... 172

## Медицина

- Гунина Л. М.* Влияние янтарной кислоты и ее производных на физическую работоспособность спортсменов ..... 180

# Contents

---

## Mathematics

- Gorodetsky V. V., Martynyuk O. V.* The Cauchy problem and the two-point problem for the evolution equations with operators of generalized differentiation ..... 7
- Zinchenko T. N.* Elliptic systems in the extended Sobolev scale ..... 14
- Koroliuk V. S., Samoilenko I. V.* Potential operator of the Ornstein–Uhlenbeck process with applications ..... 21

## Information Science and Cybernetics

- Bomba A. J., Prysyzhnyuk I. M., Prysyzhnyuk O. V.* An asymptotic method of solution of a class of model singularly perturbed problems of mass transfer processes in heteroporous environments ..... 28
- Sergienko I. V., Lytvyn O. N., Lytvyn O. O.* The method of interlineation of the vector-functions  $\vec{w}(x, y, z, t)$  on a system of vertical straight lines and its application to the interhole seismic tomography ..... 35

## Mechanics

- Zagumennyi Ia. V., Chashechkin Yu. D.* Diffusion-induced flow on a wedge ..... 41
- Shevchenko V. P., Neskorojev R. N.* A variant of the improved theory of bending of transversely isotropic plates ..... 50

## Physics

- Borovik A. A., Roman V. I., Kupliauskiene A. V.* The autoionization cross section of rubidium atoms excited by electron impact ..... 58
- Ognivenko V. V.* Dynamical derivation of the diffusion coefficient by momenta of Coulomb-interacting charged particles ..... 65

## Energetics

- Redko A. A.* Thermodynamic efficiency of conversion processes of low-grade heat in power plants with organic coolant ..... 71

## Materials science

- Krivtsun I. V., Bushma A. I., Khaskin V. Yu.* Laser-plasma welding of stainless steels and aluminum alloys ..... 76
- Skalsky V. R., Stankevych O. M.* A method of fracture-types diagnostics of structural materials using the wavelet transformation of acoustic emission signals ..... 83
- Tsvilitsin V. Yu., Milman Yu. V., Goncharuk V. A., Bondar I. B.* Creation of a magnetic spring having a prescribed power characteristic ..... 90

## Geosciences

- Aryasova O. V., Khazan Ya. M.* Maximum depth of xenoliths taken out by kimberlites and a thermal state of the lithosphere ..... 95
- Myrontsov M. L.* A method of construction of a geoelectrical model of reservoir bed by the data of borehole electrical measurements ..... 102
- Stankevich S. A., Titarenko O. V., Kharytonov N. N., Khlopova V. N.* Mapping the atmosphere pollution by nitrogen and sulfur dioxides over the Pridneprovsky industrial area using satellite observations ..... 106

## Chemistry

- Brovko O. O., Gorbach L. A., Lutsyk O. D., Sergeeva L. M., Lebedev E. V.* Viscoelastic properties of organic-inorganic composites based on sodium silicate ..... 112
- Volobaiev I. I., Ulberg Z. R.* Nanobiofloculants used for the extraction of ultradispersed gold ..... 118
- Nedostup V. I.* Internal and thermal constituents of the thermodynamic properties of real gases ..... 124
- Shevchenko V. V., Tkachenko I. M., Sidorenko A. V., Shekera O. V.* Synthesis and properties of azobisphenols containing fragments of octafluorobiphenyl in their structure ..... 130
- Shtompel V. I., Benenko S. P., Unrod V. I., Polischuk T. A., Kercha Yu. Yu.* Structure peculiarities of polyelectrolyte complexes based on chitosan and polymethacrylic acid ..... 137

## Biology

- Demchenko I. B., Galatenko N. A., Makeieva L. V., Roznova R. A., Narazhayko L. F., Gladyr I. I.* Bioactivity of folate-ferrocene conjugates ..... 143
- Zykova M. O., Dudka I. O.* Spore morphology of operculate discomycetes from the Western Polissya (Ukraine) ..... 149
- Tkachuk Z. Yu., Levchenko S. M., Rebriyev A. V., Tkachuk L. V.* Studying the interaction between oligoadenylates and interferon by mass spectrometry ..... 155

## Biochemistry

- Leonova N. O., Dankevych L. A., Dragovoz I. V., Patyka V. F., Iutyńska G. O.* Synthesis of extracellular phytohormones-stimulators by nodule bacteria and bacteria phytopathogenic for soybean ..... 165

## Biophysics

- Sorokin V. A., Valeev V. A., Usenko E. L.* Thermodynamics of  $Zn^{2+}$  ion interaction with natural DNA under conditions of the  $B \rightarrow m$  transition ..... 172

## Medicine

<i>Gunina L. M.</i> Influence of succinic acid and its derivatives on the physical capacity of sportsmen .....	180
--	-----

Редактори розділів

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

Оформлення художника В. Г. Самсонова

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

Видавничий дім «Академперіодика»

Свідоцтво про внесення до Держреєстру суб'єкта видавничої справи  
серії ДК № 544 від 27.07.2001

01004, Київ, вул. Терещенківська, 4

---

Підписано до друку 13.03.2013. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 19,32. Обл.-вид. арк. 16.  
Тираж 252 прим. Зам. 3519. Ціна 28 грн.

---

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



УДК 517.956

В. В. Городецький, О. В. Мартинюк

## Задача Коші та двоточкова задача для еволюційних рівнянь із операторами узагальненого диференціювання

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

*Досліджено властивості операторів узагальненого диференціювання Гельфонда–Леонт'єва в узагальнених просторах типу  $S$ . Встановлено розв'язність задачі Коші та двоточної за часом задачі для еволюційних рівнянь з такими операторами в просторах основних та узагальнених функцій.*

У теорії аналітичних у крузі функцій вивчається питання про зображення лінійних неперервних відображень у вигляді диференціальних або інтегральних операторів скінченного та нескінченного порядків, операторів узагальненого диференціювання та інтегрування. Різні аспекти цієї проблеми досліджували Ж. Дельсарт, Ж.-Л. Ліонс, Ю. Ф. Коробейник, М. І. Нагнибіда, С. С. Лінчук, В. В. Напалков, В. А. Ткаченко, В. П. Подпорін та інші математики. Важливий клас операторів узагальненого диференціювання та інтегрування утворюють оператори Гельфонда–Леонт'єва, введені в середині ХХ ст. при вивченні розкладів цілих функцій в узагальнені ряди Фур'є. Властивості таких операторів досліджували і продовжують досліджувати в просторі  $A_\infty$  однозначних і цілих в  $\mathbb{C}$  функцій з топологією компактної збіжності ( $A_\infty$  не є нормованим простором, але в той же час  $A_\infty$  — простір Фреше). Прикладами інших просторів, елементами яких є цілі функції і які використовуються при дослідженні проблеми про класи єдиності та класи коректності задачі Коші для рівнянь з частинними похідними, є простори типу  $S$  — простори  $S_\alpha^\beta$ ,  $\{\alpha, \beta\} \subset (0, 1)$ , введені І. М. Гельфондом та Г. Є. Шиловим в [1]. Топологія вказаних просторів відмінна від топології простору  $A_\infty$ , функції з таких просторів на дійсній осі разом з усіма своїми похідними при  $|x| \rightarrow \infty$  спадають швидше, ніж  $\exp(-a|x|)$ ,  $a > 0$ ,  $x \in \mathbb{R}$ .

У цій роботі досліджуються оператори узагальненого диференціювання Гельфонда–Леонт'єва скінченного та нескінченного порядків в узагальнених просторах типу  $S$  — просторах  $S_{l_k}^{m_n}$ , які будуються за певними послідовностями  $\{m_n, n \in \mathbb{Z}_+\}$  та  $\{l_k, k \in \mathbb{Z}_+\}$  додатних чисел. Це дозволяє розширити клас еволюційних рівнянь, для яких природним середовищем дослідження задачі Коші та нелокальних за часом задач є простори типу  $S$ .

© В. В. Городецький, О. В. Мартинюк, 2013

Зазначимо також, що на теперішній час найбільш повно вивчені простори  $S_\alpha^\beta$ , які будуються за послідовностями  $m_n = n^{n\beta}$ ,  $\beta > 0$ ,  $l_k = k^{k\alpha}$ ,  $\alpha > 0$ ,  $\{n, k\} \subset \mathbb{Z}_+$ . Тому в роботі попередньо досліджується топологічна структура просторів  $S_{l_k}^{m_n}$  та даються критерії належності нескінченно диференційовних на  $\mathbb{R}$  функцій до таких просторів.

1. Розглянемо послідовність  $\{m_n, n \in \mathbb{Z}_+\}$  додатних чисел, яка має такі властивості:

- 1)  $\exists n_0 \in \mathbb{N} \forall n \geq n_0: m_n \leq m_{n+1}; m_n > 1, n \in \mathbb{Z}_+$ ;
- 2)  $\forall \alpha > 0 \exists c_\alpha > 0 \forall n \in \mathbb{Z}_+: m_n \geq c_\alpha \cdot \alpha^n$ ;
- 3)  $\exists M > 0 \exists h > 0 \forall n \in \mathbb{Z}_+: m_{n+1} \leq Mh^n m_n$ ;
- 4)  $\exists \gamma > 0 \forall n \in \mathbb{N}: m_n^2 \leq \gamma m_{n-1} \cdot m_{n+1}$ ;
- 5)  $\exists A > 0 \exists L > 0 \forall \{n, l\} \subset \mathbb{Z}_+: m_n \cdot m_l \leq AL^{n+l} m_{n+l}$ .

Прикладами даних послідовностей є послідовності Жевре  $m_n = (n!)^\beta$  та  $m_n = n^{n\beta}$ ,  $n \in \mathbb{Z}_+$ , де  $\beta > 0$  – фіксований параметр [2].

Наслідуючи [1], символом  $S^{m_n}$  позначимо сукупність усіх функцій  $\varphi \in C^\infty(\mathbb{R})$ , які задовольняють умову

$$\exists B > 0 \quad \forall k \in \mathbb{Z}_+ \quad \exists c_k > 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}: |x^k \varphi^{(n)}(x)| \leq c_k B^n m_n$$

(сталі  $c_k, B > 0$  залежать від  $\varphi$ ). Топологічна структура в  $S^{m_n}$  визначається так. Символом  $S^{m_n, B}$  позначимо сукупність таких функцій  $\varphi \in S^{m_n}$ , що

$$\forall \bar{B} > B \quad \forall x \in \mathbb{R}: |x^k \varphi^{(n)}(x)| \leq c_{k, \bar{B}} \cdot \bar{B}^n m_n, \quad \{k, n\} \subset \mathbb{Z}_+.$$

Інакше,  $S^{m_n, B}$  складається з тих функцій  $\varphi \in S^{m_n}$ , які при довільному  $\delta > 0$  задовольняють нерівності

$$|x^k \varphi^{(n)}(x)| \leq c_{k\delta} (B + \delta)^n m_n, \quad x \in \mathbb{R}, \quad \{k, n\} \subset \mathbb{Z}_+.$$

Ця множина перетворюється в повний зліченно-нормований простір, якщо норми в ній ввести за допомогою формул

$$\|\varphi\|_{k\delta} = \sup_{x, n} \frac{|x^k \varphi^{(n)}(x)|}{(B + \delta)^n m_n}, \quad k \in \mathbb{Z}_+, \quad \delta \in \left\{1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots\right\}.$$

Об'єднання просторів  $S^{m_n, B}$  за всіма  $B \in \mathbb{N}$  збігається з простором  $S^{m_n}$ .

Покладемо  $\rho_0(x) = \sup_{n \in \mathbb{Z}_+} (|x|^n / m_n)$ ,  $|x| \geq 1$ ;  $\rho(x) = 1$ , якщо  $|x| < 1$ , і  $\rho(x) = \rho_0(x)$ , якщо  $|x| \geq 1$ . Зазначимо, що  $\rho$  – неперервно диференційовна, парна на  $\mathbb{R}$  функція, яка монотонно зростає на проміжку  $[1, +\infty)$ ,  $\rho(x) \geq 1$ ,  $x \in \mathbb{R}$ ; при цьому  $\ln \rho$  – опукла на  $(0, \infty)$  функція.

Нехай  $\rho_n := \inf_{x \neq 0} (\rho(x) / |x|^n)$ ,  $n \in \mathbb{Z}_+$ . Послідовність  $\{\rho_n, n \in \mathbb{Z}_+\}$  має такі властивості:

а) вона монотонно спадає; б)  $\exists \omega > 1 \forall n \geq 1: \rho_{n-1} / \rho_n \leq \omega$ ; в)  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{\rho_n} = 0$ . Розглянемо простір  $S^{m_n}$ , де послідовність  $\{m_n, n \in \mathbb{Z}_+\}$  має спеціальний вигляд, а саме,  $m_n = n! \rho_n$ ,  $n \in \mathbb{Z}_+$ , послідовності  $\{\rho_n, n \in \mathbb{Z}_+\}$  притаманні властивості а–в (можна безпосередньо переконатися в тому, що тоді послідовність  $\{m_n, n \in \mathbb{Z}_+\}$  має властивості 1–5).

**Теорема 1.** *Функція  $\varphi \in C^\infty(\mathbb{R})$  є елементом простору  $S^{m! \rho_n}$  тоді й лише тоді, коли вона аналітично продовжується в комплексну площину до цілої функції  $\varphi(z)$ ,  $z \in \mathbb{C}$ , яка задовольняє умову*

$$\exists b > 0 \quad \forall k \in \mathbb{Z}_+ \quad \exists c_k > 0 \quad \forall z = x + iy \in \mathbb{C}: |z^k \varphi(z)| \leq c_k \rho(by),$$



де

$$\rho(y) = \begin{cases} 1, & |y| < 1, \\ \rho_0(y), & |y| \geq 1, \end{cases} \quad \rho_0(y) = \sup_{n \in \mathbb{Z}_+} \frac{|y|^n}{n! \rho_n}, \quad |y| \geq 1.$$

Розглянемо послідовності  $m_n = n! \rho_n$ ,  $n \in \mathbb{Z}_+$ , та  $l_k = k! d_k$ ,  $k \in \mathbb{Z}_+$ , де послідовності  $\{\rho_n, n \in \mathbb{Z}_+\}$ ,  $\{l_k, k \in \mathbb{Z}_+\}$  мають властивості а-в. Символом  $S_{l_k}^{m_n}$  позначимо сукупність усіх функцій  $\varphi \in C^\infty(\mathbb{R})$ , які задовольняють умову

$$\exists c, A, B > 0 \quad \forall \{k, n\} \subset \mathbb{Z}_+ \quad \forall x \in \mathbb{R}: |x^k \varphi^{(n)}(x)| \leq c A^k B^n l_k m_n.$$

**Теорема 2.** Функція  $\varphi \in C^\infty(\mathbb{R})$  належить до простору  $S_{l_k}^{m_n}$  тоді й лише тоді, коли вона аналітично продовжується в комплексну площину до цілої функції  $\varphi(z)$ ,  $z \in \mathbb{C}$ , яка задовольняє умову

$$\exists a, b, c > 0 \quad \forall z = x + iy \in \mathbb{C}: |\varphi(z)| \leq c \gamma(ax) \rho(by),$$

де

$$\gamma(x) = \begin{cases} 1, & |x| < 1, \\ \inf_k \frac{l_k}{|x|^k}, & |x| \geq 1, \end{cases} \quad \rho(y) = \begin{cases} 1, & |y| < 1, \\ \sup_n \frac{|y|^n}{m_n}, & |y| \geq 1. \end{cases}$$

Зауважимо, що  $\gamma(x) = 1/\tilde{\gamma}(x)$ , де  $\tilde{\gamma}(x) = 1$ ,  $|x| < 1$  і  $\tilde{\gamma}(x) = \sup_k (|x|^k/l_k)$ , якщо  $|x| \geq 1$ .

Отже,  $\gamma$  — неперервно диференційовна, парна на  $\mathbb{R}$  функція, монотонно спадна на проміжку  $[1, +\infty)$ ,  $0 < \gamma(x) \leq 1$ ,  $x \in \mathbb{R}$ . Наприклад, якщо  $l_k = k^{k\alpha}$ ,  $\alpha \in (0, 1)$ , то  $\gamma$  задовольняє нерівності [1]:

$$\exp\left(-\frac{\alpha}{e}|x|^{1/\alpha}\right) \leq \gamma(x) \leq c \exp\left(-\frac{\alpha}{e}|x|^{1/\alpha}\right), \quad c = e^{\alpha e/2}.$$

$S_{l_k}^{m_n}$  збігається з об'єднанням злічено-нормованих просторів  $S_{l_k, A}^{m_n, B}$  за всіма індексами  $\{A, B\} \subset \mathbb{N}$ ; система норм в  $S_{l_k, A}^{m_n, B}$  визначається за допомогою формул

$$\|\varphi\|_{\delta\rho} = \sup_{x, k, n} \frac{|x^k \varphi^{(n)}(x)|}{(A + \delta)^k (B + \rho)^n l_k m_n}, \quad \{\delta, \rho\} \subset \left\{1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots\right\}.$$

*Зауваження 1.* У введених просторах визначені й обмежені (а, отже, і неперервні) лінійні оператори, важливі для аналізу; насамперед це оператори множення на  $x$ , на всі многочлени, на нескінченно диференційовні функції, які задовольняють певні умови (зокрема, на функції із вказаних просторів), оператори диференціювання, зсуву та розтягу.

**2.** Нагадаємо, що оператор узагальненого диференціювання Гельфонда–Леонт'єва (який позначатимемо символом  $D^m(F, \cdot)$ ,  $m \in \mathbb{N}$  — фіксоване) у просторі  $A_R$ ,  $0 < R \leq +\infty$ , — просторі однозначних і аналітичних у крузі  $K_R = \{z \in \mathbb{C}: |z| < R\}$  функцій з топологією компактної збіжності, визначається за допомогою фіксованої аналітичної функції

$F(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k$ ,  $F \in A_R$ , таким чином [3]: якщо  $\varphi(z) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k z^k$  — довільна функція з простору  $A_R$ , то, за означенням,

$$D^m(F, \varphi)(z) = \sum_{k=m}^{\infty} b_k \frac{a_{k-m}}{a_k} z^{k-m}, \quad (1)$$

при цьому вважається, що  $\lim_{k \rightarrow \infty} \sqrt[k-m]{|a_{k-m}/a_k|} = 1$ .

Відзначимо відомі властивості оператора  $D^m(F, \cdot)$  [3]:

- 1)  $D^m(F, \varphi_1 + \varphi_2) = D^m(F, \varphi_1) + D^m(F, \varphi_2)$ ;
- 2)  $D^m(F, c\varphi) = cD^m(F, \varphi)$ ,  $c = \text{const}$ ;
- 3)  $D^m(e^z, \varphi) = d^m \varphi / dz^m$ ;
- 4)  $D^m(F, D^n(F, \varphi)) = D^{m+n}(F, \varphi)$ .

Ці властивості вказують на те, що  $D^m(F, \varphi)$  дійсно можна розуміти як узагальнену похідну порядку  $m$  функції  $\varphi$ , породжену функцією  $F(z)$  (замість функції  $e^z$ ).

Нехай  $F(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k$  — ціла функція, коефіцієнти  $\{a_k, k \in \mathbb{Z}_+\}$  якої задовольняють умову

$$\exists \alpha > 0 \quad \exists L > 1 \quad \forall k \geq m: \left| \frac{a_k}{a_{k+m}} \right| \leq \alpha L^{k+m} \quad (m \in \mathbb{N} - \text{фіксоване}). \quad (2)$$

Визначимо формально оператор узагальненого диференціювання в просторі  $S_{m_k}^{m_n}$  за формулою (1), де  $z = x \in \mathbb{R}$ ,  $\varphi(x) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k x^k$  — довільна функція з простору  $S_{m_k}^{m_n}$ .

**Теорема 3.** *Оператор узагальненого диференціювання  $D^m(F, \cdot)$  визначений коректно на  $S_{m_k}^{m_n}$  для довільно фіксованого  $m \in \mathbb{N}$  і неперервно відображає цей простір в себе.*

Прикладом оператора  $D^m(F, \cdot)$ , який діє в просторі  $S_{m_k}^{m_n}$ , може служити оператор, побудований за цілою функцією

$$F(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k \equiv 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{Q(1)Q(2)\dots Q(k)},$$

де  $Q$  — поліном:  $Q(x) = a_p x^p + \dots + a_1 x$ , причому  $Q(k) \neq 0$ ,  $k \in \{1, 2, \dots\}$  (якщо  $Q(k) = k$ , то  $F(z) = e^z$ ). У цьому випадку [3]

$$D^m(F, \varphi) = \sum_{k=m}^{mp} \frac{\Delta_k^{(m)}}{k!} z^{k-m} \varphi^{(k)}(z),$$

де коефіцієнти  $\Delta_k^{(m)}$  мають спеціальний вигляд. Можна також довести, що коефіцієнти  $a_k$ ,  $k \in \mathbb{N}$ , задовольняють умову (2) зі сталою  $L = \gamma L_0 > 1$ ,  $\gamma = \max\{1, a_0 p \cdot 2^p\}$ ,  $L_0 = e^{c_0} > 1$ ,  $c_0 > 1$ .

Нехай  $g(z) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m z^m$ ,  $z \in \mathbb{C}$ , — деяка ціла функція. Говоритимемо, що в просторі  $S_{m_k}^{m_n}$  задано оператор узагальненого диференціювання Гельфонда–Леонтєва нескінченного

порядку  $g(D(F, \cdot)) \equiv \sum_{m=0}^{\infty} c_m D^m(F, \cdot)$ , якщо для довільної основної функції  $\varphi \in S_{m_k}^{m_n}$  ряд

$$g(D(F, \varphi))(x) := \sum_{m=0}^{\infty} c_m D^m(F, \varphi)(x), \quad x \in \mathbb{R},$$

зображає деяку функцію з простору  $S_{m_k}^{m_n}$ .

**Теорема 4.** *Якщо ціла функція  $g$  задовольняє умову*

$$\exists a > 0 \quad \exists b > 0 \quad \exists c > 0 \quad \forall z = x + iy \in \mathbb{C}: |g(z)| \leq c\rho(ax)\rho(by), \quad (3)$$

то в просторі  $S_{m_k}^{m_n}$  визначений оператор  $Ag := g(D(F, \cdot))$ , який неперервно відображає  $S_{m_k}^{m_n}$  в  $S_{m_k}^{m_n}$ .

Наприклад, функція  $g(z) = e^{tz}$ ,  $z \in \mathbb{C}$ , де  $t > 0$  — фіксований параметр, задовольняє умову (3). Справді, скориставшись властивостями опуклих функцій (функція  $\ln \rho$  є опуклою на  $(0, \infty)$ ), знайдемо, що

$$|e^{az}| \leq e^{\alpha|x|} \leq ce^{\ln \rho(ax) + \ln \rho(ay)} = c\rho(ax)\rho(ay), \quad z = x + iy \in \mathbb{C},$$

де  $a = t\varepsilon$ , якщо  $t \geq 1$ ,  $\varepsilon > 0$  — довільне фіксоване число, і  $a = \varepsilon$ , якщо  $\alpha \in (0, 1)$ . Отже, в просторі  $S_{m_k}^{m_n}$  визначений і є неперервним оператор  $e^{tD(F, \cdot)} = \sum_{m=0}^{\infty} t^m D^m(F, \cdot)/m!$ , який відображає простір  $S_{m_k}^{m_n}$  в себе. У просторі  $S_{m_k}^{m_n}$  визначений і є неперервним також оператор  $e^{tP(A)}$ , де  $P(A) = \sum_{k=1}^{p_0} \alpha_k D^k(F, \cdot)$ .

**3.** У просторі  $S_{m_k}^{m_n}$  розглянемо задачу Коші

$$\frac{\partial u}{\partial t} = P(A)u, \quad (t, x) \in [0, T] \times \mathbb{R} \equiv \Omega, \quad 0 < T < \infty, \quad (4)$$

$$u(t, \cdot)|_{t=0} = \varphi_0, \quad \varphi_0 \in S_{m_k}^{m_n}, \quad (5)$$

де  $P(A)$  — оператор, визначений вище.

Під розв'язком задачі (4), (5) розумітимемо функцію  $u(t, x)$ , диференційовну за  $t$ , яка при кожному  $t \in [0, T]$  є елементом простору  $S_{m_k}^{m_n}$ , задовольняє рівняння (4) та початкову умову (5) в тому сенсі, що  $u(t, \cdot) \rightarrow \varphi_0$  при  $t \rightarrow +0$  за топологією простору  $S_{m_k}^{m_n}$ ; при цьому  $u$  неперервно залежить від  $\varphi_0$ . Правильним є таке твердження.

**Теорема 5.** *Задача Коші (4), (5) розв'язна в просторі  $S_{m_k}^{m_n}$  (у вказаному розумінні); розв'язок цієї задачі дається формулою*

$$u(t, x) = e^{tP(A)}\varphi_0(x) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} P^n(A)\varphi_0(x).$$

Символом  $A$  позначимо оператор  $D^p(F, \cdot)$ ,  $p \geq 1$  — фіксоване. Для еволюційного рівняння

$$\frac{\partial u}{\partial t} = Au, \quad (t, x) \in \Omega, \quad (6)$$

розглянемо нелокальну двоточкову за часом задачу

$$\mu_1 u(t, \cdot)|_{t=0} - \mu_2 u(t, \cdot)|_{t=T} = \varphi, \quad \varphi \in S_{m_k}^{m_n}, \quad (7)$$

де  $T \in (0, \infty)$ ,  $\{\mu_1, \mu_2\} \subset (0, \infty)$  — фіксовані числа,  $\mu_1 > \mu_2$ .

Як і у випадку задачі Коші (4), (5), розв'язком задачі (6), (7) називатимемо функцію  $u(t, \cdot) \in C^1([0, T], S_{m_k}^{m_n})$ , яка є розв'язком рівняння (6) і задовольняє умову (7) в тому розумінні, що  $\mu_1 \lim_{t \rightarrow +0} u(t, \cdot) - \mu_2 \lim_{t \rightarrow T-0} u(t, \cdot) = \varphi$ , де границі розглядаються в просторі  $S_{m_k}^{m_n}$ .

**Теорема 6.** Двоточкова задача (6), (7) розв'язна в просторі  $S_{m_k}^{m_n}$ ; розв'язок цієї задачі дається формулою

$$u(t, x) = \mu_2^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \mu^{-(n+1)} e^{(t+nT)A} \varphi(x), \quad \mu = \frac{\mu_1}{\mu_2} > 1.$$

4. У просторі  $(S_{m_k}^{m_n})'$  (просторі, топологічно спряженому до  $S_{m_k}^{m_n}$ ) розглянемо рівняння

$$\frac{du(t)}{dt} = Bu(t), \quad t \in [0, T], \quad 0 < T < \infty, \quad (8)$$

де  $B$  — оператор, спряжений до оператора  $D^n(F, \cdot)$ ,  $n \in \mathbb{N}$  — фіксоване. Якщо для рівняння (8) задано умову

$$\mu_1 u(t)|_{t=0} - \mu_2 u(t)|_{t=T} = \psi, \quad \psi \in (S_{m_k}^{m_n})' \quad (9)$$

( $\mu_1, \mu_2 > 0$ ,  $\mu_1 \neq \mu_2$  — фіксовані параметри), то під розв'язком двоточнової задачі (8), (9) розумітимемо абстрактну функцію параметра  $t \in [0, T]$  із значеннями в просторі  $(S_{m_k}^{m_n})'$ , яка задовольняє рівняння (8) та умову (9) в просторі  $(S_{m_k}^{m_n})'$ . Правильним є таке твердження.

**Теорема 7.** Двоточкова задача (8), (9) розв'язна в просторі  $(S_{m_k}^{m_n})'$ , при цьому

$$\langle u(t), \varphi \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\varphi^{(k)}(0)}{k!} g_k(t), \quad t \in [0, T], \quad \varphi \in S_{m_k}^{m_n},$$

$g(t) = (g_0(t), g_1(t), \dots) \in l_1 \cong c'_0$  при кожному  $t \in [0, T]$ .

Зауважимо, що компоненти  $g_k(t)$  знаходимо за відповідними формулами; для того щоб уникнути громіздких записів, наведемо лише деякі з них:

$$g_i(t) = \frac{\psi_i}{\mu_1 - \mu_2}, \quad i \in \{0, 1, \dots, n-1\},$$

$$g_n(t) = \frac{\bar{a}_0}{\bar{a}_n} \frac{\psi_0}{\mu_1 - \mu_2} \left( t + \frac{\mu_2}{\mu_1 - \mu_2} T \right) + \frac{\psi_n}{\mu_1 - \mu_2}$$

і т.д. Тут  $(\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots) = \tilde{\psi} \in c'_0 \cong l_1$ , функціонал  $\tilde{\psi}$  породжується функціоналом  $\psi \in (S_{m_k}^{m_n})'$  за певним правилом, компоненти  $\psi_i$ ,  $i \in \{0, 1, \dots\}$  знаходяться явно.

*Зауваження 2.* Якщо  $\mu_2 = 0$ ,  $\mu_1 = 1$ , то умова (9) — початкова умова для рівняння (8). Отже, в цьому випадку задача (8), (9) — задача Коші.

Як приклад, розглянемо задачу (8), (9) з граничним елементом  $\psi = \delta$ , де  $\delta$  — дельта-функція Дірака. У цьому випадку безпосередньо знаходимо, що для довільної функції  $\varphi(x) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k x^k \in S_{m_k}^{m_n}$  маємо

$$\langle u(t), \varphi \rangle = \frac{b_0}{\mu_1 - \mu_2} + \frac{\bar{a}_0 b_n}{\bar{a}_n (\mu_1 - \mu_2)} \left( t + \frac{\mu_2 T}{\mu_1 - \mu_2} \right) + \dots$$

Ця формула задає функціонал  $u(t)$  на  $S_{m_k}^{m_n}$  при кожному  $t \in [0, T]$ , який є розв'язком вказаної задачі.

1. Гельфанд *И. М.*, Шилов *Г. Е.* Пространства основных и обобщенных функций. — Москва: Физматгиз, 1958. — 307 с.
2. Горбачук *В. И.*, Горбачук *М. Л.* Граничные значения решений дифференциально-операторных уравнений. — Киев: Наук. думка, 1984. — 283 с.
3. Леонтьев *А. Ф.* Обобщения рядов экспонент. — Москва: Наука, 1981. — 320 с.

Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича

Надійшло до редакції 26.07.2012

**В. В. Городецкий, О. В. Мартынюк**

### **Задача Коши и двухточечная задача для эволюционных уравнений с операторами обобщенного дифференцирования**

*Исследованы свойства операторов обобщенного дифференцирования Гельфонда–Леонтьева в обобщенных пространствах типа  $S$ . Установлена разрешимость задачи Коши и двухточечной по времени задачи для эволюционных уравнений с такими операторами в пространствах основных и обобщенных функций.*

**V. V. Gorodetsky, O. V. Martyniuk**

### **The Cauchy problem and the two-point problem for the evolution equations with operators of generalized differentiation**

*We have investigated the properties of the Gelfond–Leontiev operators of generalized differentiation in generalized spaces of the  $S$  type. The solvability of the Cauchy problem and the two-point in time problem for the evolution equations with such operators in the spaces of basic and generalized functions is established.*

## Эллиптические системы в расширенной соболевской шкале

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины М. Л. Горбачуком)

*Эллиптические по Дуглису–Ниренбергу системы дифференциальных уравнений на замкнутом многообразии исследованы в расширенной соболевской шкале. Она состоит из всех гильбертовых пространств, интерполяционных относительно гильбертовой соболевской шкалы. Установлены теоремы о разрешимости эллиптических систем в расширенной соболевской шкале. Получена априорная оценка решений и исследована их локальная регулярность.*

Пространства Соболева играют фундаментальную роль в теории эллиптических дифференциальных уравнений. Линейные эллиптические операторы обладают рядом характерных свойств в шкалах изотропных соболевских пространств: нетеровость, априорные оценки решений, локальное повышение гладкости решений. Эти свойства имеют важные приложения, причем наиболее содержательные результаты получаются в случае гильбертовой шкалы (см., например, [1, 2]).

В этой связи несомненный интерес представляют гильбертовы функциональные пространства, интерполяционные относительно гильбертовой соболевской шкалы. Поскольку при интерполяции наследуется ограниченность линейных операторов, а также их нетеровость, то шкалы этих пространств служат эффективным инструментом для исследования эллиптических операторов. Класс всех таких интерполяционных пространств — расширенная соболевская шкала — конструктивно описан и изучен в [3, 4 (п. 2.4)]. Он образован пространствами Хермандера [5, с. 54], в которых показателем гладкости служит произвольная радиальная функция,  $R$ -меняющаяся на  $+\infty$ .

В настоящей работе исследованы эллиптические по Дуглису–Ниренбергу системы линейных дифференциальных уравнений в расширенной соболевской шкале на замкнутом гладком многообразии. Установлены теоремы о разрешимости эллиптических систем и о свойствах их решений в этой шкале.

Равномерно эллиптические системы в расширенной соболевской шкале на  $\mathbb{R}^n$  изучены ранее в [6, 7]. Для более узкого класса пространств Хермандера (уточненная соболевская шкала) теория эллиптических операторов изложена в [4, 8]. Отметим, что в последнее время пространства Хермандера и их различные аналоги, именуемые пространствами обобщенной гладкости, вызывают значительный интерес с точки зрения приложений [9–12].

**1. Постановка задачи.** Пусть  $\Gamma$  — бесконечно гладкое замкнутое (т. е. компактное и без края) многообразие размерности  $n \geq 1$ . Предполагается, что на  $\Gamma$  задана некоторая  $C^\infty$ -плотность  $dx$ . Комплексные линейные топологические пространства  $C^\infty(\Gamma)$  основных функций и  $\mathcal{D}'(\Gamma)$  обобщенных функций (распределений) на  $\Gamma$  рассматриваются как взаимно антидвойственные относительно расширения по непрерывности скалярного произведения в гильбертовом пространстве  $L_2(\Gamma, dx)$ . Это расширение обозначаем через  $(h, \omega)_\Gamma$ , где  $h \in \mathcal{D}'(\Gamma)$  и  $\omega \in C^\infty(\Gamma)$ . Отметим, что в работе функции и распределения предполагаются комплекснозначными, причем последние трактуются как антилинейные функционалы.

На многообразии  $\Gamma$  рассматривается система  $p$  линейных дифференциальных уравнений

$$\sum_{k=1}^p A_{j,k} u_k = f_j, \quad j = 1, \dots, p. \quad (1)$$

Здесь  $A_{j,k}$ , где  $j, k = 1, \dots, p$ , — скалярные линейные дифференциальные операторы на  $\Gamma$  с коэффициентами класса  $C^\infty(\Gamma)$ . Соотношения (1) понимаются как равенства распределений на  $\Gamma$ .

Запишем систему (1) в матричной форме:  $Au = f$ , где  $A := (A_{j,k})_{j,k=1}^p$  — матричный дифференциальный оператор, а  $u := \text{col}(u_1, \dots, u_p)$  и  $f := \text{col}(f_1, \dots, f_p)$  — функциональные столбцы, принадлежащие  $(\mathcal{D}'(\Gamma))^p$ .

Предполагается, что система (1) эллиптическая на  $\Gamma$  по Дуглису–Ниренбергу [1, с. 51], т. е. существуют целые числа  $l_1, \dots, l_p$  и  $m_1, \dots, m_p$  такие, что:

- i)  $\text{ord } A_{j,k} \leq l_j + m_k$  для всех  $j, k = 1, \dots, p$  (если  $l_j + m_k < 0$ , то  $A_{j,k} \equiv 0$ );
- ii)  $\det(a_{j,k}^{(0)}(x, \xi))_{j,k=1}^p \neq 0$  для произвольных точки  $x \in \Gamma$  и ковектора  $\xi \in T_x^* \Gamma \setminus \{0\}$ .

Здесь  $a_{j,k}^{(0)}(x, \xi)$  — главный символ дифференциального оператора  $A_{j,k}$  в случае  $\text{ord } A_{j,k} = l_j + m_k$ , либо  $a_{j,k}^{(0)}(x, \xi) \equiv 0$  в противном случае. (Как обычно,  $T_x^* \Gamma$  обозначает кокасательное пространство к многообразию  $\Gamma$  в точке  $x$ ).

Отметим, что числа  $l_j$  и  $m_k$ , где  $j, k = 1, \dots, p$ , можно выбрать так, чтобы все  $l_j \leq 0$  (даже  $\max\{l_1, \dots, l_p\} = 0$ ) и все  $m_k \geq 0$ . Если все  $l_j = 0$ , то система (1) называется эллиптической по Петровскому.

Введем функциональные пространства, в которых исследуется система (1). Они параметризованы функциональным параметром  $\varphi \in \text{RO}$ , где  $\text{RO}$  — множество всех измеримых по Борелю функций  $\varphi: [1, \infty) \rightarrow (0, \infty)$ , для которых существуют числа  $\alpha > 1$  и  $c \geq 1$  такие, что  $c^{-1} \leq \varphi(\lambda t)/\varphi(t) \leq c$  для любых  $t \geq 1$  и  $\lambda \in [1, \alpha]$  (постоянные  $\alpha$  и  $c$  зависят от  $\varphi \in \text{RO}$ ). Такие функции называют  $\text{RO}$ (или  $\text{OR}$ )-меняющимися на бесконечности. Класс  $\text{RO}$ -меняющихся функций введен В. Г. Авакумовичем в 1936 г. и достаточно полно изучен (см. [13 (прил. 1), 14 (п. 2.0–2.2)]).

Определим необходимые нам функциональные пространства сначала на  $\mathbb{R}^n$ , а потом на многообразии  $\Gamma$ ; при этом мы следуем [4, п. 2.4.2].

Пусть  $\varphi \in \text{RO}$ . Линейное пространство  $H^\varphi(\mathbb{R}^n)$  состоит из всех медленно растущих распределений  $w$  в  $\mathbb{R}^n$  таких, что их преобразование Фурье  $\widehat{w}$  локально суммируемо по Лебегу в  $\mathbb{R}^n$  и удовлетворяет условию

$$\int_{\mathbb{R}^n} \varphi^2(\langle \xi \rangle) |\widehat{w}(\xi)|^2 d\xi < \infty.$$

Здесь  $\langle \xi \rangle := (1 + |\xi|^2)^{1/2}$  — сглаженный модуль вектора  $\xi \in \mathbb{R}^n$ . В пространстве  $H^\varphi(\mathbb{R}^n)$  определено скалярное произведение распределений  $w_1$  и  $w_2$  по формуле

$$(w_1, w_2)_{H^\varphi(\mathbb{R}^n)} := \int_{\mathbb{R}^n} \varphi^2(\langle \xi \rangle) \widehat{w}_1(\xi) \overline{\widehat{w}_2(\xi)} d\xi.$$

Оно задает на  $H^\varphi(\mathbb{R}^n)$  структуру гильбертова пространства и определяет норму  $\|w\|_{H^\varphi(\mathbb{R}^n)} := (w, w)_{H^\varphi(\mathbb{R}^n)}^{1/2}$ .

Пространство  $H^\varphi(\mathbb{R}^n)$  — гильбертов изотропный случай пространств  $\mathcal{B}_{p,k}$ , введенных и систематически исследованных Л. Хермандером [5, п. 2.2]. Именно,  $H^\varphi(\mathbb{R}^n) = \mathcal{B}_{p,k}$ , если  $p = 2$  и  $k(\xi) = \varphi(\langle \xi \rangle)$  при  $\xi \in \mathbb{R}^n$ .

Определим теперь пространства на многообразии  $\Gamma$ . Произвольно выберем конечный атлас из  $C^\infty$ -структуры на  $\Gamma$ , образованный локальными картами  $\alpha_j: \mathbb{R}^n \leftrightarrow U_j$ , где  $j = 1, \dots, r$ . Здесь открытые множества  $U_j$  составляют покрытие многообразия  $\Gamma$ . Пусть функции  $\chi_j \in C^\infty(\Gamma)$ , где  $j = 1, \dots, r$ , образуют разбиение единицы на  $\Gamma$ , удовлетворяющее условию  $\text{supp } \chi_j \subset U_j$ .

Линейное пространство  $H^\varphi(\Gamma)$  состоит из всех распределений  $h \in \mathcal{D}'(\Gamma)$  таких, что  $(\chi_j h) \circ \alpha_j \in H^\varphi(\mathbb{R}^n)$  для каждого  $j = 1, \dots, r$ . Здесь  $(\chi_j h) \circ \alpha_j$  — представление распределения  $\chi_j h$  в локальной карте  $\alpha_j$ . В пространстве  $H^\varphi(\Gamma)$  определено скалярное произведение распределений  $h_1$  и  $h_2$  по формуле

$$(h_1, h_2)_\varphi := \sum_{j=1}^r ((\chi_j h_1) \circ \alpha_j, (\chi_j h_2) \circ \alpha_j)_{H^\varphi(\mathbb{R}^n)}.$$

Оно задает на  $H^\varphi(\Gamma)$  структуру гильбертова пространства и определяет норму  $\|h\|_\varphi := (h, h)_\varphi^{1/2}$ . Пространство  $H^\varphi(\Gamma)$  с точностью до эквивалентности норм не зависит от выбора атласа и разбиения единицы [4, с. 139, теорема 2.21]. Это пространство сепарабельно; для него выполняются непрерывные и плотные вложения  $C^\infty(\Gamma) \hookrightarrow H^\varphi(\Gamma) \hookrightarrow \mathcal{D}'(\Gamma)$ .

Если  $\varphi(t) = t^s$  для всех  $t \geq 1$  при некотором  $s \in \mathbb{R}$ , то  $H^\varphi(\mathbb{R}^n) =: H^{(s)}(\mathbb{R}^n)$  и  $H^\varphi(\Gamma) =: H^{(s)}(\Gamma)$  есть (гильбертовы) пространства Соболева порядка  $s$ , заданные на  $\mathbb{R}^n$  и  $\Gamma$  соответственно.

Класс пространств  $\{H^\varphi(\Gamma) : \varphi \in \text{RO}\}$  называем расширенной соболевской шкалой на  $\Gamma$ . Матричный дифференциальный оператор  $A$  является ограниченным оператором

$$A: \bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi \rho^{m_k}}(\Gamma) \rightarrow \bigoplus_{j=1}^p H^{\varphi \rho^{-l_j}}(\Gamma) \quad \text{для каждого} \quad \varphi \in \text{RO}. \quad (2)$$

Здесь и далее  $\rho(t) := t$  при  $t \geq 1$ . Поскольку  $\varphi \rho^{m_k}, \varphi \rho^{-l_j} \in \text{RO}$ , то определены пространства, фигурирующие в (2). Изучим свойства оператора (2).

**2. Результаты.** Обозначим через  $A^+$  матричный дифференциальный оператор, формально сопряженный к  $A$  относительно формы  $(\cdot, \cdot)_\Gamma$ ; он определяется условием  $(Au, v)_\Gamma = (u, A^+v)_\Gamma$  для любых  $u, v \in (C^\infty(\Gamma))^p$ . Здесь и далее  $(f, v)_\Gamma = (f_1, v_1)_\Gamma + \dots + (f_p, v_p)_\Gamma$  для вектор-функций  $f := (f_1, \dots, f_p)$  и  $v := (v_1, \dots, v_p)$ . Эллиптичность (по Дуглису–Ниренбергу) системы  $Au = f$  эквивалентна эллиптичности формально сопряженной системы  $A^+v = g$ . Положим

$$N := \{u \in (C^\infty(\Gamma))^p : Au = 0 \text{ на } \Gamma\},$$

$$N^+ := \{v \in (C^\infty(\Gamma))^p : A^+v = 0 \text{ на } \Gamma\}.$$

Напомним, что линейный ограниченный оператор  $T: E_1 \rightarrow E_2$ , где  $E_1$  и  $E_2$  — банаховы пространства, называется нетеровым, если его ядро  $\ker T$  и коядро  $\text{coker } T := E_2/T(X)$  конечномерны. У нетероваго оператора  $T$  область значений  $T(X)$  замкнута в  $E_2$ , а индекс  $\text{ind } T := \dim \ker T - \dim \text{coker } T$  конечен.



**Теорема 1.** Ограниченный оператор (2) нетеров для произвольного функционального параметра  $\varphi \in \text{RO}$ . Ядро этого оператора равно  $N$ , а область значений состоит из всех вектор-функций  $f \in \bigoplus_{j=1}^p H^{\varphi\rho^{-l_j}}(\Gamma)$  таких, что  $(f, v)_\Gamma = 0$  для любого  $v \in N^+$ . Индекс оператора (2) равен  $\dim N - \dim N^+$  и не зависит от  $\varphi$ .

В случае, когда  $N = \{0\}$  и  $N^+ = \{0\}$ , оператор (2) является изоморфизмом. В общей ситуации изоморфизм удобно задавать с помощью следующих проекторов.

Пусть  $\varphi \in \text{RO}$ . Разложим пространства, в которых действует нетеров оператор (2), в прямые суммы (замкнутых) подпространств:

$$\begin{aligned} \bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k}}(\Gamma) &= N \dot{+} \left\{ u \in \bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k}}(\Gamma) : (u, w)_\Gamma = 0 \text{ для всех } w \in N \right\}, \\ \bigoplus_{j=1}^p H^{\varphi\rho^{-l_j}}(\Gamma) &= N^+ \dot{+} \left\{ f \in \bigoplus_{j=1}^p H^{\varphi\rho^{-l_j}}(\Gamma) : (f, v)_\Gamma = 0 \text{ для всех } v \in N^+ \right\}. \end{aligned}$$

Обозначим через  $P$  и  $P^+$  соответственно проекторы пространств  $\bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k}}(\Gamma)$  и  $\bigoplus_{j=1}^p H^{\varphi\rho^{-l_j}}(\Gamma)$  на вторые слагаемые в указанных суммах параллельно первым слагаемым. Эти проекторы (как отображения) не зависят от  $\varphi$ .

**Теорема 2.** Сужение оператора (2) на  $P\left(\bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k}}(\Gamma)\right)$  является изоморфизмом

$$A: P\left(\bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k}}(\Gamma)\right) \leftrightarrow P^+\left(\bigoplus_{j=1}^p H^{\varphi\rho^{-l_j}}(\Gamma)\right) \quad \text{для каждого } \varphi \in \text{RO}. \quad (3)$$

Для решения эллиптического уравнения  $Au = f$  выполняется следующая априорная оценка в расширенной соболевской шкале.

**Теорема 3.** Пусть произвольно заданы параметры: функциональный  $\varphi \in \text{RO}$  и числовой  $\sigma > 0$ . Тогда существует число  $c = c(\varphi, \sigma) > 0$  такое, что для любых вектор-функций

$$u \in \bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k}}(\Gamma), \quad f \in \bigoplus_{j=1}^p H^{\varphi\rho^{-l_j}}(\Gamma), \quad (4)$$

удовлетворяющих уравнению  $Au = f$  на  $\Gamma$ , справедлива априорная оценка

$$\left( \sum_{k=1}^p \|u_k\|_{\varphi\rho^{m_k}}^2 \right)^{1/2} \leq c \left( \sum_{j=1}^p \|f_j\|_{\varphi\rho^{-l_j}}^2 \right)^{1/2} + c \left( \sum_{k=1}^p \|u_k\|_{\varphi\rho^{m_k-\sigma}}^2 \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Если  $N = \{0\}$ , то второе слагаемое в правой части неравенства (5) можно опустить.

Исследуем локальную регулярность решения эллиптической системы  $Au = f$ . Пусть  $V$  — произвольное открытое непустое подмножество многообразия  $\Gamma$ . Обозначим

$$H_{\text{loc}}^\varphi(V) := \{h \in \mathcal{D}'(\Gamma) : \chi h \in H^\varphi(\Gamma) \text{ для всех } \chi \in C^\infty(\Gamma), \text{ supp } \chi \subset V\}.$$

Топология в линейном пространстве  $H_{\text{loc}}^\varphi(V)$  задается с помощью полунорм  $h \mapsto \|\chi h\|_\varphi$ , где  $\chi$  — такое, как в определении этого пространства. Если  $V = \Gamma$ , то  $H_{\text{loc}}^\varphi(V) = H^\varphi(\Gamma)$ .

**Теорема 4.** Пусть  $\varphi \in \text{RO}$ . Предположим, что вектор-функция  $u \in (\mathcal{D}'(\Gamma))^p$  является решением уравнения  $Au = f$  на  $V$ , где  $f_j \in H_{\text{loc}}^{\varphi\rho^{-l_j}}(V)$  для всех  $j = 1, \dots, p$ . Тогда  $u_k \in H_{\text{loc}}^{\varphi\rho^{m_k}}(V)$  для всех  $k = 1, \dots, p$ .

В качестве приложения этой теоремы приведем следующее достаточное условие непрерывности компонент решения  $u$  и их обобщенных производных.

**Теорема 5.** Пусть произвольно заданы целые числа  $k \in \{1, \dots, p\}$ ,  $r \geq 0$  и функциональный параметр  $\varphi \in \text{RO}$ , удовлетворяющий условию

$$\int_1^\infty t^{2r+n-1-2m_k} \varphi^{-2}(t) dt < \infty. \quad (6)$$

Предположим, что вектор-функция  $u \in (\mathcal{D}'(\Gamma))^p$  является решением уравнения  $Au = f$  на открытом множестве  $V \subseteq \Gamma$ , где  $f_j \in H_{\text{loc}}^{\varphi\rho^{-l_j}}(V)$  для всех  $j = 1, \dots, p$ . Тогда компонента  $u_k$  решения имеет на множестве  $V$  непрерывные производные до порядка  $r$  включительно:  $u_k \in C^r(V)$ .

Отметим, что условие (6) не только достаточное в теореме 5, но и необходимое на классе всех рассматриваемых решений  $u$ .

**3. Доказательства.** Приведем вкратце обоснование теорем 1–5.

Теорема 1 известна в соболевском случае, когда  $\varphi = \varrho^s$  и  $s \in \mathbb{R}$  (см., например, [1, с. 52, теорема 3.2.1]). Для произвольного  $\varphi \in \text{RO}$  она доказывается с помощью интерполяции с функциональным параметром соответствующих пространств Соболева. Определение и свойства этой интерполяции приведены в [4, пп. 1.1, 2.4.2]. Выберем произвольно числа  $s_0 < \sigma_0(\varphi)$  и  $s_1 > \sigma_1(\varphi)$ , где  $\sigma_0(\varphi)$  и  $\sigma_1(\varphi)$  — нижний и верхний индексы Матушевской функции  $\varphi$  [14, с. 68], и рассмотрим ограниченные нетеровы операторы

$$A: \bigoplus_{k=1}^p H^{(s_r+m_k)}(\Gamma) \rightarrow \bigoplus_{j=1}^p H^{(s_r-l_j)}(\Gamma) \quad \text{для} \quad r \in \{0, 1\}, \quad (7)$$

действующие в соболевских пространствах. Определим интерполяционный функциональный параметр  $\psi$  по формулам  $\psi(t) := t^{-s_0/(s_1-s_0)}\varphi(t^{1/(s_1-s_0)})$  при  $t \geq 1$  и  $\psi(t) := \varphi(1)$  при  $0 < t < 1$ . Применив интерполяцию с параметром  $\psi$  к (7), получим ограниченный оператор (2)

$$\begin{aligned} A: \bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k}}(\Gamma) &= \left[ \bigoplus_{k=1}^p H^{(s_0+m_k)}(\Gamma), \bigoplus_{k=1}^p H^{(s_1+m_k)}(\Gamma) \right]_\psi \rightarrow \\ &\rightarrow \left[ \bigoplus_{j=1}^p H^{(s_0-l_j)}(\Gamma), \bigoplus_{j=1}^p H^{(s_1-l_j)}(\Gamma) \right]_\psi = \bigoplus_{j=1}^p H^{\varphi\rho^{-l_j}}(\Gamma). \end{aligned}$$

Здесь воспользовались интерполяционными теоремами 1.5 и 2.22 из монографии [4, сс. 32, 140]. Согласно еще одной интерполяционной теореме 1.7 из [4, с. 35], нетеровость этого оператора и другие его свойства, указанные в теореме 1, являются следствием нетеровости операторов (7), имеющих общее ядро и одинаковый индекс.

Теорема 2 вытекает из теоремы 1. В самом деле,  $N$  — ядро, а  $P^+ \left( \bigoplus_{j=1}^p H^{\varphi\rho^{-lj}}(\Gamma) \right)$  — область значений оператора (2) для любого  $\varphi \in \text{RO}$ , как утверждает теорема 1. Следовательно, ограниченный оператор (3) — биекция. Поэтому он является взаимно непрерывным оператором (т. е. изоморфизмом) в силу теоремы Банаха об обратном операторе, что и требовалось доказать.

Докажем теорему 3. Пусть  $\varphi \in \text{RO}$  и  $\sigma > 0$ . Обозначим для краткости

$$\mathcal{X} := \bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k}}(\Gamma), \quad \mathcal{Y} := \bigoplus_{j=1}^p H^{\varphi\rho^{-lj}}(\Gamma) \quad \text{и} \quad \mathcal{Z} := \bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k-\sigma}}(\Gamma).$$

Пусть вектор-функции (4) такие, что  $Au = f$  на  $\Gamma$ . Для них априорная оценка (5) следует из неравенств

$$\|Pu\|_{\mathcal{X}} \leq c_1 \|f\|_{\mathcal{Y}} \quad \text{и} \quad \|(1-P)u\|_{\mathcal{X}} \leq c_2 \|u\|_{\mathcal{Z}}.$$

Здесь  $c_1$  — норма оператора, обратного к (3) (заметим, что  $APu = f$ ), а  $c_2$  — норма оператора  $1-P: \mathcal{X} \rightarrow N$ , где  $N$  — конечномерное подпространство в  $\mathcal{Z}$ .

Докажем теорему 4. Пусть вектор-функции  $u$  и  $f$  такие, как в условии этой теоремы. В специальном случае, когда  $V = \Gamma$ , она вытекает из теоремы 1. Действительно, на основании последней можем записать  $f = Av$  для некоторого  $v \in \bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k}}(\Gamma)$ . Отсюда

$$w := u - v \in N \quad \text{и} \quad u = v + w \in \bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k}}(\Gamma).$$

В общей ситуации теорема 4 выводится из рассмотренного выше случая  $V = \Gamma$  следующим образом. Выберем произвольно функции  $\chi, \eta \in C^\infty(\Gamma)$  такие, что их носители лежат в  $V$  и  $\eta \equiv 1$  в окрестности носителя функции  $\chi$ . Переставив матричный дифференциальный оператор  $A$  и оператор умножения на функцию  $\chi$ , можем записать

$$A(\chi u) = A(\chi \eta u) = \chi A(\eta u) + A'(\eta u) = \chi f + A'(\eta u) \quad \text{на} \quad \Gamma.$$

Здесь  $A' = (A'_{j,k})_{j,k=1}^p$  — некоторый матричный дифференциальный оператор с коэффициентами класса  $C^\infty(\Gamma)$ , удовлетворяющий условию  $\text{ord } A'_{j,k} \leq \text{ord } A_{j,k} - 1$ . Следовательно, для каждого целого  $r \geq 1$  верна цепочка импликаций

$$u \in \bigoplus_{k=1}^p H_{\text{loc}}^{\varphi\rho^{m_k-r}}(V) \Rightarrow \chi f + A'(\eta u) \in \bigoplus_{j=1}^p H^{\varphi\rho^{-lj-r+1}}(\Gamma) \Rightarrow \chi u \in \bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k-r+1}}(\Gamma).$$

Последняя из них выполняется в силу теоремы 1, доказанной в случае  $V = \Gamma$ . Отсюда ввиду произвольности указанного выбора функции  $\chi$  делаем вывод, что

$$u \in \bigoplus_{k=1}^p H_{\text{loc}}^{\varphi\rho^{m_k-r}}(V) \Rightarrow u \in \bigoplus_{k=1}^p H_{\text{loc}}^{\varphi\rho^{m_k-r+1}}(V). \quad (8)$$

Выбрав теперь целое  $\sigma \gg 1$  такое, что  $u \in \bigoplus_{k=1}^p H^{\varphi\rho^{m_k-\sigma}}(\Gamma)$  (для каждого  $u \in (\mathcal{D}'(\Gamma))^p$  это всегда можно сделать), и применив импликацию (8) последовательно для  $r = \sigma, r = \sigma - 1, \dots, r = 1$ , выводим требуемое включение  $u \in \bigoplus_{k=1}^p H_{\text{loc}}^{\varphi\rho^{m_k}}(V)$ .

Теорема 5 следует из теоремы 4 и того факта, что условие (6) эквивалентно вложению  $H^{\varphi\rho^{m_k}}(\Gamma) \hookrightarrow C^r(\Gamma)$ . Он вытекает из теоремы вложения Л. Хермандера [5, с. 59] (ср. с [4, с. 103]).

*Автор выражает благодарность А. А. Мурачу за руководство работой.*

1. Агранович М. С. Эллиптические операторы на замкнутых многообразиях // Итоги науки и техники. Современ. пробл. математики. Фунд. напр. Т. 63. – Москва: ВИНТИ, 1990. – С. 5–129.
2. Agranovich M. S. Elliptic boundary problems // Encycl. Math. Sci. Vol. 79. Partial differential equations, IX. – Berlin: Springer, 1997. – P. 1–144.
3. Михайлец В. А., Мурач А. А. Об эллиптических операторах на замкнутом компактном многообразии // Доп. НАН України. – 2009. – № 3. – С. 29–35.
4. Михайлец В. А., Мурач А. А. Пространства Хермандера, интерполяция и эллиптические задачи. – Киев: Институт математики НАН Украины, 2010. – 372 с. (Доступно на arXiv:1106.3214.).
5. Хермандер Л. Линейные дифференциальные операторы с частными производными. – Москва: Мир, 1965. – 380 с.
6. Мурач А. А. Об эллиптических системах в пространствах Хермандера // Укр. мат. журн. – 2009. – 61, № 3. – С. 391–399.
7. Зинченко Т. Н., Мурач А. А. Эллиптические по Дуглису–Ниренбергу системы в пространствах Хермандера // Укр. мат. журн. – 2012. – 64, № 11. – С. 1477–1491.
8. Mikhailets V. A., Murach A. A. The refined Sobolev scale, interpolation, and elliptic problems // Banach J. Math. Anal. – 2012. – 6, No 2. – P. 211–281.
9. Paneah B. The oblique derivative problem. The Poincaré problem. – Berlin: Wiley-VCH, 2000. – 348 p.
10. Triebel H. The structure of functions. – Basel: Birkhäuser, 2001. – xii+425 p.
11. Jacob N. Pseudodifferential operators and Markov processes. Vols. 1–3. – London: Imperial College Press, 2001, 2002, 2005. – xxii+493 p., xxii+453 p., xxviii+474 p.
12. Nicola F., Rodino L. Global pseudodifferential calculus on Euclidean spaces. – Basel: Birkhäuser, 2010. – x+306 p.
13. Сенета Е. Правильно меняющиеся функции. – Москва: Наука, 1985. – 144 с.
14. Bingham N. H., Goldie C. M., Teugels J. L. Regular variation. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1989. – 512 p.

*Институт математики НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 04.09.2012*

**Т. М. Зінченко**

### **Еліптичні системи в розширеній соболевській шкалі**

*Еліптичні за Дуглісом–Ніренбергом системи диференціальних рівнянь на замкнутому гладкому многовиді досліджені в розширеній соболевській шкалі. Вона складається з усіх гільбертових просторів, інтерполяційних відносно гільбертової соболевської шкали. Встановлено теорему про розв'язність еліптичних систем в розширеній соболевській шкалі. Отримано апіорну оцінку розв'язків та досліджено їх локальну регулярність.*

**T. N. Zinchenko**

### **Elliptic systems in the extended Sobolev scale**

*The Douglis–Nirenberg elliptic systems of differential equations given on a closed smooth manifold are investigated in the extended Sobolev scale. This scale consists of all Hilbert spaces that are interpolation spaces with respect to the Hilbert Sobolev scale. Theorems on solvability of the elliptic systems in the extended Sobolev scale are given. An a priori estimate for solutions is obtained, and their regularity is studied.*

## Потенціальний оператор процесу Орнштейна–Уленбека та його застосування

*Розглянуто випадкову еволюцію з перемикаючим процесом типу Орнштейна–Уленбека. Знайдено потенціальний оператор процесу Орнштейна–Уленбека, що дозволяє визначити генератор граничної випадкової еволюції на зростаючому часовому інтервалі. Описано можливі застосування та властивості таких процесів.*

Відомо, що гранична поведінка стохастичних систем з перемиканням на зростаючих інтервалах часу характеризується усередненням граничного процесу за стаціонарною мірою перемикаючого процесу [1]. Таким перемикаючим процесом можуть бути ергодичні марковські та напівмарковські процеси. Зауважимо, що при відшуванні генератора граничного процесу важливу роль відіграє потенціальний оператор перемикаючого процесу.

З точки зору можливих застосувань одним з найцікавіших варіантів перемикаючого процесу є процес типу Орнштейна–Уленбека, а отже, постає задача про визначення відповідного потенціального оператора. Останній оператор є, очевидно, інтегральним, оскільки він обернений до диференціального генератора процесу Орнштейна–Уленбека. Метою цієї роботи є відшування простого явного вигляду ядра потенціального оператора процесу Орнштейна–Уленбека та обговорення можливих застосувань таких процесів.

Цікавим результатом роботи є той факт, що наявність перемикання у вигляді процесу Орнштейна–Уленбека призводить до збільшення швидкості випадкової еволюції на великому часовому проміжку. Стосовно застосувань (див. п. 2 та приклади 1, 2) це може означати, зокрема, що велика волатильність відсоткової ставки по кредитах прискорює як швидкість зростання, так і швидкість падіння виробництва. Але ж загальновідомо, що під час періодів економічного зростання коливання на біржі, як і зміна відсоткових ставок, незначні, натомість вони істотно збільшуються саме під час економічних спадів. Звідси можна зробити висновок, що поведінка банків та біржових гравців не прискорює економічне зростання, але значно збільшує швидкість падіння економіки.

Крім того, перемикаючий процес можна трактувати як керуючий процес, завдяки якому еволюція прямує до свого рівноважного значення, оскільки наявність перемикаючого процесу призводить до “притягання” поточного значення випадкової еволюції до її середнього значення.

Роботу побудовано таким чином: у п. 1 подано кілька загальновідомих означень, які будуть використані нами, та наведено відповідний приклад; у п. 2 описано можливі застосування випадкових еволюцій з перемикаючим процесом типу Орнштейна–Уленбека; у п. 3 доведено теорему про явний вигляд ядра потенціального оператора для процесу Орнштейна–Уленбека.

**1. Означення потенціального оператора та процесу Орнштейна–Уленбека.** Позначимо через  $\mathbf{B}$  банахів простір дійснозначних вимірних функцій з  $\text{sup}$ -нормою  $\|\cdot\|$ , яка означена на просторі станів  $E$ .

Нехай  $Q: \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}$  — лінійний оператор на  $\mathbf{B}$ . Введемо такі підпростори:

$$\mathcal{D}_Q := \{\varphi: \varphi \in \mathbf{B}, Q\varphi \in \mathbf{B}\} — область визначення  $Q$ ,$$

$$\mathcal{R}_Q := \{\psi: \psi = Q\varphi, \varphi \in \mathbf{B}\} — підпростір значень  $Q$ ,$$

$$\mathcal{N}_Q := \{\varphi: Q\varphi = 0, \varphi \in \mathbf{B}\} — підпростір нулів  $Q$ .$$

Оператор  $Q$  обмежений, якщо існує константа  $C > 0$  така, що  $\|Q\varphi\| < C\|\varphi\|$ ,  $\varphi \in \mathcal{D}_Q$ .

Обмежений лінійний оператор  $Q$  назвемо зведено-оборотним (детальніше див. [1, 2]), якщо банахів простір  $\mathbf{B}$  можна зобразити як пряму суму двох підпросторів

$$\mathbf{B} = \mathcal{N}_Q \oplus \mathcal{R}_Q,$$

де нуль-підпростір має нетривіальну розмірність

$$\dim \mathcal{N}_Q \geq 1.$$

Останнє подання визначає проектор на підпростір  $\mathcal{N}_Q$ :

$$\Pi\varphi := \begin{cases} \varphi, & \varphi \in \mathcal{N}_Q, \\ 0, & \varphi \in \mathcal{R}_Q. \end{cases}$$

Натомість оператор  $I - \Pi$  є проектором на підпростір  $\mathcal{R}_Q$

$$(I - \Pi)\varphi := \begin{cases} 0, & \varphi \in \mathcal{N}_Q, \\ \varphi, & \varphi \in \mathcal{R}_Q. \end{cases}$$

Потенціальним оператором зведено-оборотного оператора  $Q$  називається оператор [1, 2]

$$R_0 := \Pi - (Q + \Pi)^{-1} = (\Pi - Q)^{-1} - \Pi.$$

Потенціальний оператор має такі властивості:

$$QR_0 = R_0Q = \Pi - I, \tag{1}$$

$$\Pi R_0 = R_0\Pi = 0. \tag{2}$$

Процес Орнштейна–Уленбека  $x(t) \in \mathbb{R}$  задається розв'язком стохастичного рівняння (означено в роботі [3], детально див. [4]):

$$dx(t) = -cx(t)dt + \sigma dw(t), \tag{3}$$

де  $c, \sigma > 0$ ,  $w(t)$  — стандартний вінерівський процес.

У просторі двічі диференційовних функцій процес Орнштейна–Уленбека задається генератором

$$Q\varphi(x) = \frac{\sigma^2}{2}\varphi''(x) - cx\varphi'(x). \tag{4}$$

Позначимо  $C_0(\mathbb{R})$  простір неперервних функцій виду  $\varphi + c$ ,  $c = \text{const}$ , де  $\varphi$  дорівнює 0 на нескінченності. Відомо [5], що напівгрупа, задана процесом Орнштейна–Уленбека  $x(t)$  на  $C_0(\mathbb{R})$ , є строго неперервною в нулі, а інваріантна міра процесу має вигляд

$$\pi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_0}} e^{-x^2/2\sigma_0^2}, \quad \sigma_0^2 = \frac{\sigma^2}{2c}.$$

Приклад 1 (детально див. [1]). Розглянемо випадкову еволюцію  $u^\varepsilon(t)$ , що задається рівнянням

$$\frac{d}{dt}u^\varepsilon(t) = C^\varepsilon\left(u^\varepsilon(t), x\left(\frac{t}{\varepsilon^2}\right)\right), \quad u(0) = u \in \mathbb{R}, \quad \varepsilon \rightarrow 0 (\varepsilon > 0),$$

тут  $x(t)$  — перемикаючий марковський або напівмарковський процес, функція

$$C^\varepsilon(u, x) = C(u, x) + \varepsilon^{-1}C_0(x),$$

де  $C(u, x)$  має сенс швидкості еволюції,  $C_0(x)$  завдяки нижченаведеній умові балансу породжує флуктуації і, як наслідок, дифузію у граничному процесі.

За умови балансу

$$\Pi C_0(x) = \int_{\mathbb{R}} \pi(dx) C_0(x) = 0$$

граничний оператор

$$\widehat{L} = \Pi C(u, x) \Pi + \Pi C_0(x) R_0 C_0(x) \Pi = \widehat{C}(u) + \frac{1}{2}B$$

визначає гауссів процес  $\zeta(t)$ ,  $t \geq 0$ , що задається генератором

$$\widehat{L}\varphi(u) = \widehat{C}\varphi'(u) + \frac{1}{2}B\varphi''(u).$$

Очевидно, якщо перемикаючим процесом виступатиме процес Орнштейна–Уленбека, постає питання про знаходження відповідних операторів  $\Pi$  та  $R_0$ .

**2. Деякі застосування.** Процеси типу Орнштейна–Уленбека широко застосовуються в різних галузях науки, зокрема у фізиці, фінансовій математиці. Нас цікавлять можливі інтерпретації коефіцієнтів  $c$ ,  $\sigma$  у формулі (3). Очевидно, одним із перших варіантів застосування рівнянь, які описують процеси типу Орнштейна–Уленбека, є модель броунівського руху, запропонована П. Ланжевенем [6]

$$mdv(t) = (\Phi(x) - \gamma v(t))dt + dw(t),$$

де  $v(t)$  — швидкість броунівської частинки,  $m$  — її маса,  $\Phi(x)$  — сила, що виникає при внутрішній та зовнішній молекулярній взаємодії,  $\gamma$  — коефіцієнт в'язкого тертя,  $w(t)$  — шумовий член, який виникає за рахунок неперервних зіткнень з молекулами рідини.

Прикладом застосування процесів типу Орнштейна–Уленбека у фінансовій математиці є модель Васичека [7] еволюції відсоткової ставки, яка описується стохастичним рівнянням

$$dr(t) = \alpha(\beta - r(t))dt + \sigma dw(t),$$

де  $\beta$  — середній довгостроковий рівень відсоткової ставки,  $\alpha$  — параметр, що характеризує швидкість повернення до середнього значення відсоткової ставки,  $\sigma$  — параметр волатильності.

Розв'язок має вигляд

$$r(t) = r(0)e^{-\alpha t} + \beta(1 - e^{-\alpha t}) + \sigma e^{-\alpha t} \int_0^t e^{\alpha\theta} dw(\theta),$$

другий момент

$$M(r(t))^2 = \frac{\sigma^2}{2\alpha}(1 - e^{-2\alpha t}).$$

Якщо ми розглянемо процес, який описує еволюцію рівня виробництва в залежності від капіталовкладень, то функція, яка відповідатиме за швидкість зростання виробництва, безумовно залежатиме від рівня процентної ставки по кредитах, отже, ми приходимо до рівняння

$$\frac{d}{dt}u(t) = C(u(t), r(t)), \quad u(0) = u \in \mathbb{R}.$$

Дослідження довгострокової перспективи змін рівня виробництва змушує звернутись до моделі, описаної в прикладі 1.

**3. Ядро потенціального оператора процесу Орнштейна–Уленбека.** У банаховому просторі  $L_1(\mathbb{R}, \mathfrak{A}, \pi)$ , де  $\mathfrak{A}$  — борелівська  $\sigma$ -алгебра на  $\mathbb{R}$ , визначається проектор на нуль-підпростір оператора (4):

$$\Pi\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_0}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2\sigma_0^2} \varphi(x) dx.$$

Справді, мають місце такі співвідношення:

$$Q\Pi\varphi(x) = \Pi Q\varphi(x) = 0.$$

Рівність  $Q\Pi\varphi(x) = 0$  очевидна, оскільки  $\Pi\varphi(x) = \text{const}$  і не залежить від  $x$ , друга рівність отримується інтегруванням по частинах:

$$\begin{aligned} \Pi Q\varphi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_0}} \left[ \frac{\sigma^2}{2} e^{-x^2/2\sigma_0^2} \varphi'(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{\sigma^2}{2\sigma_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-x^2/2\sigma_0^2} \varphi'(x) dx - \right. \\ &\quad \left. - c \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-x^2/2\sigma_0^2} \varphi'(x) dx \right] = 0. \end{aligned}$$

Наша мета — за допомогою співвідношень (1), (2) знайти явний вигляд ядра потенціального оператора  $R_0$ .

Потенціальний оператор процесу Орнштейна–Уленбека розглядався в монографії [2] в досить складній формі:

$$\begin{aligned} R_0\varphi(x) &= -\frac{2}{\sigma^2} \int_0^x e^{\lambda y^2/\sigma^2} \int_y^{\infty} e^{-\lambda u^2/\sigma^2} \varphi(u) du dy + \frac{2c^2}{\sigma^2} \int_0^x e^{\lambda y^2/\sigma^2} \int_y^{\infty} e^{-\lambda u^2/\sigma^2} du dy \times \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda u^2/\sigma^2} \varphi(u) du + \frac{2c}{\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2/\sigma^2} \int_0^x e^{\lambda y^2/\sigma^2} \int_y^{\infty} e^{-\lambda u^2/\sigma^2} \varphi(u) du dy dx. \end{aligned}$$



В даній роботі ми знаходимо ядро цього оператора в значно спрощеному вигляді. Основний результат сформулюємо у вигляді теореми.

**Теорема.** *Потенціальний оператор генератора (4), що відповідає процесу Орнштейна–Уленбека (3), має вигляд*

$$R_0\varphi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} R_0(x, y)\varphi(y) dy,$$

де ядро

$$R_0(x, y) := \frac{2}{\sigma^2} \int_{-\infty}^{x \wedge y} e^{-\frac{(y^2 - z^2)}{2\sigma_0^2}} dz.$$

**Доведення.** Оскільки потенціальний оператор визначається співвідношеннями (1), (2), для доведення достатньо взяти функцію  $\varphi(x) \in \mathcal{R}_Q$ , тобто таку, яка задовольняє умову балансу

$$\Pi\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2\sigma_0^2} \varphi(x) dx = 0,$$

та показати, що для неї виконується умова (1).

Маємо

$$QR_0\varphi(x) = \frac{\sigma^2}{2}(R_0\varphi(x))'' - cx(R_0\varphi(x))'.$$

**Лема 1.** *Справджуються такі співвідношення:*

$$(R_0\varphi(x))' = \frac{2}{\sigma^2} e^{x^2/2\sigma_0^2} \int_x^{\infty} e^{-y^2/2\sigma_0^2} \varphi(y) dy,$$

$$(R_0\varphi(x))'' = \frac{2}{\sigma^2} \left( \frac{x}{\sigma_0^2} e^{x^2/2\sigma_0^2} \int_x^{\infty} e^{-y^2/2\sigma_0^2} \varphi(y) dy - \varphi(x) \right).$$

**Доведення.** Легко перевіряється диференціюванням.

Отже, маємо

$$\begin{aligned} QR_0\varphi(x) &= \frac{x}{\sigma_0^2} e^{x^2/2\sigma_0^2} \int_x^{\infty} e^{-y^2/2\sigma_0^2} \varphi(y) dy - \varphi(x) - cx \frac{2}{\sigma^2} e^{x^2/2\sigma_0^2} \int_x^{\infty} e^{-y^2/2\sigma_0^2} \varphi(y) dy = \\ &= -\varphi(x) = (\Pi - I)\varphi(x). \end{aligned}$$

Тепер розглянемо другу частину формули (1):

$$\begin{aligned} R_0Q\varphi(x) &= \frac{2}{\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{x \wedge y} e^{-\frac{(y^2 - z^2)}{2\sigma_0^2}} dz Q\varphi(y) dy = \\ &= \frac{2}{\sigma^2} \left( \int_{-\infty}^x e^{-y^2/2\sigma_0^2} \int_{-\infty}^y e^{z^2/2\sigma_0^2} dz Q\varphi(y) dy + \int_{-\infty}^x e^{z^2/2\sigma_0^2} dz \int_x^{\infty} e^{-y^2/2\sigma_0^2} Q\varphi(y) dy \right). \quad (5) \end{aligned}$$

**Лема 2.** Справджуються такі співвідношення:

$$\int_{-\infty}^x e^{-y^2/2\sigma_0^2} \int_{-\infty}^y e^{z^2/2\sigma_0^2} dz Q\varphi(y) dy = \frac{\sigma^2}{2} \varphi'(x) e^{-x^2/2\sigma_0^2} \int_{-\infty}^x e^{z^2/2\sigma_0^2} dz - \frac{\sigma^2}{2} \varphi(x),$$

$$\int_{-\infty}^x e^{z^2/2\sigma_0^2} dz \int_x^{\infty} e^{-y^2/2\sigma_0^2} Q\varphi(y) dy = -\frac{\sigma^2}{2} \varphi'(x) e^{-x^2/2\sigma_0^2} \int_{-\infty}^x e^{z^2/2\sigma_0^2} dz.$$

**Доведення.** Перевіряється інтегруванням по частинах із урахуванням припущення, що  $\varphi(x) \in C_0(\mathbb{R})$ .

Підставивши отримані в лемі 2 співвідношення в (5), матимемо остаточно

$$R_0 Q\varphi(x) = Q R_0\varphi(x) = -\varphi(x) = (\Pi - I)\varphi(x).$$

Теорему доведено.

**Приклад 2.** Розглянемо функцію  $\varphi(x) = x$ , знайдемо спочатку значення  $R_0\varphi(x)$ . Зауважимо, що  $\varphi(x) \in \mathcal{R}_Q$ , оскільки

$$\Pi\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-x^2/2\sigma_0^2} dx = 0.$$

Оскільки для функції  $h(x) = -x/c$  та генератора (4) очевидно маємо  $Qh(x) = x$ , то з (1)

$$R_0 Qh(x) = R_0 x = -h(x) = \frac{1}{c}x.$$

Якщо в прикладі 1 функція  $C_0(x) = \varphi(x) = x$ , то матимемо

$$B = 2\Pi x R_0 x = \frac{2}{c} \Pi x^2 = \frac{2}{c} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/2\sigma_0^2} dx = \frac{2}{c} \sigma_0^2.$$

Це означає, що лінійна швидкість перемикавання у функції, яка породжує флуктуації, призводить до виникнення дифузійної складової, яка реалізується за допомогою параметра  $B$ .

Аналогічно, якщо швидкість еволюції перемикається пропорційно квадратичній функції, тобто  $C(u, x) = C(u)x^2$ , то швидкість усередненого процесу дорівнює

$$\hat{C} = C(u) \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/2\sigma_0^2} dx = C(u)\sigma_0^2.$$

Таким чином, наявність перемикавання у вигляді процесу Орнштейна–Уленбека призводить до збільшення швидкості процесу на великому часовому проміжку пропорційно множнику  $\sigma_0^2$ .

1. Koroliuk V. S., Limnios N. Stochastic systems in merging phase space. – Hackensack, NJ: World Sci. Publ., 2005. – 331 p.
2. Korolyuk V. S., Turbin A. F. Mathematical foundations of the state lumping of large systems. – Dordrecht: Kluwer, 1993. – 278 p.
3. Uhlenbeck G. E., Ornstein L. S. On the theory of Brownian motion // Phys. Rev. – 1930. – **36**. – P. 823–841.

4. *Королюк В. С., Портенко Н. И., Скороход А. В., Турбин А. Ф.* Справочник по теории вероятностей и математической статистике. – Киев: Наук. думка, 1978. – 582 с.
5. *Gikhman I. I., Skorokhod A. V.* The theory of stochastic processes II. – New York; Heidelberg: Springer, 1975. – 441 p.
6. *Ланжевен П.* О теории броуновского движения // Избр. тр. – Москва: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 338–341.
7. *Vasicek O.* An equilibrium characterization of the term structure // J. Fin. Econ. – 1977. – 5. – P. 177–188.

*Институт математики НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 11.09.2012*

Академик НАН України **В. С. Королюк, И. В. Самойленко**

### **Потенциальный оператор процесса Орнштейна–Уленбека и его приложения**

*Рассмотрена случайная эволюция с переключающим процессом типа Орнштейна–Уленбека. Найден потенциальный оператор процесса Орнштейна–Уленбека, что позволяет определить генератор предельной случайной эволюции на возрастающем временном интервале. Описаны возможные приложения и свойства таких процессов.*

Academician of the NAS of Ukraine **V. S. Koroliuk, I. V. Samoilenko**

### **Potential operator of the Ornstein–Uhlenbeck process with applications**

*We study the random evolution with a switching process of the Ornstein–Uhlenbeck type. Potential operator of the Ornstein–Uhlenbeck process is found, which allows us find the generator of limit random evolution on an increasing time interval. We also discuss possible applications and properties of such processes.*



УДК 517.955;519.673

**А. Я. Бомба, І. М. Присяжнюк, О. В. Присяжнюк**

**Асимптотичний метод розв'язання одного класу  
модельних сингулярно збурених задач процесу  
масопереносу в різнопористих середовищах**

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

*Побудовано алгоритм асимптотичного розвитку розв'язків одного класу модельних нелінійних сингулярно збурених крайових задач однокомпонентного конвективно-адсорбційно-дифузійного масопереносу в різнопористих середовищах. Наведено результати комп'ютерних розрахунків.*

У зв'язку з інтенсивним науково-технічного прогресом однією із важливих проблем стає ефективно впровадження надсучасних нанотехнологій і наноматеріалів. Це, в свою чергу, вимагає розробки і застосування нових методів і підходів до моделювання процесів масопереносу в неоднорідних нанопористих середовищах з метою дослідження їхньої внутрішньої кінетики. Так, зокрема, задачі моделювання процесів адсорбції в мікропористих цеолітних катализаторах використовуються в технологіях сепарації та очищення газів в хімічній та нафтопереробній галузях, в інженерній екології тощо. Каталітичне середовище, в якому протікає процес, виражається у вигляді системи мікропористих частинок та системи міжчастинкових порожнин (макропор) і відповідно до цього перенос розглядається як складна система, що враховує взаємозв'язки між внутрішніми градієнтами концентрацій всередині частинок та зовнішніми градієнтами міжчастинкового простору. В роботах [1–3] розглянуто проблеми математичного моделювання масопереносу різної природи в однорідних і неоднорідних пористих середовищах без урахування внутрішньої структури пористих частинок. У [4–7] для врахування впливу дифузійного масопереносу на макрорівні використано лінійні і нелінійні моделі, які побудовані на частковому врахуванні дифузії в частинках або на інтегральному підході і не враховують структуру середовища. На сьогодні вченими розроблено чимало підходів до моделювання процесів масопереносу в пористих каталітичних середовищах, які дозволяють достатньою мірою враховувати вплив масопереносу на рівні частинок.

© А. Я. Бомба, І. М. Присяжнюк, О. В. Присяжнюк, 2013

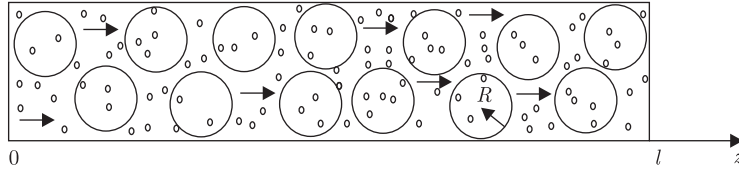


Рис. 1

Зокрема в [8, 9] розглянуто масоперенос забрудненої речовини в кристалічних середовищах частинок мікропористої структури. Актуальним є питання математичного моделювання процесів масопереносу в різнопористих середовищах у випадку превалювання одних складових процесу над іншими, що приводить до появи малого параметра при відповідних членах рівняння. В даній роботі змодельовано сингулярно збурений процес однокомпонентної конвективної дифузії в наносередовищі з урахуванням масообміну між мікропористими частинками та міжчастинковим простором [9].

**Постановка задачі.** Розглянемо математичну модель однокомпонентного конвективно-адсорбційно-дифузійного масопереносу в наносередовищі частинок мікропористої структури (рис. 1) у вигляді системи диференціальних рівнянь вигляду

$$\sigma_1 \frac{\partial c}{\partial t} = \varepsilon D_* \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v(z) \frac{\partial c}{\partial z} - \varepsilon D_*^* \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right) \Big|_{r=R}, \quad (1)$$

$$\sigma_2 \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D^* \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2)$$

при початкових та крайових умовах:

$$c(t, z)|_{t=0} = 0, \quad q(t, r, z)|_{t=0} = 0, \quad (3)$$

$$c(t, z)|_{z=0} = c_*(t), \quad q(t, r, z)|_{r=R} = kc(t, z), \quad (4)$$

$$\frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=l} = 0, \quad \frac{\partial q(t, r, z)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (5)$$

де  $l$  — товщина наносередовища (довжина фільтра);  $R$  — радіус наночастинки;  $v(z)$  — швидкість конвективного перенесення. Рівняння (1) описує масоперенос у міжчастинковому просторі і містить у правій частині функцію впливу дифузії в пористих частинках на дифузійний перенос у міжчастинковому просторі. В (2) відображено внутрішньочастинковий масоперенос з поточною концентрацією  $q(t, r, z)$ , що пов'язана з концентрацією в міжчастинковому просторі  $c(t, z)$  другою з крайових умов (4) — умовою рівноваги на поверхні частинок, де  $k > 0$  — константа адсорбційної рівноваги. Тут  $\sigma_1, \sigma_2$  — коефіцієнти пористості відповідно макро- та мікросередовища.

Коефіцієнти  $\varepsilon D^*$  та  $\varepsilon D_*$  характеризують швидкість протікання процесів дифузійного масопереносу в міжчастинковому просторі та в порах частинок відповідно, а коефіцієнт  $\varepsilon D_*^*$  — вплив внутрішньочастинкового дифузійного переносу на міжчастинковий;  $\varepsilon$  — малий параметр ( $v(z) > v_* \gg \varepsilon > 0$ ). Вважаємо, що всі функції, які фігурують в умовах (3)–(5), є досить гладкими та узгодженими між собою вздовж ребер та кутових точок даної області. Зауважимо, що питання ідентифікації параметрів задач дифузії в нанопористому середовищі досліджено, зокрема, в [10].

Асимптотичне наближення розв'язку задачі шукаємо у вигляді асимптотичних рядів

$$c(t, z) = c_0(t, z) + \varepsilon c_1(t, z) + \dots + \varepsilon^n c_n(t, z) + \Pi_0(t, \xi) + \varepsilon \Pi_1(t, \xi) + \dots + \varepsilon^{n+1} \Pi_{n+1}(t, \xi) + R_n^1(t, z, \varepsilon), \quad (6)$$

$$q(t, r, z) = q_0(t, r, z) + \varepsilon q_1(t, r, z) + \dots + \varepsilon^n q_n(t, r, z) + F_0(t, \bar{r}, z) + \varepsilon^{1/2} F_{1/2}(t, \bar{r}, z) + \varepsilon^1 F_1(t, \bar{r}, z) + \dots + \varepsilon^{j/2} F_{j/2}(t, \bar{r}, z) + \dots + \varepsilon^{n+1} F_{n+1}(t, \bar{r}, z) + R_n^2(t, r, z, \varepsilon), \quad (7)$$

де  $c_i(t, z)$ ,  $q_i(t, r, z)$  ( $i = \overline{0, n}$ ) – члени відповідних регулярних частин асимптотики;  $\Pi_p(t, \xi)$  ( $p = \overline{0, n+1}$ ),  $F_{j/2}(t, \bar{r}, z)$  ( $j = \overline{0, 2(n+1)}$ ) – функції типу пограничного шару в околі  $z = l$  та  $r = R$ ,  $\xi = (l - z)\varepsilon^{-1}$  і  $\bar{r} = (R - r)\varepsilon^{-1/2}$  – відповідні регуляризуючі перетворення;  $R_n^1$ ,  $R_n^2$  – залишкові члени.

Підставляючи (6), (7) в (1)–(5) та прирівнявши коефіцієнти при однакових степенях  $\varepsilon$  [5], отримуємо для кожного  $i = \overline{0, n}$  такі задачі:

$$\begin{cases} \sigma_2 q_i t(t, r, z) = g_i(t, r, z), \\ q_i(0, r, z) = h_i(r, z), \end{cases}$$

де  $g_0(t, r, z) = 0$ ,  $h_0(r, z) = 0$ ,  $g_i(t, r, z) = D^*(q_{i-1rr}(t, r, z) - 2q_{i-1r}(t, r, z)/r)$ ,  $h_i(r, z) = 0$  ( $i = \overline{1, n}$ );

$$\begin{cases} v(z)c_i z(t, z) + \sigma_1 c_i t(t, z) = u_i(t, z), \\ c_i(0, z) = w_i^1(z), \quad c_i(t, 0) = w_i^2(t), \end{cases}$$

якщо  $i \neq 0$ , то  $u_i(t, z) = D_* c_{i-1zz}(t, z) - D_*^*(q_{i-1r}(t, R, z) + F_{i-1r}(t, R, z) + \varepsilon^{1/2} F_{i-(1/2)r}(t, R, z))$ ,  $w_i^1(z) = 0$ ,  $w_i^2(t) = 0$ ,  $u_0(t, z) = 0$ ,  $w_0^1(z) = c_0^0(z)$ ,  $w_0^2(t) = c_*(t)$ ;

$$\begin{cases} D_* \Pi_{i\xi\xi}(t, \xi) + v(z)\Pi_{i\xi}(t, \xi) = \mu_i(t, \xi), \\ \Pi_i(t, 0) = v_i(t), \Pi_i(t, \xi)|_{\xi \rightarrow \infty} \rightarrow 0, \end{cases}$$

$\mu_0(t, \xi) = 0$ ,  $\mu_i(t, \xi) = \sigma_1 \Pi_{i-1t}(t, \xi) + v'(l)\xi \Pi_{i-1\xi}(t, \xi) - (1/2)v''(l)\xi^2 \Pi_{i-2\xi}(t, \xi) + \dots + (-1)^i \times v^{(i)}(l)\xi^i \Pi_{0\xi}(t, \xi)$  при  $i = \overline{1, n+1}$ ,  $v_i(t) = -c_i(t, l)$  при  $i = \overline{0, n}$ ,  $v_{n+1}(t) = 0$ ;

$$\begin{cases} \sigma_2 F_{it}(t, \bar{r}, z) = D^* F_{i\bar{r}\bar{r}}(t, \bar{r}, z) + \gamma_i(t, \bar{r}, z), \\ F_i(0, \bar{r}, z) = 0, \quad F_i(t, 0, z) = \lambda_i(t, z), \quad F_{i\bar{r}}(t, \bar{r}, z)|_{\bar{r} \rightarrow \infty} = 0, \end{cases}$$

$\gamma_0(t, \bar{r}, z) = 0$ ,  $\gamma_i(t, \bar{r}, z) = -D^* \sum_{m=1}^{2i} \frac{2\bar{r}^{m-1}}{R^m} F_{i-\frac{m}{2}\bar{r}}(t, \bar{r}, z)$  при  $i = \overline{1, n+1}$ ,  $\lambda_i(t, z) = k(c_i(t, z) + \Pi_i(t, z))$  при  $i = \overline{0, n}$ ,  $\lambda_{n+1}(t, z) = k(\Pi_{n+1}(t, z))$ ;

$$\begin{cases} \sigma_2 F_{i+\frac{1}{2}t}(t, \bar{r}, z) = D^* F_{i+\frac{1}{2}\bar{r}\bar{r}}(t, \bar{r}, z) - \sum_{m=1}^{2i+1} \frac{2\bar{r}^{m+1}}{R^m} F_{i-\frac{m}{2}\bar{r}}(t, \bar{r}, z), \\ F_{i+\frac{1}{2}}(0, \bar{r}, z) = 0, F_{i+\frac{1}{2}}(t, 0, z) = 0, \quad F_{i+\frac{1}{2}\bar{r}}(t, \bar{r}, z)|_{\bar{r} \rightarrow \infty} = 0. \end{cases}$$

Так, наприклад, при  $n = 1$  отримуємо:

$$q_i(t, r, z) = 0, \quad i = \overline{0, 1};$$

$$c_0(t, z) = \begin{cases} c_* \left( \sigma_1 \left( \frac{t}{\sigma_1} - f(z) \right) \right), & t \geq \sigma_1 f(z), \\ 0, & t < \sigma_1 f(z), \end{cases}$$

$$c_1(t, z) = \begin{cases} \int_0^z \frac{u_1(\sigma_1((t/\sigma_1) - f(z) + f(\tilde{z})), \tilde{z})}{v(\tilde{z})} d\tilde{z}, & t \geq \sigma_1 f(z), \\ \frac{1}{\sigma_1} \int_0^t u_1 \left( \tilde{t}, f^{-1} \left( \frac{\tilde{t}}{\sigma_1} - \frac{t}{\sigma_1} + f(z) \right) \right) d\tilde{t}, & t < \sigma_1 f(z), \end{cases}$$

$f(z) = \int_0^z \frac{d\tilde{z}}{v(\tilde{z})}$ ,  $f^{-1}(z)$  – функція, обернена до функції  $f(z)$  стосовно змінної  $z$ ;

$$\Pi_0(t, \xi) = D_* c_{0\xi}(t, l) v^{-1}(l) e^{-\frac{v(l)}{D_*} \xi},$$

$$\Pi_1(t, \xi) = v^{-1}(l) e^{-\frac{v(l)}{D_*} \xi} \left( v'(l) c_{0\xi}(t, l) \left( \frac{\xi^2}{2D_*} + \frac{\xi}{v(l)} + \frac{D_*}{v^2(l)} \right) - \sigma_1 v^{-1}(l) c_{0\xi t}(t, l) \left( \xi + \frac{D_*}{v(l)} \right) \right),$$

$$\Pi_2(t, \xi) = \xi^4 e^{-\frac{v(l)}{D_*} \xi} s_1 + \xi^3 e^{-\frac{v(l)}{D_*} \xi} s_2 + \xi^2 e^{-\frac{v(l)}{D_*} \xi} s_3 + \xi e^{-\frac{v(l)}{D_*} \xi} s_4 + s_5,$$

де

$$s_1 = \frac{(v'(l))^2}{v(l) D_*^3} c_{0\xi}, \quad s_2 = \left( \frac{v'(l)}{2v(l) D_*} - \frac{\sigma_1}{3v(l) D_*} - 1 \right) \frac{v'(l)}{v(l) D_*} c_{0\xi} - \frac{\sigma_1 v'(l)}{6v^2(l) D_*^2} c_{0\xi t},$$

$$s_3 = \left( \frac{3v'(l)}{v(l) D_*} - 1 \right) \frac{v'(l)}{2v(l)^2} c_{0\xi} - \frac{2\sigma_1 v'(l)}{v^3(l) D_*} c_{0\xi t} + \frac{\sigma_1^2}{2v^3(l) D_*} c_{0\xi t t},$$

$$s_4 = \left( -\frac{3v'(l)}{v(l) D_*} - 1 \right) \frac{v'(l)}{v(l)^3} c_{0\xi} - \frac{5\sigma_1 v'(l)}{v^4(l)} c_{0\xi t} + \left( \frac{1}{v(l)} - 1 \right) \frac{\sigma_1^2}{v^3(l)} c_{0\xi t t},$$

$$s_5 = -\left( \frac{3}{v(l)} + D_* \right) \frac{v'(l) D_*}{v(l)^4} c_{0\xi} e^{-\frac{v(l)}{D_*} \xi} - \frac{5\sigma_1 v'(l) D_*}{v^5(l)} c_{0\xi t} e^{-\frac{v(l)}{D_*} \xi} + \left( \frac{1}{v(l)} - 1 \right) \frac{\sigma_1^2 D_*}{v^4(l)} c_{0\xi t t} e^{-\frac{v(l)}{D_*} \xi} +$$

$$+ \frac{D_*}{v(l) D_*} \left( \int_0^\xi F_{1\bar{r}}(t, 0, z) d\xi - e^{-\frac{v(l)}{D_*} \xi} \int_0^\xi F_{1\bar{r}}(t, 0, z) e^{\frac{v(l)}{D_*} \xi} d\xi \right).$$

Поправки  $F_{j/2}(t, \bar{r}, z)$  ( $j = \overline{0, 4}$ ) шукаємо числовими методами, використовуючи неявну різницеву схему:

$$\eta = 0, \dots, M, \quad z_\eta = \frac{\eta l}{M}, \quad \rho = 0, \dots, N, \quad \bar{r}_\rho = \frac{\rho R}{N}, \quad d = 0, \dots, K, \quad t_d = \frac{dT}{K},$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \sigma_2 \frac{F_{j/2}(t_{d+1}, \bar{r}_\rho, z_\eta) - F_{j/2}(t_d, \bar{r}_\rho, z_\eta)}{\tau} = \\ & = D_*^* \frac{F_{j/2}(t_{d+1}, \bar{r}_{\rho+1}, z_\eta) - 2F_{j/2}(t_{d+1}, \bar{r}_\rho, z_\eta) + F_{j/2}(t_{d+1}, \bar{r}_{\rho-1}, z_\eta)}{h^2} + \\ & \quad + \gamma_{j/2}(t_{d+1}, \bar{r}_\rho, z_\eta), \\ & \rho = 1, \dots, N-1, \quad d = 0, \dots, K-1, \quad \eta = 0, \dots, M, \\ & F_{j/2}(t_0, \bar{r}_\rho, z_\eta) = 0, \quad F_{j/2}(t_{d+1}, \bar{r}_0, z_\eta) = \lambda_{j/2}(t_{d+1}, z_\eta), \\ & F_{j/2}(t_{d+1}, \bar{r}_N, z_\eta) - F_{j/2}(t_{d+1}, \bar{r}_{N-1}, z_\eta) = 0, \end{aligned} \right.$$

де  $\tau = t_1 - t_0$ ,  $h = (r_1 - r_0)\varepsilon^{-1/2}$ ,  $\lambda_0(t, z) = k(c_0(t, z) + \Pi_0(t, z))$ ,  $\lambda_{1/2}(t, z) = \lambda_{3/2}(t, z) = 0$ ,  $\lambda_1(t, z) = k(c_1(t, z) + \Pi_1(t, z))$ ,  $\lambda_2(t, z) = k\Pi_2(t, z)$ ,  $\gamma_0(t, \bar{r}, z) = 0$ ,  $\gamma_{j/2}(t, \bar{r}, z) = -\sum_{m=1}^j \frac{2D_*^* \bar{r}^{m-1}}{R^m} F_{1-\frac{m}{2}\bar{r}}(t, \bar{r}, z)$  ( $j = \overline{1, 4}$ ).

Для оцінки залишкових членів маємо задачу:

$$\left\{ \begin{aligned} & \sigma_1 R_{nt}^1(t, z, \varepsilon) = \varepsilon D_* R_{nzz}^1(t, z, \varepsilon) - v(z) R_{nz}^1(t, z, \varepsilon) + \varepsilon^{n+1} b_1(t, z, \xi, r, \bar{r}, \varepsilon), \\ & \sigma_2 R_{nt}^2(t, r, z, \varepsilon) = \varepsilon D_* \left( R_{nrr}^2(t, r, z, \varepsilon) + \frac{2}{r} R_{nr}^2(t, r, z, \varepsilon) \right) + \varepsilon^{n+1} b_2(t, r, z, \bar{r}, \varepsilon), \\ & R_n^1(t, 0, \varepsilon) = 0, \quad R_n^1(0, z, \varepsilon) = O(\varepsilon^{n+1}), \quad \left. \frac{\partial R_n^1}{\partial z} \right|_{z=l} = O(\varepsilon^{n+1}), \\ & \left. \frac{\partial R_n^2}{\partial r} \right|_{r=0} = O(\varepsilon^{n+1}), \quad R_n^2(t, R, z, \varepsilon) = k R_n^1(t, z, \varepsilon), \quad R_n^2(0, r, z, \varepsilon) = O(\varepsilon^{n+1}), \end{aligned} \right.$$

де  $b_1(t, z, \xi, r, \bar{r}, \varepsilon)$  та  $b_2(t, r, z, \bar{r}, \varepsilon)$  — відомі функції, які є сумою добутоків уже відомих членів рядів (6), (7), а також коефіцієнтів при  $\varepsilon$  розкладу функції  $v(l - \varepsilon\xi)$  в ряд Тейлора в околі  $z = l$ . Вимагаючи достатньої гладкості та узгодженості початкових і граничних умов [7], на основі принципу типу максимуму для рівнянь в частинних похідних приходимо до справедливості такого твердження:

$$R_n^1(t, z, \varepsilon) = O(\varepsilon^{n+1}), \quad R_n^2(t, r, z, \varepsilon) = O(\varepsilon^{n+1}).$$

Наведемо результати числового експерименту при  $n = 1$ ,  $l = 1$ ,  $N = 50$ ,  $R = 10^{-5}$ ,  $M = 20$ ,  $T = 2$ ,  $K = 100$ ,  $\varepsilon = 10^{-10}$ ,  $D_* = 1$ ,  $D_*^* = 1$ ,  $D_*^* = 0,3$ ,  $\sigma_1 = 0,7$ ,  $\sigma_2 = 0,8$ ,  $v(z) = 1$ ,  $k = 0,8$ ,  $c_*(t) = \begin{cases} (0,01 \cos((15t + \pi) + 0,01))/2, & t \leq \pi/15, \\ 0,01, & t > \pi/15. \end{cases}$

На рис. 2, а зображено розподіл концентрації забруднюючої речовини в мікропорі в моменти часу  $t = 0,5$ ,  $t = 0,6$ ,  $t = 0,8$ ,  $t = 1$ ,  $t = 1,8$  (криві 1–5 відповідно) з координатою  $z = 0,2$ . Ці ж результати відображено на рис. 2, б при  $z = 0,6$ .

Вплив коефіцієнта масообміну  $D_*^*$  на розподіл концентрації забруднюючої речовини в міжчастинковому просторі показано на рис. 3, а. Так, крива 1 відображає регулярну частину  $c_0(t)$ , крива 2 —  $c_0(t) + \varepsilon c_1(t)$  при  $D_*^* = 0,3$ , крива 3 —  $c_0(t) + \varepsilon c_1(t)$  при  $D_*^* = 0,5$  та крива 4 —  $c_0(t) + \varepsilon c_1(t)$  при  $D_*^* = 0,9$  в момент часу  $t = 1,6$ . На рис. 3, б зображено розподіл концентрації забруднюючої речовини в мікропорі з координатою  $z = 0,2$  в момент часу  $t = 0,5$  при  $k_1 = 0,8$ ,  $k_2 = 0,6$ ,  $k_3 = 0,4$ ,  $k_4 = 0,2$  (криві 1–4 відповідно).



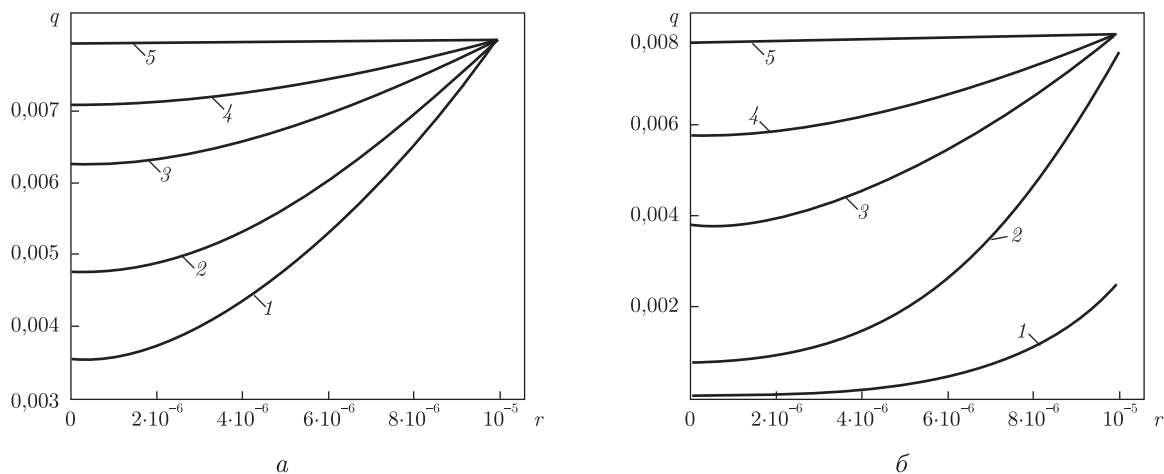


Рис. 2

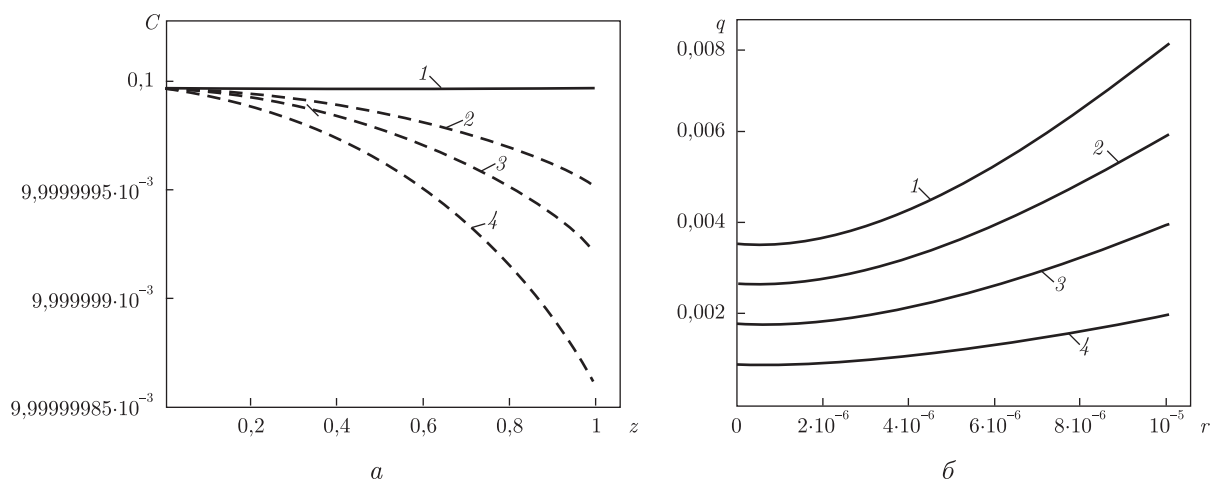


Рис. 3

На закінчення відзначимо, що, незважаючи на малу швидкість протікання процесів дифузійного масопереносу в порах частинок, з часом він досить суттєво впливає на розподіл концентрації в самій частинці, а отже, можливим є використання розглянутого наносередовища для часткового очищення певної речовини від забруднень. Також відзначимо ефективність використання асимптотичного методу розв'язання такого роду задач, оскільки це дало змогу розщепити складний процес на складові і дослідити кожен з них окремо. Розроблений вище підхід можна застосувати при розв'язанні відповідних плоских та просторових задач. В перспективі дослідження такого роду процесів у випадку, коли коефіцієнт, що характеризує вплив внутрішньочастинкового переносу на міжчастинковий, не є малим.

1. Ляшко И. И., Демченко Л. И., Мистецкий Г. Е. Численное решение задач тепло- и массопереноса в пористых средах. – Киев: Наук. думка, 1991. – 264 с.
2. Булавацький В. М., Кривонос Ю. Г., Скопецький В. В. Некласичні математичні моделі процесів тепло- та масопереносу – Київ: Наук. думка, 2005. – 282 с.
3. Бомба А. Я. Об асимптотическом методе приближенного решения одной задачи массопереноса при фильтрации в пористой среде // Укр. мат. журн. – 1982. – 4, № 4. – С. 493–496.

4. *Петрик М. Р.* Математична модель процесу фільтраційного масопереносу неоднорідних середовищ у сферично-конічних необмежених каналах // *Нелинейные задачи математ. физики и их применение: Сб. науч. тр.* – Киев: Изд. Ин-та математики НАН України, 1999. – С. 184–188.
5. *Бомба А. Я., Барановський С. В., Присяжнюк І. М.* Нелінійні сингулярно збурені задачі типу “конвекція–дифузія”. – Рівне: НУВГП, 2008. – 254 с.
6. *Власюк А. П., Самсонюк В. О., Зінько П. М.* Чисельне моделювання процесу переносу сольових розчинів в основах гідротехнічних об’єктів // *Вісн. “Кібернетика”.* – 2002. – Вип. 3. – С. 30–34.
7. *Burak Ya., Chaplia Ye., Chernukha O.* Problems of mechanothermodiffusive processes modelling and optimization in manyphases continuum systems // *II Szkola Geomechaniki (miedz. konf.).* – Gliwice: Polit. Slaska, 1995. – P. 343–351.
8. *Chen N. Y., Degnan T. F., Smith M. C.* Molecular transport and reaction in zeolites: design and application of shape selective catalysis. – Weinheim, New York: V. C. H., 1994.
9. *Петрик М. Р., Фрессард Ж., Михалик Д. М.* Моделирование и анализ концентрационных полей нелинейной конкурентивной двухкомпонентной диффузии в среде нанопористых частиц // *Пробл. управления и информатики.* – 2009. – № 4. – С. 73–83.
10. *Сергиенко І. В., Дейнека В. С.* Ідентифікація градієнтними методами параметрів задач дифузії речовини в нанопористій середі // *Там же.* – 2010. – № 6. – С. 5–18.

*Рівненський державний гуманітарний університет*

*Надійшло до редакції 07.06.2012*

**А. Я. Бомба, І. М. Присяжнюк, Е. В. Присяжнюк**

**Асимптотический метод решения одного класса модельных сингулярно возмущенных задач процессов массопереноса в разнородных средах**

*Построен алгоритм асимптотического развития решений одного класса модельных нелинейных сингулярно возмущенных краевых задач однокомпонентного конвективно-адсорбционно-диффузионного массопереноса в разнородных средах. Приведены результаты компьютерных расчетов.*

**A. J. Bomba, I. M. Prisyazhnyuk, O. V. Prisyazhnyuk**

**An asymptotic method of solution of a class of model singularly perturbed problems of mass transfer processes in heteroporous environments**

*The algorithm of the asymptotic expansion of solutions of a class of model nonlinear singularly perturbed boundary-value problems of the one-component convection-diffusion-adsorption mass transfer in heteroporous environments is constructed. The results of computer calculations are described.*

## Метод інтерлінації вектор-функцій $\vec{w}(x, y, z, t)$ на системі вертикальних прямих і його застосування в міжсвердловинній сейсмічній томографії

*Запропоновано метод побудови операторів інтерлінації вектор-функцій  $\vec{w}(x, y, z, t)$  на системі довільно розміщених вертикальних прямих. Операторами обчислюється вектор  $\vec{w}$  в кожній точці  $(x, y, z)$  між прямими для довільного моменту часу  $t \geq 0$ . Пропонується їх використовувати для побудови міжсвердловинної акселерометричної математичної моделі вмісту кори Землі на основі даних про вектор прискорення  $\vec{w}(x, y, z, t)$  у кожній прямій свердловині  $\Gamma_k$  даної системи свердловин, отриманих акселерометрами при сейсмічному зондуванні кори Землі.*

Дана робота присвячена формулюванню і дослідженню методу відновлення вектора  $\vec{w}(x, y, z, t) = a_1(x, y, z, t)\vec{i} + a_2(x, y, z, t)\vec{j} + a_3(x, y, z, t)\vec{k}$  у кожній точці  $(x, y, z, t)$  між даною системою довільно розміщених вертикальних прямих  $\Gamma_k = \{(x, y, z): x = X_k, y = Y_k, -H \leq z \leq 0\}$ ,  $k = \overline{1, M}$ , на основі даних  $\vec{w}_k(z, t) = a_{1k}(z, t)\vec{i} + a_{2k}(z, t)\vec{j} + a_{3k}(z, t)\vec{k}$  про вектор  $\vec{w}(x, y, z, t)$ ,

$$a_{1k}(z, t) = a_1(x_k, y_k, z, t); \quad a_{2k}(z, t) = a_2(x_k, y_k, z, t); \quad a_{3k}(z, t) = a_3(x_k, y_k, z, t).$$

Як одне з можливих застосувань методу пропонується його використання при побудові міжсвердловинної акселерометричної моделі кори Землі на основі даних сейсмічного зондування, коли функції  $a_{ij}(z, t)$ ,  $i = \overline{1, 3}$ ,  $j = \overline{1, M}$ , — компоненти вектора прискорення, виміряні акселерометрами у кожній точці  $z$  відповідних свердловин залежно від часу  $t \geq 0$ . Ці компоненти вектора прискорення пов'язані з сейсмічними коливаннями кори Землі, що виникають внаслідок землетрусу або штучно створених людиною вибухів.

**Аналіз літературних джерел.** Задача дослідження неоднорідних середовищ, яка є однією з найважливіших задач сучасності [3], на практиці широко використовує сейсмічну томографію — методологію оцінки властивостей Землі [4–11]. У загальній сейсмології вона є лише частиною сейсмічного зображення і, зазвичай, застосовується для більш спеціальних цілей — оцінки швидкостей поширення хвиль стиснення ( $P$ -хвиль, compressional waves) і хвиль зсуву фрагменту зображення ( $S$ -хвиль). Вона також може використовуватися для відновлення коефіцієнта  $Q$  послаблення коливань. Іншою областю сейсмічного зображення вмісту кори Землі є сейсмічна міграція, в якій оцінки властивостей включають коефіцієнт рефлексивності (коефіцієнт, що характеризує здібність хвиль до відбиття) або рефлексивність (reflection — відбиття).

Найпростіший випадок сейсмічної томографії полягає в оцінці швидкості  $P$ -хвиль. Для розв'язання цієї задачі розвинуто декілька методів: томографія часів прибуття — рефракційна (refraction travelttime tomography; refraction — заломлення); скінченно-частотна томографія часів прибуття (finite-frequency travelttime tomography); рефлексивна томографія часів прибуття (reflection travelttime tomography); томографія форм сейсмічних хвиль

(waveform tomography). Сейсмічна томографія формується як обернена задача. У рефракційній томографії часів прибуття спостережуваними даними є перші часи  $t$  прибуття хвиль у точки вимірювання і параметрами моделі є повільність (slowness)  $s = v^{-1}$ , де  $v$  — швидкість поширення хвилі. В цьому випадку задачу можна сформулювати так:  $t = Ls$ , де  $L$  — відповідний оператор, який є матрицею шляхів променів (raypath matrix).

Рефракційна томографія часів прибуття є ефективною з обчислювальної точки зору, але має низьку роздільну здатність відновлення образу під поверхнею. Для отримання вищої роздільної здатності при відновленні образу потрібно відмовитись від нескінченно-частотної апроксимації променевої теорії (ray theory), що застосовна до часу хвильового “початку” і натомість вимірювати часи прибуття сейсмічних хвиль (або амплітуд) у часовому вікні деякої довжини з використанням кореляції (cross-correlation). Скінченно-частотна томографія враховує ефект дифракції (розсіювання) хвиль, що дозволяє одержувати зображення менших образів або аномалій. Матриці променевих шляхів замінюються об’ємнісними ядрами чутливості (volumetric sensitivity kernels), які часто в глобальній томографії називаються “бананово-горіховими” ядрами, оскільки їх форма нагадує банан, а його перетин — горіх. У скінченно-частотній томографії часи прибуття хвиль і амплітуди залежать від частоти хвиль, що приводить до покращення роздільної здатності.

Для найповнішого використання інформації в сейсмограмах використовується томографія форм хвиль, у якій сейсмограми є спостережуваними даними. В сейсмічних дослідженнях найвживанішою моделлю є акустичне хвильове рівняння, яке є апроксимацією еластичного поширення хвиль (elastic wave propagation — поширення пружних хвиль). Для розв’язання рівняння поширення акустичних хвиль розроблені схеми методу скінченних різниць, методу скінченних елементів. Томографія еластичних форм хвиль є значно складнішою, ніж томографія акустичних форм хвиль.

Згідно з наведеним вище коротким оглядом задач сейсмічної томографії, можна зробити висновок про те, що класичні методи обчислювальної математики, основані на використанні експериментальних даних про величину прискорення сейсмічних коливань у кожній точці прямих-свердловин залежно від глибини  $z$ , часу  $t$  і біжучих координат  $(x, y)$ , а також координат  $(X_k, Y_k)$ ,  $k = \overline{1, M}$ , що характеризують геометричне розміщення всіх свердловин на поверхні, поки що не використовуються при розв’язанні задач сейсмічної томографії. Тобто на практиці виникає задача відновлення методами інтерлінації вектор-функцій  $\vec{w}(x, y, z, t)$  за допомогою інформації про них у точках заданої системи ліній. Побудова операторів інтерлінації скалярних функцій  $n$  ( $n \geq 2$ ) змінних на нерегулярно розміщених лініях досліджувалася в роботі [12]. Тому актуальною є задача побудови математичної моделі розподілу вектора прискорення сейсмічних коливань між свердловинами за відомими розподілами прискорення у кожній точці всіх свердловин  $\Gamma_k$ ,  $k = \overline{1, M}$ .

*Зауваження.* Припущення про існування вектор-функцій

$$\vec{w}_k(z, t) = a_{1k}(z, t)\vec{i} + a_{2k}(z, t)\vec{j} + a_{3k}(z, t)\vec{k}, \quad k = \overline{1, M},$$

$$a_{1k}(z, t) = a_1(X_k, Y_k, z, t); \quad a_{2k}(z, t) = a_2(X_k, Y_k, z, t); \quad a_{3k}(z, t) = a_3(X_k, Y_k, z, t)$$

важко реалізувати на практиці, оскільки сучасні акселерометри дозволяють отримати значення вектора прискорення коливань лише в окремих точках  $z = z_p$ ,  $p = \overline{1, N}$ . Але за допомогою цих даних — сейсмограм  $\vec{w}_k(z_p, t)$ ,  $p = \overline{1, N}$ , можна побудувати деякі наближення  $\vec{u}_k(z, t)$ ,  $k = \overline{1, N}$  (у вигляді поліномів, сплайнів двох змінних тощо) до реальних розподілів  $\vec{u}_k(z, t) \approx \vec{w}_k(z, t)$ ,  $k = \overline{1, N}$ , і ними користуватися у подальшому.

**Основні твердження роботи.** Введемо нумерацію у системі прямих  $\Gamma_k$ ,  $k = \overline{1, M}$ , довільним чином, оскільки аналітична форма запропонованих у даній роботі операторів відновлення не залежить від способу нумерації.

Введемо систему базисних функцій  $h_k(x, y)$ ,  $k = \overline{1, M}$ , з властивостями

$$h_k(X_p, Y_p) = \delta_{k,p}, \quad k, p = \overline{1, M}, \quad (1)$$

$\delta_{k,p}$  — символ Кронекера.

**Теорема 1.** Для кожної неперервної вектор-функції

$$\vec{w}(x, y, z, t) = a_1(x, y, z, t)\vec{i} + a_2(x, y, z, t)\vec{j} + a_3(x, y, z, t)\vec{k} \in C(D)$$

$$C(D) = \{\vec{w}(x, y, z, t) = \vec{i}a_1(x, y, z, t) + \vec{j}a_2(x, y, z, t) + \vec{k}a_3(x, y, z, t):$$

$$a_q(x, y, z, t) \in C(R^4), \quad q = \overline{1, 3}\},$$

$$\vec{w}(X_p, Y_p, z, t) = \vec{w}_p(z, t), \quad p = \overline{1, M},$$

оператор

$$\vec{W}(x, y, z, t) = \sum_{k=1}^M \vec{w}_k(z, t) \cdot h_k(x, y) \quad (2)$$

є оператором інтерлінації [1] з властивостями

$$\vec{W}(x, y, z, t) \in C(D), \quad (3)$$

$$\vec{W}(X_p, Y_p, z, t) = \vec{w}_p(z, t), \quad p = \overline{1, M}. \quad (4)$$

Наведемо явні формули (див. також [2]) побудови  $h_k(x, y)$ ,  $k = \overline{1, M}$ , у вигляді алгебраїчних поліномів двох змінних степеня  $M - 1$ .

**Теорема 2.** Оператор  $\vec{W}(x, y, z, t)$ , у якому

$$h_k(x, y) = h_{M,k}(x, y) = \frac{\prod_{i=1, i \neq k}^M ((x - X_i)(X_k - X_i) + (y - Y_i)(Y_k - Y_i))}{\prod_{i=1, i \neq k}^M ((X_k - X_i)^2 + (Y_k - Y_i)^2)}, \quad k = \overline{1, M}, \quad (5)$$

для довільної сітки вузлів  $(X_p, Y_p) \neq (X_q, Y_q)$ ,  $p \neq q$ ,  $p, q = \overline{1, M}$ , є оператором інтерлінації функції  $\vec{w}$  з властивостями (3), (4), допоміжні функції якого є поліномами степеня  $M - 1$ ,  $M \geq 2$ .

Формула (2) для обчислення  $\vec{W}(x, y, z, t)$  при такому поліноміальному виборі допоміжних функцій  $h_k$ ,  $k = \overline{1, M}$ , є глобальною формулою інтерлінації, оскільки для обчислення вектора  $\vec{W}(x, y, z, t)$  у кожній точці  $(x, y, z, t)$  потрібно враховувати його сліди у всіх  $M$  прямих. Тобто такі формули для  $\vec{W}(x, y, z, t)$  можуть використовуватись у деяких випадках для прогнозу розподілу  $\vec{w}(x, y, z, t)$  між прямими  $\Gamma_k$ ,  $k = \overline{1, M}$ , і навіть в околі області  $D$ , що є випуклою оболонкою прямих  $\Gamma_k$ ,  $k = \overline{1, M}$ . Але слід пам'ятати, що навіть для поліномів

від однієї змінної доведені теореми про те, що існують неперервні функції (наприклад  $|x|$ ), для яких послідовність  $P_M(x)$  інтерполяційних поліномів з рівномірно розміщеними вузлами інтерполяції на  $[-1, 1]$  не збігається до цих функцій при  $M \rightarrow \infty$ . Тому використання в операторах інтерлінації допоміжних функцій  $h_k(x, y)$ ,  $k = \overline{1, M}$ , у вигляді алгебраїчних поліномів від двох змінних відповідного степеня при довільному розміщенні вузлів  $(X_p, Y_p)$ ,  $p = \overline{1, M}$ , вимагає додаткових досліджень. Можна використати замість  $h_k$ ,  $k = \overline{1, M}$ , такі допоміжні функції:

$$H_{k,\lambda}(x, y) = |h_k(x, y)|^\lambda \left( \sum_{p=1}^M |h_p(x, y)|^\lambda \right)^{-1}, \quad k = \overline{1, M},$$

де  $\lambda$  — деяке додатне число.

Як функції  $h_k(x, y)$ ,  $k = \overline{1, M}$ , можна використовувати також локальні сплайни. Наприклад, провівши триангуляцію системи точок  $(X_p, Y_p)$ ,  $p = \overline{1, M}$ , у кожному трикутнику  $T_\mu$ ,  $\mu = (\mu_1, \mu_2, \mu_3)$  з вершинами  $P_k(X_k, Y_k)$ ,  $k = \mu_1, \mu_2, \mu_3$ ;  $\mu_1, \mu_2, \mu_3 \in \{1, 2, \dots, M\}$ , побудуємо допоміжні функції

$$h_{\mu_1}(x, y) = \frac{\varphi_{\mu_2, \mu_3}(x, y)}{\Delta_{\mu_1, \mu_2, \mu_3}}, \quad h_{\mu_2}(x, y) = \frac{\varphi_{\mu_1, \mu_3}(x, y)}{\Delta_{\mu_2, \mu_1, \mu_3}}, \quad h_{\mu_3}(x, y) = \frac{\varphi_{\mu_1, \mu_2}(x, y)}{\Delta_{\mu_3, \mu_1, \mu_2}},$$

$$\varphi_{p,q}(x, y) = \begin{vmatrix} x & y & 1 \\ X_p & Y_p & 1 \\ X_q & Y_q & 1 \end{vmatrix}, \quad \Delta_{\mu_1, \mu_2, \mu_3} = \begin{vmatrix} X_{\mu_1} & Y_{\mu_1} & 1 \\ X_{\mu_2} & Y_{\mu_2} & 1 \\ X_{\mu_3} & Y_{\mu_3} & 1 \end{vmatrix} = \varphi_{\mu_2, \mu_3}(X_{\mu_1}, Y_{\mu_1}).$$

Будуємо для кожного трикутника  $T_\mu$  оператори інтерлінації  $\vec{\mathcal{O}}_\mu w$ ,  $\vec{\mathcal{O}} w$

$$\vec{\mathcal{O}}_\mu w(x, y, z, t) = \vec{w}_{\mu_1}(z, t) h_{\mu_1}(x, y) + \vec{w}_{\mu_2}(z, t) h_{\mu_2}(x, y) + \vec{w}_{\mu_3}(z, t) h_{\mu_3}(x, y),$$

$$\vec{\mathcal{O}}_\mu w(P_{\mu_1}, z, t) = \vec{w}_{\mu_1}(z, t); \quad \vec{\mathcal{O}}_\mu w(P_{\mu_2}, z, t) = \vec{w}_{\mu_2}(z, t); \quad \vec{\mathcal{O}}_\mu w(P_{\mu_3}, z, t) = \vec{w}_{\mu_3}(z, t),$$

$$\vec{\mathcal{O}} w(x, y, z, t) = \vec{\mathcal{O}}_\mu w(x, y, z, t), \quad (x, y, z) \in T_\mu \times [-H, 0], \quad T_\mu \subset D, \quad t \geq 0.$$

**Теорема 3.** Оператор  $\vec{\mathcal{O}} w(x, y, z, t)$  має такі властивості:

а) він є оператором інтерлінації вектор-функцій чотирьох змінних  $\vec{w}(x, y, z, t)$  на системі прямих  $\Gamma_k$ ,  $k = \overline{1, M}$ :

$$\vec{\mathcal{O}} w(X_k, Y_k, z, t) = \vec{w}_k(z, t), \quad -H \leq z \leq 0, \quad t \geq 0, \quad k = \overline{1, M};$$

б) кожній неперервній вектор-функції  $\vec{w}(x, y, z, t) \in C(\Omega)$ ,

$$\Omega = \left\{ (x, y, z, t) : (x, y, z) \in \bigcup_{T_\mu \subset D} T_\mu \times [-H, 0], \quad t \geq 0 \right\}$$

цей оператор ставить у відповідність теж неперервну функцію  $\vec{\mathcal{O}} w(x, y, z, t)$ :

$$\vec{w}(x, y, z, t) \in C(\Omega) \Rightarrow \vec{\mathcal{O}} w(x, y, z, t) \in C(\Omega).$$

Для обчислення  $\vec{\mathcal{O}}_\mu w(x, y, z, t)$  використовуються сліди вектора  $\vec{w}$  лише у трьох прямих, що є вершинами трикутника  $(x, y) \in T_\mu \forall z \in [-H, 0], t \geq 0$ .

Зауважимо, що: а) точність наближення істотно залежить від довжин сторін трикутників  $T_\mu$  та величин їх кутів; б) використання локальних наближень не дозволяє проводити з їх допомогою прогноз за межами області  $\Omega$ . Тому в подальшому планується проведення досліджень з метою розробки та використання інших глобальних формул інтерлінації функцій  $\vec{w}$ . Зокрема, планується використання сплайнів 3-го степеня від 2-х змінних на довільній сітці вузлів триангуляції [14].

Зупинимось на можливому застосуванні запропонованого методу інтерлінації вектор-функцій. Якщо вектор-функція  $\vec{w}(x, y, z, t)$  є вектором прискорення, то запропонований метод інтерлінації може служити міжсвердловинною акселерометричною математичною моделлю кори Землі, оскільки дозволяє обчислювати прискорення у кожній точці між свердловинами за допомогою слідів вектора прискорення — даних сейсмічної томографії — у всіх свердловинах залежно від глибини  $z$  і часу  $t$ .

Враховуючи, що свердловини  $\Gamma_k$ ,  $k = \overline{1, M}$ , розміщені на поверхні нерегулярним чином (без аналітичної залежності між координатами свердловин, взагалі кажучи), побудова базисних допоміжних функцій  $h_k(x, y)$ ,  $k = \overline{1, M}$ , повинна враховувати цю нерегулярність і забезпечувати при цьому збереження ізогеометричних властивостей, які мають експериментальні дані  $\Gamma_k$ ,  $k = \overline{1, M}$ ,  $\vec{w}_k(z, t)$ ,  $-H \leq z \leq 0$ ,  $t \geq 0$ ,  $k = \overline{1, M}$ .

1. Дейнека В. С., Сергиенко И. В. Оптимальное управление неоднородными распределенными системами. — Киев: Наук. думка, 2003. — 505 с.
2. Guust Nolet. A breviary of seismic tomography. — Cambridge Univ. Press, 2008. — 344 p.
3. Berryman J. G. Lectures notes on nonlinear inversion and tomography. I. Borehole seismic tomography. — Univ. of California, 1991. — 159 p.
4. Иванссон С. Межскважинная томография на проходящих волнах // Сейсмическая томография. С приложениями в глобальной сейсмологии и разведочной геофизике / Под ред. Guust Nolet. Пер. с англ. А. Л. Левшина и Б. Г. Букчина. Гл. 7. — Москва: Мир, 1990. — 416 с.
5. Азаров Н. Я., Яковлев Д. В. Сейсмоакустический метод прогноза горногеологических условий эксплуатации угольных месторождений. — Москва: Недра, 1988. — 199 с.
6. Анциферов А. В. Теория и практика шахтной сейсморазведки. — Донецк: ООО “Алан”, 2003. — 312 с.
7. Towfighi S., Kundu T., Ehsani M. Elastic wave propagation in circumferential direction in anisotropic cylindrical curved plates // J. of Appl. Mech., 2002. — 69. — P. 283–291.
8. Красножон М. Д., Козаченко В. Д. Комплексна інтерпретація матеріалів ГДС з використанням комп’ютерної технології “ГЕОПОШУК”. — Київ: УкрДГРІ. 2007. — 254 с.
9. Капутин Ю. Е. Горные компьютерные технологии и геостатистика. — Санкт-Петербург: Недра, 2002. — 424 с.
10. Shearer P. M. Introduction to seismology. — Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2009. — 412 p.
11. Stein S., Wysession M. An introduction to seismology, earthquakes and Earth structure. — Oxford: Blackwell, 2003. — 512 p.
12. Литвин О. М., Литвин О. О., Денисова О. І. Побудова 2d кубічних інтерполяційних сплайнів класу  $S$  на триангульованій сітці вузлів та їх застосування в розвідці корисних копалин // Вісн. Запорізьк. нац. ун-ту, 2011. — № 1. — С. 66–74.

Інститут кібернетики ім. В. М. Глушкова  
НАН України, Київ  
Українська інженерно-педагогічна  
академія, Харків

Надійшло до редакції 30.05.2012

Академик НАН Украины **И. В. Сергиенко, О. Н. Литвин, О. О. Литвин**

**Метод интерликации вектор-функций  $\vec{w}(x, y, z, t)$  на системе вертикальных прямых и его применение в межскважинной сейсмической томографии**

*Предложен метод построения операторов интерликации вектор-функций  $\vec{w}(x, y, z, t)$  на системе произвольно размещенных вертикальных прямых. Метод позволяет вычислять вектор  $\vec{w}$  в каждой точке  $(x, y, z)$  между прямыми для произвольного момента времени  $t \geq 0$ . Предлагается его применение для построения межскважинной акселерометрической модели коры Земли на основе данных о векторе ускорения  $\vec{w}(x, y, z, t)$ , полученных акселерометрами в каждой скважине данной системы прямых-скважин при сейсмическом зондировании.*

Academician of the NAS of Ukraine **I. V. Sergienko, O. N. Lytvyn, O. O. Lytvyn**

**The method of the interlineation of vector-functions  $\vec{w}(x, y, z, t)$  on a system of vertical straight lines and its application to the interhole seismic tomography**

*A method of construction of the operators of interlineation of vector-functions  $\vec{w}(x, y, z, t)$  on a system of arbitrarily placed vertical straight lines is offered. The method allows one to calculate the vector  $\vec{w}$  at each point  $(x, y, z)$  between the specified straight lines for any moment of time  $t \geq 0$ . It is proposed to use the operators for the construction of a model of Earth's crust on the basis of data of seismic sounding on a vector of acceleration  $\vec{w}(x, y, z, t)$  measured by accelerometers in each hole of the given system of holes at the seismic sounding.*





УДК 551.466.6:532.529.2

**Я. В. Загуменний, Ю. Д. Чашечкин**

## **Индукцированное диффузией течение на клине**

*(Представлено академиком НАН Украины В. Т. Гринченко)*

*Расчет установившегося двумерного течения, индуцированного прерыванием фонового молекулярного переноса стратифицирующей компоненты непроницаемым клином, погруженным в покоящуюся несжимаемую жидкость, выполнен методом конечных объемов на основе решателей собственной разработки, дополняющих открытый пакет OpenFOAM. Визуализированы картины полей возмущений плотности, давления, скорости, завихренности, скорости бароклинной генерации завихренности и скорости диссипации механической энергии около горизонтального клина. Показана сложная ячеистая структура течения в непосредственной окрестности и вдали от препятствия. Проведенные расчеты динамических характеристик клина выявили существенное превышение горизонтальной компоненты подъемной силы над величиной сопротивления трения, что иллюстрирует эффективность пропульсивного механизма самодвижения клина вдоль горизонта нейтральной плавучести.*

Неоднородности распределений температуры, концентрации и давления в термодинамически неравновесных системах, таких как гидросфера и атмосфера, приводят к формированию профилей плотности, меняющихся в достаточно широких пределах, включающих неустойчивые, нейтральные и устойчивые состояния. Прерывание диффузионного переноса стратифицирующей компоненты (температуры или концентрации растворенного вещества) на непроницаемой границе или препятствии, погруженном в толщу жидкости, нарушает условие горизонтальной однородности распределения давления и формирует в поле гравитационных или кориолисовых сил специфические медленные течения даже в отсутствие внешних дестабилизирующих факторов. Такие течения, названные индуцированными диффузией на топографии, активно изучаются как один из механизмов формирования склоновых потоков в океане [1, 2] или интенсивных долинных и горных ветров в атмосфере [3]. Они также ответственны за формирование тонкой структуры среды, влияют на перенос вещества в чистой жидкости, в пористой среде и в микроканалах [4].

Течения, индуцированные диффузией, обеспечивают самодвижение свободных тел нейтральной плавучести: равномерное перемещение горизонтального клина в покоящейся устойчиво стратифицированной среде наблюдалось в [5, 6]. Такие течения, усиленные до-

---

© Я. В. Загуменний, Ю. Д. Чашечкин, 2013

полнительными потоками вещества, сопровождающими естественный метаболизм, играют важную роль в динамике самодвижения фито- и зоопланктона.

Теоретическое изучение установившихся течений, индуцированных диффузией, ограничивается расчетом возмущений солёности и скорости в тонком слое, непосредственно примыкающем к препятствию [1, 2, 6]. Вначале рассматривалась стационарная задача, позднее было построено точное решение задачи установления течений на бесконечном склоне, когда нелинейные члены в уравнениях движения выпадают в силу геометрии задачи [7]. Численное исследование задачи установления течения выполнено на симметричных препятствиях — на горизонтальном цилиндре [8] и сфере [9].

Практический интерес представляет расчет течения, индуцированного диффузией на асимметричном препятствии, на котором формируются силы, приводящие к самодвижению свободного тела. В силу сложности нестационарной многомасштабной задачи расчеты формирования течений проводятся с существенными упрощениями (включая выбор специального значения отношения кинематической вязкости  $\nu$  и коэффициента диффузии соли  $\kappa_S$  — числа Шмидта  $Sc = \nu/\kappa_S = 1$  [6]). В общем случае и в непосредственной окрестности наклонной полосы, где существенны нелинейные эффекты, и на больших удалениях от нее, в течении формируется тонкая структура, параметры которой зависят от числа Шмидта [10].

В данной работе впервые рассчитана динамика формирования тонкой структуры течения и дана оценка сил, действующих на клиновидное препятствие, погруженное в толщу покоящейся непрерывно стратифицированной жидкости с малым значением числа Шмидта, соответствующим растворам солей и морской воде.

Система уравнений механики несжимаемой линейно стратифицированной жидкости, невозмущенное распределение плотности которой  $\rho_0(z)$  задается профилем солёности  $S_0(z)$  (где ось  $0z$  направлена вертикально вверх;  $\Lambda = (d \ln \rho_0 / dz)^{-1}$  — масштаб;  $N = 2\pi/T_b = \sqrt{g/\Lambda}$  — частота и  $T_b$  — период плавучести;  $g$  — ускорение свободного падения), включает уравнения состояния  $\rho(S(z))$ , неразрывности, Навье–Стокса (в приближении Буссинеска) и диффузии стратифицирующей компоненты

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_{00} \left( \exp\left(-\frac{z}{\Lambda}\right) + s \right), & \operatorname{div} \mathbf{v} &= 0, \\ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} &= -\frac{1}{\rho_{00}} \nabla P + \nu \Delta \mathbf{v} - s \mathbf{g}, & (1) \\ \frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s &= \kappa_S \Delta s + \frac{v_z}{\Lambda}. \end{aligned}$$

Здесь  $s$  — возмущение солёности, включающее коэффициент солевого сжатия;  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  — индуцированная скорость;  $P$  — давление за вычетом гидростатического;  $t$  — время;  $\nabla$  и  $\Delta$  — операторы Гамильтона и Лапласа. Рассмотрение проводится в лабораторной системе координат  $x0z$ , связанной с силой тяжести (невозмущенная жидкость покоится). Геометрия задачи, системы координат и схема течения представлены на рис. 1.

В жидкость погружен равнобедренный клин с периметром  $\Sigma$ , длиной боковой стороны  $L_\xi$ , высотой основания  $h$  и полууглом при вершине  $\alpha = \arcsin(h/(2L_\xi))$ . С верхней и нижней сторонами клина связываются две локальные системы координат  $\xi_u 0 \zeta_u$  и  $\xi_l 0 \zeta_l$ , которые в лабораторной системе координат представляются соотношениями:

$$\xi_{u/l} = x \cos \alpha \pm z \sin \alpha; \quad \zeta_{u/l} = z \cos \alpha \mp x \sin \alpha. \quad (2)$$

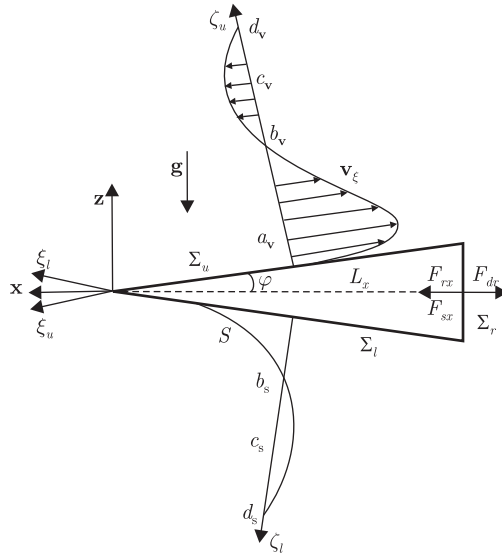


Рис. 1. Лабораторная  $(x0z)$  и локальные системы координат  $(\xi_u0\zeta_u)$ ,  $(\xi_l0\zeta_l)$ , профили продольной компоненты скорости  $v_\xi(0, \zeta_u)$  и возмущения солёности  $s(0, \zeta_l)$  в центре наклонных сторон непроницаемого клина

Распределение скорости индуцированного течения показано в локальной системе координат над верхней стороной клина, буквами  $a_v, b_v, c_v, d_v$  последовательно обозначены экстремумы и нули течения и примыкающего противотечения [10]. Профиль возмущения солёности приведен в координатах  $\xi_l0\zeta_l$ , аналогичные точки обозначены символами  $b_s, c_s, d_s$  (максимальные возмущения располагаются на боковых сторонах клина). Дальнейшие значения не приводятся вследствие малости.

Сходящиеся с клина течения переносят импульс в окружающую жидкость и, по третьему закону Ньютона, формируют силы, действующие на препятствие. В силу симметрии препятствия относительно плоскости  $z = 0$  суммарная вертикальная компонента действующих сил равна нулю, значения горизонтальных компонент  $F_x$  будут даны ниже.

Рассматривается задача установления течения, когда в начальный момент времени  $t = 0$  в покоящуюся жидкость без внесения дополнительных механических возмущений помещается клиновидное препятствие, непроницаемое для соли и воды. Физически обоснованные начальные и граничные условия задачи (прилипания для скорости, непротекания для вещества и затухания возмущений на бесконечности) имеют вид

$$\mathbf{v}, s|_{t \leq 0} = 0, \quad v_x|_\Sigma = v_z|_\Sigma = 0, \quad \left[ \frac{\partial s}{\partial \mathbf{n}} \right] \Big|_\Sigma = \frac{1}{\Lambda} \frac{\partial z}{\partial \mathbf{n}}, \quad \mathbf{v}, s|_{x, z \rightarrow \infty} = 0, \quad (3)$$

где  $\mathbf{n}$  — внешняя нормаль к поверхности клина  $\Sigma$  (рис. 1).

Система (1) с начальными и граничными условиями (3) характеризуется большим числом собственных масштабов: длины (плавучести  $\Lambda$ , горизонтального размера препятствия  $L_x = L_\xi \sin \varphi$ , скоростного  $\delta_N^\nu = \sqrt{\nu/N}$  и диффузионного  $\delta_N^{\kappa_s} = \sqrt{\kappa_s/N}$  микромасштабов); скорости ( $U_N^\nu = \sqrt{\nu N}$ ,  $U_N^{\kappa_s} = \sqrt{\kappa_s N}$ ) и времени  $t = T_b$ . Существенные различия в значениях масштабов длины указывают на сложность внутренней структуры даже такого медленного течения, которое порождается малыми силами плавучести, возникающими вследствие неоднородности молекулярного потока стратифицирующего компонента.

Отношения масштабов задают традиционные безразмерные комплексы — шкалу пла- вучести  $C = \Lambda/L_\xi$ , коэффициент остроты  $\Xi = h/L_\xi$ , числа Рейнольдса с текущим значе- нием скорости  $Re = |\mathbf{v}|L_x/\nu$  (или с характерным, определяемым масштабами задачи  $Re_N = L_x/\delta_N^\nu = \sqrt{NL_x^2/\nu}$ ), Пекле  $Pe = |\mathbf{v}|L_x/\kappa_S$  ( $Pe_N = L/\delta_N^{\kappa_S} = U_N^{\kappa_S} L_x/\kappa_S = \sqrt{NL_x^2/\kappa_S}$ ), Шмидта  $Sc = \frac{\nu}{\kappa_S}$  (здесь числа Фруда и Рейнольдса связаны соотношением  $Fr = U_N^\nu/NL_x = = \delta_N^\nu/L_x = 1/Re_N$ ).

Вычисления проведены с использованием интерактивных инструментов открытого паке- та OpenFOAM на базе суперкомпьютерного комплекса МСЦ РАН на платформе UniHUB — виртуальной вычислительной лаборатории, предназначенной для разработки и моделирова- ния вычислительных задач. Стандартный решатель isoFoam для однородной несжимаемой вязкой жидкости был дополнен оригинальными кодами, учитывающими эффекты страти- фикации и диффузии.

С помощью встроенных утилит OpenFOAM рассчитаны основные физические парамет- ры: компоненты скорости, давление, плотность (соленость), а с дополнительными кодами — функция тока, завихренность, скорость бароклинной генерации завихренности, компонен- ты тензора вязких напряжений, компоненты сил, действующих на препятствие, скорость диссипации механической энергии. Для визуализации скалярных полей применялся высоко- разрешающий метод построения полихромной карты изолиний в логарифмической шкале, содержащей не менее двенадцати уровней [11].

Непроницаемое препятствие блокирует фоновый диффузионный перенос и формирует сложную систему течений, включающую тонкие главные струи вдоль наклонных сто- рон с примыкающими противотечениями, и систему компенсационных циркуляционных ячеек.

Картины полей основных физических переменных установившегося течения включают ряд общих особенностей, выраженных вблизи вершины клина, где, собственно говоря, и формируются склоновые струи, и задних кромок, где они отрываются от препятствия.

Механизм формирования течений иллюстрирует картина возмущений поля солености (рис. 2, *a*). Вблизи боковых поверхностей формируется тонкий слой дефицита солености на верхней грани (темная полоса,  $b_S^u = 0,16$  см — у вершины и  $b_S^u = 0,11$  см — у основания клина) и избытка солености на нижней грани (светлая полоса,  $b_S^l = 0,17$  см — у вершины и  $b_S^l = 0,11$  см — у основания клина). К данным полосам примыкают не достигающие вершины клина области избытка (светлая над клином) и дефицита солености (темная под клином). Перед клином располагается протяженная область дефицита солености в верхнем полупространстве и избытка — в нижнем.

К основанию клина примыкает протяженная донная область, в которой практически со- храняется невозмущенный профиль солености, дополняющая фигуру препятствия до сим- метричной относительно основания (“обращенный клин с криволинейными границами”). Над углами, примыкающими к основанию клина, располагаются асимметричные области тонкоструктурных возмущений, которые проникают во внешнюю часть донной области, как и в случае наклонной пластины [10].

В картине возмущений область дефицита давления располагается в толстом слое перед телом и в тонкой прослойке, примыкающей к боковым сторонам клина (рис. 2, *б*). Толщина прослойки вторгающейся области избытка давления (светлоокрашенной на рис. 2, *б*) у вер- шины составляет  $b_P^u = 0,13$  см на расстоянии  $x = 1,4$  см от вершины и  $b_P^u = 0,05$  см на расстоянии  $x = 0,5$  см от основания клина,  $c_P^u = 0,12$  см и  $d_P^u = 0,32$  см.

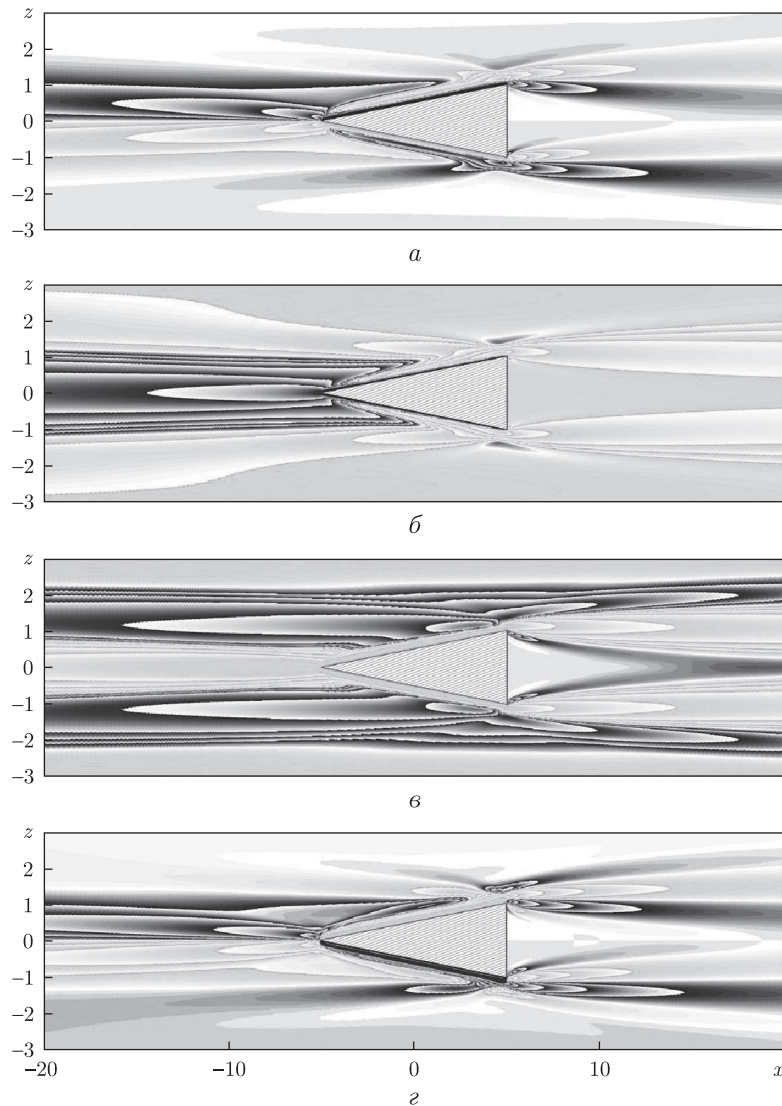


Рис. 2. Картины полей течения, индуцированного диффузией на непроницаемом клине ( $L_x = 10$  см,  $N = 1,256 \text{ с}^{-1}$ ,  $T_b = 5$  с,  $\varphi = 6^\circ$ ,  $\tau = 60$ ):  
 а — возмущения солености  $s$ ; б — давления  $P$ ; в — горизонтальной  $v_x$  и г — вертикальной  $v_z$  компонент скорости

Разность давлений — подпор у основания и дефицит перед клином, а также в тонком слое вдоль его боковых сторон и создает интегральную силу, толкающую горизонтальный клин в направлении его вершины — пропульсивную силу самодвижения свободного тела нейтральной плавучести. Основным является дефицит давления, достаточный для описания наблюдаемого перемещения тела со скоростью порядка сантиметра в час в условиях лабораторного эксперимента [6].

Расчеты показывают, что суммарные значения горизонтальных компонент сил, действующих на клин, — “подсасывающей” вдоль его боковых сторон  $F_{sx} = 9,1 \cdot 10^{-6}$  Н и “подталкивающей” препятствие со стороны основания  $F_{rx} = 9,7 \cdot 10^{-8}$  Н, превышают интегральное значение горизонтальной компоненты силы сопротивления трения  $F_{dx} = 7 \cdot 10^{-6}$  Н

(рис. 1), что иллюстрирует эффективность пропульсивного механизма самодвижения для клина с полууглом при вершине  $\varphi = 6^\circ$  и длиной  $L_x = 10$  см в жидкости с периодом плавучести  $T_b = 5$  с.

Как и возмущение давления, горизонтальная компонента скорости симметрична относительно центральной горизонтальной плоскости  $z = 0$ , однако восходящая и нисходящая струи более широкие, чем слои дефицита давления ( $b_v^u = 0,32$  см на расстоянии  $x = 1,5$  см от вершины и  $b_v^u = 0,19$  см на расстоянии  $x = 0,5$  см от основания клина, рис. 2, в).

Центральная подтекающая к вершине клина струя заметно уже, чем слой дефицита давления ( $\Delta z_v = 1,1$  см,  $\Delta z_p = 2$  см у вершины клина,  $v_x(-5,0) = 8,65 \cdot 10^{-4}$  см/с,  $P(-5,0) = 1,114 \cdot 10^{-4}$  Па). Прилегающие струйные течения уширяются при схождении с основания клина (величина отношения ширин струй на донном срезе клина и на расстоянии  $x = 0,5$  см от него составляет приблизительно 1,4), далее струи распространяются и расширяются. К внутренним границам свободных струй примыкают тонкие слои противотечений, наиболее выраженных у краев клина.

В целом, в донной области жидкость заблокирована и чрезвычайно медленно подтекает к клину по всей высоте основания (скорость возрастает только при подходе к вершинам клина).

Наиболее сложная структура течения наблюдается в распределении вертикальной компоненты скорости  $v_z$  (рис. 2, г). Жидкость оттекает от поверхности клина в слоях почти однородной толщины (в центре боковых сторон  $b_v^u = 0,28$  см), которые резко утолщаются на расстоянии  $x \approx 2$  см от донного среза ( $b_v^u = 0,65$  см) в области бифуркации течения и снова сужаются в непосредственной близости от основания клина ( $b_v^u = 0,3$  см). Почти по всей его длине к оттекающим течениям снаружи примыкают противотечения, толщина которых уменьшается вплоть до области бифуркации течения, где противотечения вообще отсутствуют, и проявляются только у основания клина ( $c_v^u = 0,2$  см,  $d_v^u = 1,2$  см вблизи вершины,  $c_v^u = 0,24$  см,  $d_v^u = 0,64$  см в центральном сечении и  $c_v^u = 0,34$  см,  $d_v^u = 0,72$  см на донном срезе клина). У вершины препятствия контактируют течения с восходящей и нисходящими компонентами скорости, что обуславливает сложную структуру поля вертикальной компоненты скорости. Наиболее сложная картина течения наблюдается в окрестности угловых точек основания клина, где формируется типичная “розетка” системы диссипативно-гравитационных волн [10, 12].

В картине поля динамической завихренности  $\Omega = \text{rot } \mathbf{v}$  (рис. 3, а) выражены однородные тонкие слои антициклонической (по часовой стрелке) завихренности сверху и циклонической завихренности снизу толщиной  $b_\Omega^u = b_\Omega^l = 0,07$  см. К ним примыкают более толстые слои с противоположным знаком завихренности (циклонические сверху и антициклонические снизу), которые развиваются в вытянутых ячейках, более широких перед телом и узких позади него. От основания отходят наклонные линии излома изоуплет завихренности, которые наклонены под углом приблизительно  $25^\circ$  к горизонту. Вблизи угловых точек основания клина формируется сложная знакопеременная структура поля завихренности, типичная для диссипативно-гравитационных волн.

Скорость бароклинной генерации завихренности  $\dot{\Omega} = \nabla P \times \nabla(1/\rho)$ , поле которой представлено на рис. 3, б, распределена симметрично относительно горизонта клина и отлична от нуля в широкой зоне. Вдоль боковых сторон клина выражены однородные тонкие слои с отрицательными значениями  $\dot{\Omega}$ , толщина которых ( $b_\Omega^u = b_\Omega^l = 0,15$  см) практически в два раза превышает ширину соответствующих структур в поле динамической завихренности.

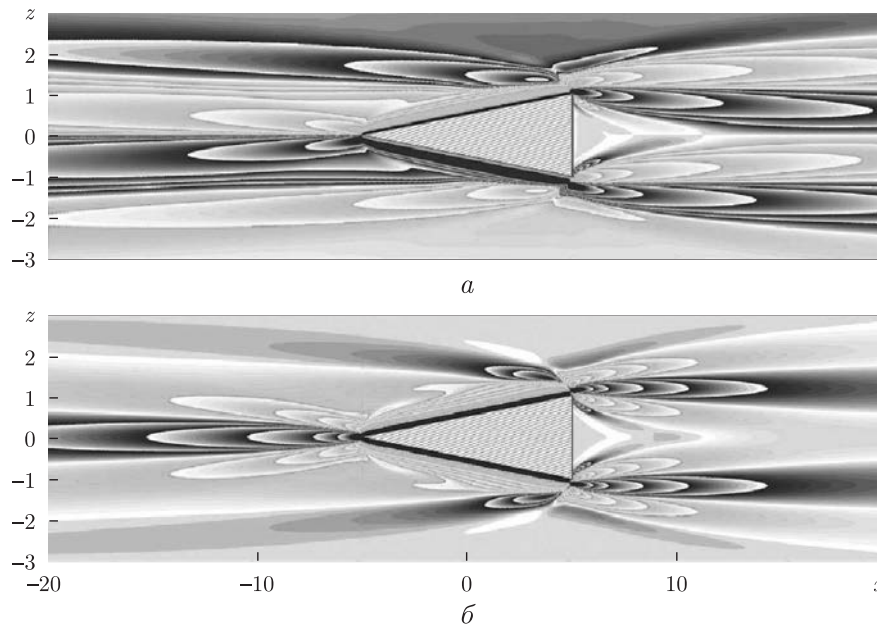


Рис. 3. Картины полей динамической завихренности  $\Omega$  (а) и скорости бароклининой генерации завихренности  $\dot{\Omega}$  (б) течения, индуцированного диффузией на непроницаемом клине ( $L_x = 10$  см,  $N = 1,256$  с $^{-1}$ ,  $T_b = 5$  с,  $\varphi = 6^\circ$ ,  $\tau = 60$ )

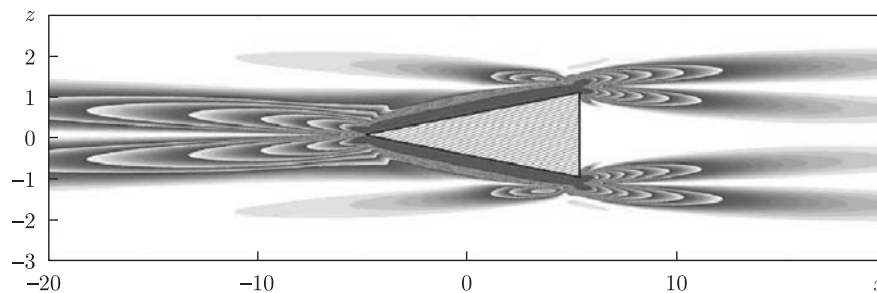


Рис. 4. Поле скорости диссипации механической энергии  $\varepsilon$  течения, индуцированного диффузией на непроницаемом клине ( $L_x = 10$  см,  $N = 1,256$  с $^{-1}$ ,  $T_b = 5$  с,  $\varphi = 6^\circ$ ,  $\tau = 60$ )

Поле скорости диссипации механической энергии  $\varepsilon = \frac{\mu}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right)^2$ , представленное на рис. 4, имеет ряд отличительных особенностей: максимумы сосредоточены вдоль боковых сторон клина на некотором расстоянии от поверхности, источниками возмущений в дальнем поле служат угловые точки.

В полях всех переменных выражены элементы структуры, дополняющие препятствие до симметричного тела — от треугольника к призме. Длина оконтуренного замкнутой изолинией дополняющего элемента максимальна в полях скорости диссипации механической энергии и компонент скорости (значения отношений длин образа и самого клина  $\Delta l_\varepsilon, \Delta l_v$  лежат в диапазоне 1,4–1), заметно меньше в поле возмущения солености ( $\Delta l_s \approx 0,8$ ) и не определена в поле давления. Длина образа дополняющей клин структуры оказывается наиболее короткой в полях динамической завихренности и скорости бароклининой генерации завихренности ( $\Delta l_\Omega, \Delta l_{\dot{\Omega}} \approx 0,7$ ).

В рассчитанных картинах течения, индуцированного диффузией на клине, выделяются протяженные горизонтальные полосчатые структуры, примыкающие непосредственно к острым кромкам препятствия. Данные структуры отчетливо наблюдаются в лабораторных опытах при использовании высокоразрешающих теневых методов [13], при этом длина полосок растет с повышением чувствительности метода регистрации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума НАН Украины (проект № 18-01-12 – “Нелинейные поверхностные волны в вязкой жидкости” и РФФИ (грант 12-05-90417-Укр).*

*Авторы выражают глубокую благодарность директору ИГМ НАН Украины акад. НАН Украины В. Т. Гринченко за многолетнюю поддержку работ, направленных на разработку высокоразрешающих численных моделей механики неоднородных жидкостей, а также акад. РАН В. П. Иванникову за стимулирующие консультации по перспективным вычислительным методам.*

1. Phillips O. M. On flows induced by diffusion in a stably stratified fluid // Deep-Sea Res. – 1970. – **17**. – P. 435–443.
2. Wunsch C. On oceanic boundary mixing // Ibid. – 1970. – **17**. – P. 293–301.
3. Shapiro A., Fedorovich E. Katabatic flow along a differentially cooled sloping surface // J. Fluid Mech. – 2007. – **571**. – P. 149–175.
4. Lopez M., Michael D., Graham M. D. Enhancement of mixing and adsorption in microfluidic devices by shear-induced diffusion and topography-induced secondary flow // Phys. Fluids. – 2008. – **20**. – 053304, 12 p.
5. Page M. A. Propelled by diffusion // Nature Physics. – 2010. – **6**. – P. 486–487.
6. Allhouse M. R., Barad M. F., Peacock T. Propulsion generated by diffusion-driven flow // Ibid. – 2010. – **6**. – P. 516–519.
7. Кистович А. В., Чашечкин Ю. Д. Структура нестационарного пограничного течения на наклонной плоскости в непрерывно стратифицированной среде // Прикл. математика и механика. – 1993. – **57**, вып. 4. – С. 50–56.
8. Байдулов В. Г., Чашечкин Ю. Д. Пограничные течения, индуцированные диффузией около неподвижного горизонтального цилиндра в непрерывно стратифицированной жидкости // Изв. АН. Физика атмосферы и океана. – 1996. – **32**, № 6. – С. 818–823.
9. Байдулов В. Г., Матюшин П. В., Чашечкин Ю. Д. Эволюция течения, индуцированного диффузией на сфере, погруженной в непрерывно стратифицированную жидкость // Механика жидкости и газа. – 2007. – № 2. – С. 130–143.
10. Чашечкин Ю. Д., Загуменный Я. В. Структура течения, индуцированного диффузией на наклонной пластине // Докл. АН. – 2012. – **444**, № 2. – С. 165–171.
11. Чашечкин Ю. Д., Бардаков Р. Н., Загуменный Я. В. Расчет и визуализация тонкой структуры полей двумерных присоединенных внутренних волн // Морской гидрофиз. журн. – 2010. – № 6. – С. 3–15.
12. Кистович А. В., Чашечкин Ю. Д. Диссипативно-гравитационные волны в докритических режимах многокомпонентной конвекции // Изв. АН. Физика атмосферы и океана. – 2001. – **37**, № 4. – С. 513–519.
13. Chashechkin Yu. D. Schlieren visualization of a stratified flow around a cylinder // J. of Visualization. – 1999. – **1**, No 4. – P. 345–354.

*Институт гидромеханики НАН Украины, Киев  
Институт проблем механики  
им. А. Ю. Ишлинского РАН, Москва*

*Поступило в редакцию 09.08.2012*



Я. В. Загуменний, Ю. Д. Чашечкін

### Індукована дифузією течія на клині

*Розрахунок усталеної двовимірної течії, індукованої перериванням фонового молекулярного переносу стратифікуючої компоненти непроникним клином, зануреним в нестисливу рідину, виконано методом кінцевих об'ємів на основі вирішувачів власної розробки, що доповнюють відкритий пакет OpenFOAM. Візуалізовано картини полів збурень густини, тиску, швидкості, завихреності, швидкості бароклінної генерації завихреності і швидкості дисипації механічної енергії біля горизонтального клина. Показано складну комірчасту структуру течії в безпосередній близькості від перешки та далеко від неї. Проведені розрахунки динамічних характеристик клину виявили істотне перевищення горизонтальної компоненти підйомної сили над величиною опору тертя, що ілюструє ефективність пропульсивного механізму саморуху клина вздовж горизонту нейтральної плавучості.*

Ia. V. Zagumennyi, Yu. D. Chashechkin

### Diffusion-induced flow on a wedge

*The calculation of a two-dimensional steady flow induced by interruption of the background molecular transport of a stratifying component by an impermeable wedge immersed in a quiescent incompressible fluid is performed using the finite volume method in the original solvers of the open source OpenFOAM package. The fields of density perturbation, pressure, velocity components, vorticity, baroclinic generation of vorticity, and mechanical energy dissipation rate are visualized near the horizontally located wedge. It is shown that a complex cellular flow structure appears both in a close vicinity of the obstacle and far away from it. The calculations of the dynamical characteristics of the wedge revealed that the horizontal component of the lift force exceeds significantly the drag one, which illustrates an efficiency of the propulsion mechanism of self-movement of the wedge along the neutral buoyancy horizon.*

Академик НАН Украины В. П. Шевченко, Р. Н. Нескородев

## Об одном варианте уточненной теории изгиба трансверсально-изотропных плит

*Построено решение задач изгиба трансверсально-изотропных плит, которое приводит к системе дифференциальных уравнений шестого порядка. Предложены соотношения, позволяющие ставить граничные задачи с произвольным заданием внешних усилий по толщине плиты, что существенно расширяет круг предлагаемых к решению задач.*

В работе [1] в качестве классической теории изгиба изотропных плит предлагается признать теорию, приводящую к дифференциальным уравнениям шестого порядка. В виде одного из вариантов в этой работе выводится система уравнений, имеющая шестой порядок, и формулируются соответствующие краевые задачи. Предположения, на основе которых строится эта теория, основаны на сравнении выражений для поперечных усилий, полученных в результате интегрирования напряжений  $\tau_{xz}$  и  $\tau_{yz}$ , заданных различными соотношениями.

В настоящей работе на основе указанных предположений получена система дифференциальных уравнений теории изгиба трансверсально-изотропных плит, позволяющая удовлетворить всем трем граничным условиям на боковой поверхности, имеющим место в теории изгиба плит. Строится решение бигармонического и метагармонического уравнений уточненной теории изгиба трансверсально-изотропных плит. Решение выражено через произвольные функции обобщенных комплексных переменных [2, 3]. Проведены численные исследования для бесконечной плиты, ослабленной эллиптической полостью.

**Основные соотношения уточненной теории изгиба трансверсально-изотропных плит.** Приведем представления для перемещений и напряжений, а также систему дифференциальных уравнений теории изгиба плит, построенную по методике, предложенной в работе [1]. Рассмотрим трансверсально-изотропную плиту, имеющую толщину  $2h$  и отнесенную к декартовой системе координат  $Oxyz$ . Оси  $Ox$  и  $Oy$  расположены в срединной плоскости плиты, а ось  $Oz$  — нормальна к этой плоскости. Представление для перемещений выбираются в виде

$$\begin{aligned} u_1 &= p_1[\partial_1\varphi(x, y) + \partial_2\psi(x, y)], \\ u_2 &= p_1[\partial_2\varphi(x, y) - \partial_1\psi(x, y)], \\ u_3 &= w_0(x, y) + p_2w(x, y). \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь введены нечетная по переменной  $z$  функция  $p_1(z)$ , характеризующая распределение усилий по толщине плиты, ее производная и интегралы

$$p_0 = \frac{dp_1}{dz}, \quad p_2 = \int p_1(z) dz, \quad p_3 = \int p_2(z) dz.$$

Функции  $\varphi$  и  $\psi$  представляют собой соответственно потенциальную и вихревую части поля перемещений, а  $w_0$  и  $w$  характеризуют прогиб плиты.

Для построения уточненной теории изгиба трансформных плит используются уравнения обобщенного закона Гука

$$\begin{aligned} \sigma_i &= A_{i1}\varepsilon_1 + A_{i2}\varepsilon_2 + A_{i3}\varepsilon_3 \quad (i = 1, 2, 3), \\ \sigma_4 &= A_{44}\varepsilon_4, \quad \sigma_5 = A_{55}\varepsilon_5, \quad \sigma_6 = A_{66}\varepsilon_6; \end{aligned} \quad (2)$$

геометрические соотношения

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \partial_i u_i \quad (i = 1, 2, 3), \\ \varepsilon_4 &= \partial_3 u_2 + \partial_2 u_3, \quad \varepsilon_5 = \partial_3 u_1 + \partial_1 u_3, \quad \varepsilon_6 = \partial_1 u_2 + \partial_2 u_1; \end{aligned} \quad (3)$$

трехмерные уравнения равновесия без учета объемных сил

$$\partial_1 \sigma_1 + \partial_2 \sigma_6 + \partial_3 \sigma_5 = 0, \quad \partial_1 \sigma_6 + \partial_2 \sigma_2 + \partial_3 \sigma_4 = 0, \quad \partial_1 \sigma_5 + \partial_2 \sigma_4 + \partial_3 \sigma_3 = 0. \quad (4)$$

В представлениях (2)–(4) введены обозначения

$$\begin{aligned} [\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6] & \quad \text{для} \quad [\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{xz}, \tau_{xy}], \\ [\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6] & \quad \text{для} \quad [\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z, \gamma_{yz}, \gamma_{xz}, \gamma_{xy}], \\ \partial_1 &= \frac{\partial}{\partial x}, \quad \partial_2 = \frac{\partial}{\partial y}, \quad \partial_3 = \frac{\partial}{\partial z}, \quad A_{ij} \text{ — модули упругости.} \end{aligned}$$

Уравнения закона Гука (2) с учетом представлений (1) и (3) дают выражения для напряжений в форме

$$\begin{aligned} \sigma_i &= p_1 s_i \quad (i = 1, 2, 3, 6), \quad \sigma_4 = A_{44}[\partial_2 w_0 + p_2 \partial_2 w + p_0(\partial_2 \varphi - \partial_1 \psi)], \\ \sigma_5 &= A_{55}[\partial_1 w_0 + p_2 \partial_1 w + p_0(\partial_1 \varphi + \partial_2 \psi)], \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} s_i &= (A_{i1}\partial_1^2 + A_{i2}\partial_2^2)\varphi + (A_{i1} - A_{i2})\partial_1 \partial_2 \psi + A_{i3}w \quad (i = \overline{1, 3}), \\ s_6 &= A_{66}[2\partial_1 \partial_2 \varphi + (\partial_2^2 - \partial_1^2)\psi]. \end{aligned} \quad (6)$$

Выражения для напряжений  $\sigma_5$ ,  $\sigma_4$  и  $\sigma_3$  можно также найти, удовлетворяя уравнениям равновесия (4)

$$\sigma_5 = [p_2(h) - p_2(z)]S_5, \quad \sigma_4 = [p_2(h) - p_2(z)]S_4, \quad \sigma_3 = [p_3(z) - p_2(h)z]S_3. \quad (7)$$

Здесь введены обозначения, которые с учетом соотношений (5) принимают вид

$$S_5 = \partial_1 s_1 + \partial_2 s_6, \quad S_4 = \partial_1 s_6 + \partial_2 s_2, \quad S_3 = \partial_1 S_5 + \partial_2 S_4. \quad (8)$$

Представления (7) входят в противоречие с соотношениями (5). Корректный результат можно получить для поперечных усилий.

Для построения дифференциальных уравнений, описывающих изгиб плит, полагаем:

- 1) как и в теории Кирхгофа, поперечное нормальное напряжение  $\sigma_3$  равно нулю;
- 2) как и в работе [1], считаем равными поперечные усилия, полученные интегрированием напряжений  $\sigma_4$  и  $\sigma_5$ , заданных соотношениями (5) и (7).

Реализация указанных предположений приводит к уравнениям, которые для трансропного тела принимают вид

$$s_3 = A_{13}\Delta\varphi + A_{33}w = 0, \quad \Delta = \partial_1^2 + \partial_2^2; \quad (9)$$

$$S_3 = A_{11}\Delta\Delta\varphi + A_{13}\Delta w = 0; \quad (10)$$

$$Q_5 = \int_{-h}^h \sigma_5 dz = A_{55}[2h\partial_1 w_0 + I_0(\partial_1\varphi + \partial_2\psi) + I_1\partial_1 w] = I_2 S_5, \quad (11)$$

$$Q_4 = \int_{-h}^h \sigma_4 dz = A_{55}[2h\partial_2 w_0 + I_0(\partial_2\varphi - \partial_1\psi) + I_1\partial_2 w] = I_2 S_4.$$

Здесь введены обозначения:  $I_0 = \int_{-h}^h p_0 dz$ ,  $I_1 = \int_{-h}^h p_2 dz$ ,  $I_2 = 2hp_2(h) - I_1$ .

Уравнения (9)–(11) для определения функций  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $w_0$  и  $w$  приводятся к виду

$$\Delta\Delta\varphi = 0, \quad \Delta\psi - k^2\psi = 0; \quad (12)$$

$$w = -\alpha_{13}\Delta\varphi, \quad w_0 = -k_0\varphi + \alpha_1\Delta\varphi, \quad (13)$$

где принято

$$k^2 = \frac{k_0 A_{55}}{k_2 A_{66}}, \quad k_0 = \frac{I_0}{2h}, \quad k_2 = \frac{I_2}{2h}, \quad \alpha_1 = \frac{k_2 B_{11}}{A_{55}} + k_1 \alpha_{13},$$

$$k_1 = \frac{I_1}{2h}, \quad \alpha_{13} = \frac{A_{13}}{A_{33}}, \quad B_{ik} = A_{ik} - A_{i3} \frac{A_{3k}}{A_{33}} \quad (i, k = \overline{1, 3}).$$

Таким образом, получены дифференциальные уравнения изгиба трансропных плит (12) относительно функций  $\varphi$  и  $\psi$ , а также соотношения (13) для вычисления функций  $w$  и  $w_0$ . Уравнения в совокупности имеют шестой порядок, что позволяет удовлетворить всем трем граничным условиям на боковой поверхности, имеющим место в теории изгиба плит.

**Решение дифференциальных уравнений (12).** Для построения решения дифференциальных уравнений воспользуемся функциями обобщенных комплексных переменных.

*Бигармоническое уравнение.* Введем в операторы  $\Delta = \partial_1^2 + \partial_2^2$  дополнительные слагаемые так, чтобы они приняли вид  $\Delta_1 = (1 + \varepsilon)^2 \partial_1^2 + \partial_2^2$ ,  $\Delta_2 = (1 - \varepsilon)^2 \partial_1^2 + \partial_2^2$ , где  $\varepsilon$  — малый параметр [3]. Тогда бигармонический оператор  $\Delta\Delta$  превращается в обобщенный бигармонический  $\Delta_1\Delta_2$ . Корни характеристического уравнения теперь не являются кратными и имеют вид  $\mu_1 = (1 + \varepsilon)i$ ,  $\mu_2 = (1 - \varepsilon)i$ ,  $\bar{\mu}_1 = -(1 + \varepsilon)i$ ,  $\bar{\mu}_2 = -(1 - \varepsilon)i$ .

Общее действительное решение первого уравнения (12) через произвольные функции обобщенных комплексных переменных, согласно [2], можно представить в виде

$$\varphi = 2\text{Re}[\varphi_1(z_1) + \varphi_2(z_2)], \quad z_j = x + \mu_j y. \quad (14)$$

*Уравнение Гельмгольца.* Рассмотрим способ решения второго уравнения (12) для усложненного оператора  $\Delta = \alpha^2 \partial_1^2 + \partial_2^2$ , где  $\alpha$  — вещественное число. Введем обобщенную

комплексную переменную  $z = x + \mu y$  и сопряженную ей величину  $\bar{z} = x + \bar{\mu}y$ . В этих переменных второе уравнение системы (12) примет вид

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial z \partial \bar{z}} - q^2 \right] \psi(x, y) = 0, \quad q^2 = \frac{k^2}{4\alpha^2}. \quad (15)$$

Функцию  $\psi(x, y)$  представим в виде произведения функций различных аргументов

$$\psi = \varphi(t)\eta(s), \quad t = 2qr, \quad r = (z\bar{z})^{1/2}, \quad s = \left( \frac{z}{\bar{z}} \right)^{1/2}. \quad (16)$$

Подставим представление (16) в уравнение (15). Разделяя функции, получим следующие обыкновенные дифференциальные уравнения для определения функций  $\varphi(t)$  и  $\eta(s)$ :

$$t^2\varphi'' + t\varphi' - t^2\varphi = \alpha\varphi, \quad \eta''s^2 + \eta's - \alpha\eta = 0. \quad (17)$$

Решение уравнений (17) при целых значениях разделительного параметра  $\alpha = n^2$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) дает возможность представить функцию (16) в виде суммы произведений

$$\psi(x, y) = 2\text{Re} \sum_{n=0}^{\infty} [E_n I_n(t) + F_n K_n(t)] s^n, \quad (18)$$

где  $I_n(t)$ ,  $K_n(t)$  — модифицированные функции Бесселя [4];  $E_n$  и  $F_n$  — произвольные постоянные.

Представления для функций  $\varphi$  и  $\psi$ , данные решениями (14) и (18), позволяют удовлетворить всем граничным условиям на боковой поверхности плиты.

**Граничные условия на боковой поверхности.** Рассмотрим напряженно-деформированное состояние плиты, ослабленной криволинейной полостью, боковая поверхность которой представляет собой цилиндр с образующими, нормальными плоским граням. Граничные условия для криволинейного края с нормалью  $\vec{n}$  определяются способом закрепления и нагружения поверхности. Пусть  $P(x, y, z)$  — нормальная, а  $T(x, y, z)$  и  $N(x, y, z)$  — касательные составляющие внешних сил, приложенных к боковой поверхности полости. Если  $P = T = N = 0$ , то край считается свободным от усилий. На внешней боковой поверхности также могут быть заданы усилия интенсивностью  $\sigma_1^0 = pz$ ,  $\sigma_2^0 = qz$  и  $\sigma_6^0 = tz$ . Полагаем, что внешний контур находится вдали от полости и их взаимным влиянием можно пренебречь. Тогда граничные условия на боковой поверхности полости примут вид

$$\begin{aligned} n_1\sigma_1 + n_2\sigma_6 &= n_1(P - pz) - n_2(T + tz), \\ n_1\sigma_6 + n_2\sigma_2 &= n_1(T - tz) + n_2(P - qz), \\ n_1\sigma_5 + n_2\sigma_4 &= N, \quad n_1 = \cos(n, x), \quad n_2 = \cos(n, y). \end{aligned} \quad (19)$$

Рассмотрим случай, когда внешние усилия представлены в форме

$$P = p_1(z)P_1(x, y), \quad T = p_1(z)T_1(x, y), \quad N = [p_2(h) - p_2(z)]N_1(x, y). \quad (20)$$

Тогда, в соответствии с представлениями (5), (7) и (20), условия (19) запишутся так:

$$\begin{aligned} n_1s_1 + n_2s_6 &= n_1(P_1 - p) - n_2(T_1 + t), \\ n_1s_6 + n_2s_2 &= n_1(T_1 - t) + n_2(P_1 - q), \quad n_1S_5 + n_2S_4 = N_1. \end{aligned} \quad (21)$$

Отметим, что при усилиях  $p$ ,  $q$  и  $t$  функция  $p_1(z) = z$ .

**Численные исследования. Эллиптический контур.** Плита ослаблена полостью в виде цилиндра эллиптического сечения с образующими, нормальными плоским граням. В сечении срединной плоскостью  $Oxy$  имеем область  $\Omega$  в виде плоскости с эллиптическим вырезом. Главные оси эллипса направлены по осям  $Ox$  и  $Oy$ . В этом случае уравнение эллиптического контура в параметрической форме можно записать таким образом:

$$x = a \cos(\theta) = \frac{a}{2} \left( \sigma + \frac{1}{\sigma} \right), \quad y = b \sin(\theta) = -\frac{bi}{2} \left( \sigma - \frac{1}{\sigma} \right). \quad (22)$$

Здесь  $\sigma = \cos(\theta) + i \sin(\theta)$ ;  $a$  и  $b$  — полуоси эллипса;  $\theta$  — полярный угол.

Уравнение контура (22) позволяет записать функцию, конформно отображающую внешность единичного круга на внешность эллипса в области  $\Omega_j$ , определения функции  $\varphi_j(z_j)$

$$z_j = x + \mu_j y = R_j \zeta_j + \frac{m_j}{\zeta_j} \quad \zeta_j = r_j \sigma \quad (r_j \geq 1). \quad (23)$$

Функции  $\varphi'_j(z_j) = d\varphi_j/dz_j$ , представления (14) будем искать в виде ряда

$$\varphi'_j(z_j) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_{nj}}{\zeta_j^n}. \quad (24)$$

Отметим, что на граничном контуре  $r_j = 1$  и имеет место равенство  $\zeta_j = \sigma$ .

Для получения системы линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов функций (18) и (24) необходимо функции, входящие в граничные условия, разложить в ряды по степеням переменной  $\sigma$ .

При численном исследовании напряженно-деформированного состояния плиты использованы безразмерные величины. Они получаются делением линейных величин на характерный линейный параметр. В качестве такого параметра принята величина  $R = \max(a, b)$ . Безразмерная координата  $z_*$  получается делением исходной координаты  $z$  на полутолщину плиты  $h$ . Тогда переменная  $z_*$  будет изменяться на отрезке  $[-1, 1]$ .

Деформация осуществляется изгибающими усилиями  $\sigma_1^0 = z_* p$ , действующими на бесконечности. Наибольший интерес представляют величины, определяющие концентрацию напряжений на контуре полости

$$S_\theta = n_2^2 s_1 - 2n_1 n_2 s_6 + n_1^2 s_2, \quad S_{z\theta} = (-n_2 S_5 + n_1 S_4) p_2(h).$$

В табл. 1 приведены результаты численных исследований для плиты с круговой  $a = b$  и эллиптическими  $a/b = 2/3$  и  $a/b = 3/2$  полостями. Исследования проведены для различных относительных толщин плиты  $h$  и различных значений коэффициента Пуассона  $\nu$ . Для каждого значения параметра  $\nu$  приведены две строки данных. В верхней строке таблицы отражены максимальные, а в нижней — минимальные значения концентрации напряжений.

Анализ численных исследований и данных табл. 1 позволяет сделать следующие выводы:

- 1) наибольшая зависимость напряжений от коэффициента Пуассона наблюдается при малых толщинах плиты;
- 2) напряжения  $S_{z\theta}/p$  с увеличением толщины плиты стремятся к нулю;

3) напряжения  $S_\theta/p$ , возникающие при изгибе плиты с полостью, в зависимости от толщины плиты, лежат в границах между решениями задач изгиба по теории Кирхгофа и решениями соответствующих задач плоской теории упругости.

Действительно, для тонкой плиты из изотропного материала с круговым отверстием путем использования теории Кирхгофа получены соотношения [2]

$$\max \frac{S_\theta}{p} = \frac{5 + 3\nu}{3 + \nu}, \quad \min \frac{S_\theta}{p} = \frac{1 - \nu}{3 + \nu}. \quad (25)$$

В работе [5] при определении плоского напряженного состояния для пластинки с эллиптическим отверстием получены соотношения, которые для изотропного материала имеют вид

$$\max \frac{S_\theta}{p} = 1 + 2\frac{b}{a}, \quad \min \frac{S_\theta}{p} = -1. \quad (26)$$

Сравнение результатов, полученных по формулам (25) и (26) с данными табл. 1 при  $h = 0,1$  и  $h = 100$  соответственно, подтверждает сформулированный выше вывод 3.

Также следует отметить, что аналогичные выводы даны в работе [6], где для решения задачи изгиба плиты с круговым вырезом использована теория, учитывающая сдвиговую жесткость.

На рис. 1, 2 показано распределение напряжений по контуру эллиптического отверстия для различных значений относительной толщины плиты  $h$ . Параметры эллипса  $a = 2/3$ ,  $b = 1$ , относительная толщина плиты  $h$  выбиралась равной 0,1, 1 и 10, а коэффициент  $\nu = 1/3$ . Сплошной линией на рисунках обозначен случай, когда  $h = 10$ , штриховая линия соответствует толщине  $h = 1$ , а пунктирная —  $h = 0,1$ .

На рис. 3 приведено распределение максимальных значений напряжений  $\sigma_\theta = z_* S_\theta$  и  $\sigma_{z\theta} = (1 - z_*^2) S_{z\theta}$  по толщине плиты для указанных выше случаев. На рисунках наглядно просматриваются закономерности распределения напряжений, описанные выше.

Таким образом, в работе предложена методика получения решений бигармонического и метагармонического уравнений уточненной теории изгиба трансверсально-изотропных

Таблица 1

$h$	0,1		1		10		100	
$\nu$	$S_\theta/p$	$S_{z\theta}/p$	$S_\theta/p$	$S_{z\theta}/p$	$S_\theta/p$	$S_{z\theta}/p$	$S_\theta/p$	$S_{z\theta}/p$
$a = b$								
0,001	1,693	-0,574	1,906	0,538	2,734	0,240	2,992	0,030
	0,307	0,574	0,094	-0,538	-0,734	-0,240	-0,992	-0,030
1/3	1,828	0,515	2,049	0,468	2,794	0,186	2,994	0,022
	0,173	-0,515	-0,049	-0,468	-0,794	-0,186	-0,994	-0,022
0,499	1,885	0,489	2,108	0,439	2,814	0,168	2,994	0,020
	0,115	-0,489	-0,108	-0,439	-0,814	-0,168	-0,994	-0,020
$a = 2/3b$								
1/3	2,269	0,641	2,712	0,558	3,761	0,194	3,996	0,022
	0,174	-0,641	-0,052	-0,558	-0,830	-0,194	-0,998	-0,022
$a = 3/2b$								
1/3	1,550	0,427	1,701	0,372	2,220	0,129	2,330	0,015
	0,154	-0,427	-0,142	-0,372	-0,840	-0,129	-0,996	-0,015

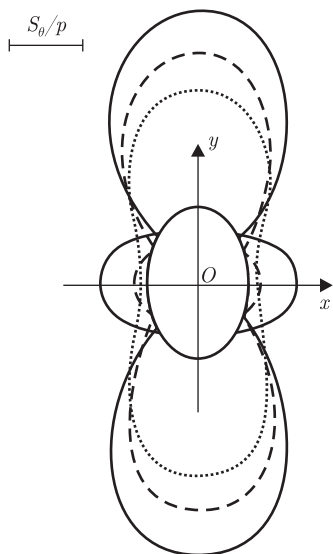


Рис. 1

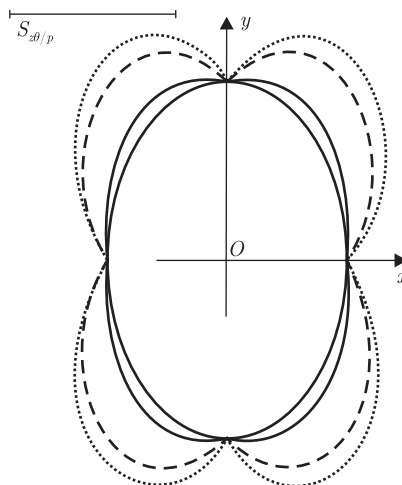


Рис. 2

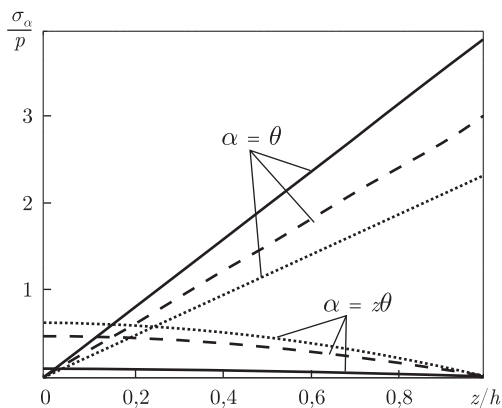


Рис. 3

пластин, учитывающей деформации поперечного сдвига. Методика основана на использовании функций обобщенных комплексных переменных. Проведены численные исследования напряженного состояния бесконечной плиты с эллиптическим отверстием. Дан анализ полученных результатов.

1. Васильев В. В. Классическая теория пластин – история и современный анализ // Изв. АН. МТТ. – 1998. – № 3. – С. 46–58.
2. Лехницкий С. Г. Анизотропные пластинки. – Москва: Гостехиздат, 1957. – 463 с.
3. Космодамианский А. С., Нескородев Н. М. Связь уравнений плоской теории упругости для анизотропного и изотропного тел // Прикл. математика и механика. – 1998. – 62, вып. 2. – С. 344–346.
4. Никифоров А. Ф., Уваров В. Б. Специальные функции математической физики. – Москва: Наука, 1978. – 320 с.
5. Космодамианский А. С. Напряженное состояние анизотропных сред с отверстиями или полостями. – Киев; Донецк: Вища шк., 1976. – 200 с.
6. Пелех Б. Л. Концентрация напряжений около отверстий при изгибе трансверсально-изотропных пластин. – Киев: Наук. думка, 1977. – 183 с.

Донецкий национальный университет

Поступило в редакцию 27.07.2012



Академік НАН України **В. П. Шевченко, Р. М. Нескородєв**

**Про один варіант уточненої теорії згину трансверсально-ізотропних плит**

*Побудовано розв'язок задач згину трансверсально-ізотропних плит, який зводиться до системи диференціальних рівнянь шостого порядку. Запропоновано співвідношення, що дозволяють ставити граничні задачі з довільним заданням зовнішніх зусиль по товщині плити, що істотно розширює коло пропонуваних до розв'язання задач.*

Academician of the NAS of Ukraine **V. P. Shevchenko, R. N. Neskorođev**

**A variant of the improved theory of bending of transversely isotropic plates**

*The solution of the problem of a bend of transversely isotropic plates, which is reduced to a system of differential equations of the sixth order, is constructed. The relations allowing to pose boundary-value problems with any external forces through the thickness of a plate are proposed. This essentially extends a circle of problems offered to the solution.*



УДК 539.186.188

О. О. Боровик, В. І. Роман, А. В. Купляускієне

## Переріз автоіонізації атомів рубідію при збудженні електронним ударом

(Представлено академіком НАН України О. Б. Шпенником)

Досліджено спектри ежектованих електронів при збудженні  $4p^6$  оболонки атомів рубідію в діапазоні енергій зіткнень від порогу збудження до 600 еВ. Шляхом визначення сумарної інтенсивності ліній у спектрах та нормування на теоретичні дані вперше отримано абсолютний переріз автоіонізації атомів рубідію з максимальним значенням  $(2,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> при енергії 22 еВ. Енергетична залежність перерізу виявляє наявність трьох максимумів при енергіях зіткнень 16, 22 і 113 еВ, які відображають динаміку внеску дублетних та кuartетних автоіонізаційних станів. Порівняльний аналіз одержаного перерізу автоіонізації з відомими даними щодо повного перерізу однократної іонізації атомів рубідію дозволив також вперше визначити абсолютне значення перерізу прямої іонізації  $5s + 4p^6$  оболонок з максимальним значенням  $(7,2 \pm 2,2) \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> при енергії 39 еВ. Встановлено, що автоіонізаційний внесок від збудження  $4p^6$  оболонки в повний переріз однократної іонізації атомів рубідію сягає максимального значення  $32 \pm 5\%$ .

Найбільш низьколежачі автоіонізаційні стани в атомах лужних металів утворюються в результаті збудження їх субвалентних оболонок. Електронний розпад цих станів істотно впливає на характер поведінки енергетичної залежності повного перерізу однократної іонізації і веде до істотного збільшення його абсолютного значення [1]. Однак визначити експериментально кількісний внесок такого непрямого процесу іонізації в повний переріз однократної іонізації атомів лужних металів, а тим більше парціальних перерізів прямої іонізації окремих електронних оболонок, в традиційних дослідженнях іонізації практично неможливо. Проблема полягає в тому, що результатом обох процесів є утворення іонізаційного електрона та однозарядного іона, енергетичні параметри яких не залежать від типу вихідного процесу. В попередніх публікаціях (див. роботи [1–6] і посилання в них) даються різні оцінки величини автоіонізаційної добавки — від 20% у калію до 30% у рубідію і цезію.

© О. О. Боровик, В. І. Роман, А. В. Купляускієне, 2013

Нез'ясованим залишалося також походження резонансного характеру перерізу іонізації атомів лужних металів у припороговій області енергій збудження субвалентних оболонок. Для вирішення цього питання в теоретичній роботі [4] автори припустили, що ефективність електронного збудження автоіонізаційних станів є значною лише у припорогових областях. Проведені в останній період роботи з експериментального і теоретичного дослідження динаміки припорогового збудження автоіонізаційних станів  $np^5n_1l_1n_2l_2$  в атомах натрію ( $n = 2$ ), калію ( $n = 3$ ) і цезію ( $n = 5$ ) показали, що така ситуація дійсно має місце (див. [7, 8] і посилення в них).

У роботах [9–11] вперше безпосередньо було виміряно переріз автоіонізації і проаналізовано роль окремих атомних конфігурацій в процесі автоіонізації атомів літію, калію і цезію відповідно. Ці дослідження показали, що динаміка поведінки перерізу автоіонізації цих атомів визначається в основному тими атомними автоіонізаційними станами, які енергетично розташовані нижче перших збуджених іонних рівнів. Нещодавно ми одержали результати щодо перерізу автоіонізації атомів рубідію в діапазоні енергій зіткнень від порогу збудження  $4p^6$  оболонки до 50 еВ [12]. У роботі проаналізовано роль окремих конфігурацій в процесі автоіонізації атомів, а також розглянуто причину резонансної поведінки перерізу автоіонізації в припороговій області енергій. Відкритим залишилося питання поведінки перерізу автоіонізації атомів рубідію при високих енергіях первинних електронів.

Для одержання повної картини енергетичної поведінки перерізу автоіонізації атомів рубідію нижче наведено результати дослідження автоіонізаційних спектрів у широкому діапазоні енергій зіткнень 15–600 еВ.

Дослідження проводилися методом електронної спектроскопії з використанням техніки пучків, що пересікаються. Детальний опис експериментальної установки і методики вимірювань можна знайти в [7]. В нашій роботі коротко зупинимося лише на основних деталях проведених досліджень. Електронний спектрометр включав у себе  $127^\circ$  електростатичний монохроматор з енергетичною роздільною здатністю не гірше 0,2 еВ (повна ширина енергетичного розподілу електронів у пучку на половині його висоти), аналізатор енергій електронів з енергетичним розділенням 0,15 еВ і джерело пучка нейтральних атомів. Електронні спектри автоіонізаційних станів атомів рубідію були одержані в діапазоні енергій первинного електронного пучка від порогу збудження  $4p^6$  оболонки при 15,31 еВ до 600 еВ. Похибки шкал енергій первинних і автоіонізаційних електронів становили  $\pm 0,06$  еВ і  $\pm 0,04$  еВ відповідно. Для зменшення впливу анізотропії кутового розподілу ежекттованих електронів автоіонізаційні спектри атомів вимірювалися під “магічним” кутом спостереження  $54,7^\circ$  [13]. Переріз автоіонізації атомів рубідію отримано шляхом визначення сумарної інтенсивності ліній в електронних спектрах, виміряних для різних значень енергії зіткнень у діапазоні 15–600 еВ за методикою, детально описаною раніше [7, 12]. Одержаний відносний переріз автоіонізації був приведений до абсолютного значення шляхом нормування перерізу збудження стану  $(4p^55s^2)^2P_{3/2}$  на розраховане значення  $6,94 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup> при енергії 17,66 еВ [14]. Наведені в роботі дані отримані шляхом порівняння і усереднення результатів п'ятих незалежних вимірювань. Відносна похибка у визначенні перерізу автоіонізації становила не більше 20%, за винятком перших точок у припороговій області енергій, де вона збільшувалася до 30% за рахунок слабкої інтенсивності ліній у спектрах.

Рис. 1 демонструє приклади автоіонізаційних спектрів атомів рубідію для різних значень енергії зіткнень. Ідентифікація ліній у спектрах здійснена нами раніше у роботі [12] з використанням розрахунків енергій і перерізів збудження, а також автоіонізаційних ширин рівнів  $4p^5n_1l_1n_2l_2$ . З рис. 1, а випливає, що у спектрі при енергії 28,24 еВ за ефективніс-

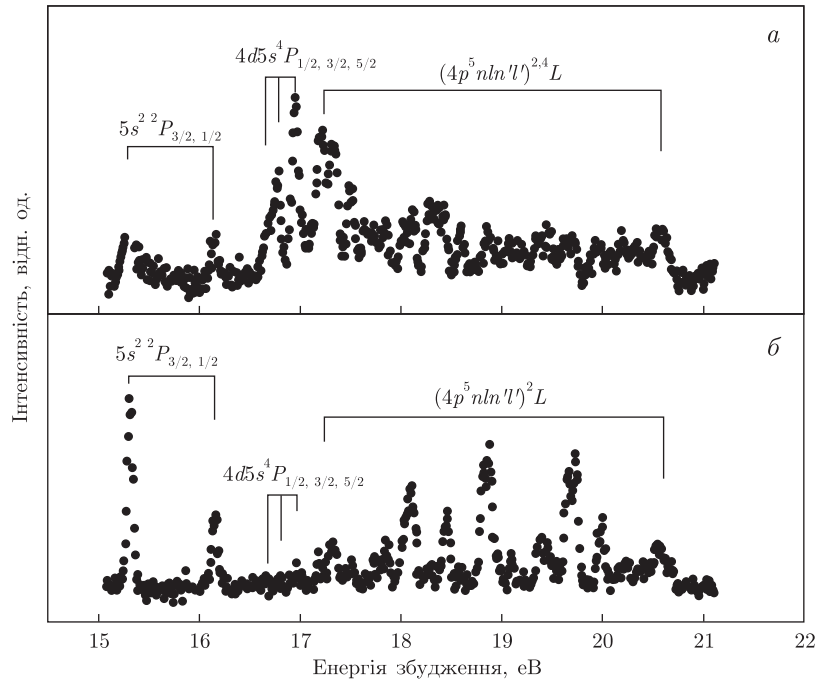


Рис. 1. Автоіонізаційні спектри атомів рубідію для значень енергій зіткнень 28,24 еВ (а) і 100,4 еВ (б). У наведених спектрах від експериментальних даних віднято неперервний фон, апроксимований поліноміальною функцією

ттю збудження домінують лінії, які відповідають розпаду кватретних рівнів. Із збільшенням енергії первинного електронного пучка (рис. 1, б) більш інтенсивними стають лінії дублетних рівнів. Очевидно, що така динаміка збудження ліній в електронних спектрах визначатиме і енергетичну залежність поведінки перерізу автоіонізації атомів рубідію.

Переріз автоіонізації  $\sigma_{\text{aut}}$  атомів рубідію в діапазоні енергій первинних електронів від порогу збудження  $4p^6$  оболонки до 600 еВ наведено на рис. 2, а. Як видно, поведінка перерізу характеризується наявністю трьох максимумів *A*, *B* і *C* при енергіях зіткнень 16, 22 і 113 еВ відповідно. Для аналізу природи утворення цих максимумів ми одержали енергетичні залежності відносних перерізів збудження  $\sigma_{\text{exc}}$  дублетних  $(4p^5 5s^2)^2 P_{3/2}$ ,  $(4p^5 5s^2)^2 P_{1/2}$  і кватретних  $(4p^5 4d5s)^4 P_{5/2}$ ,  $(4p^5 4d5s)^4 P_{3/2}$ ,  $(4p^5 4d5s)^4 P_{1/2}$  автоіонізаційних станів при енергіях зіткнень від порогу збудження ліній до 600 еВ (див. рис. 2, б) (детальну методику досліджень функцій збудження див. у роботах [7, 12]).

Дані [12], а також рис. 2 підтверджують, що максимум *A* є виключно результатом резонансного збудження дублетних станів  $(4p^5 5s^2)^2 P_{3/2}$  і  $(4p^5 5s^2)^2 P_{1/2}$ . Формування основного максимуму *B* перерізу  $\sigma_{\text{aut}}$  із максимальним значенням  $(2,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  напряду пов'язано з ефективністю резонансного збудження в цій області кватретних рівнів  $(4p^5 4d5s)^4 P_j$  (див. рис. 2), а також, хоча і меншою мірою, високолежачих дублетів конфігурацій  $4d5s$ ,  $5p$  і  $5s5p$ ,  $5d$ ,  $6p$  із порогам збудження вище 17,2 еВ. Оскільки даний переріз автоіонізації  $\sigma_{\text{aut}}$  формується від сумарного внеску  $(4p^5 n_1 l_1 n_2 l_2)^2 4L$  автоіонізаційних станів, то його повільне зниження в області енергій 22–50 еВ викликано суперпозицією спадаючих перерізів кватретних рівнів та зростаючих перерізів дублетних рівнів, які домінують у спектрах при високих енергіях зіткнень (рис. 1, б).

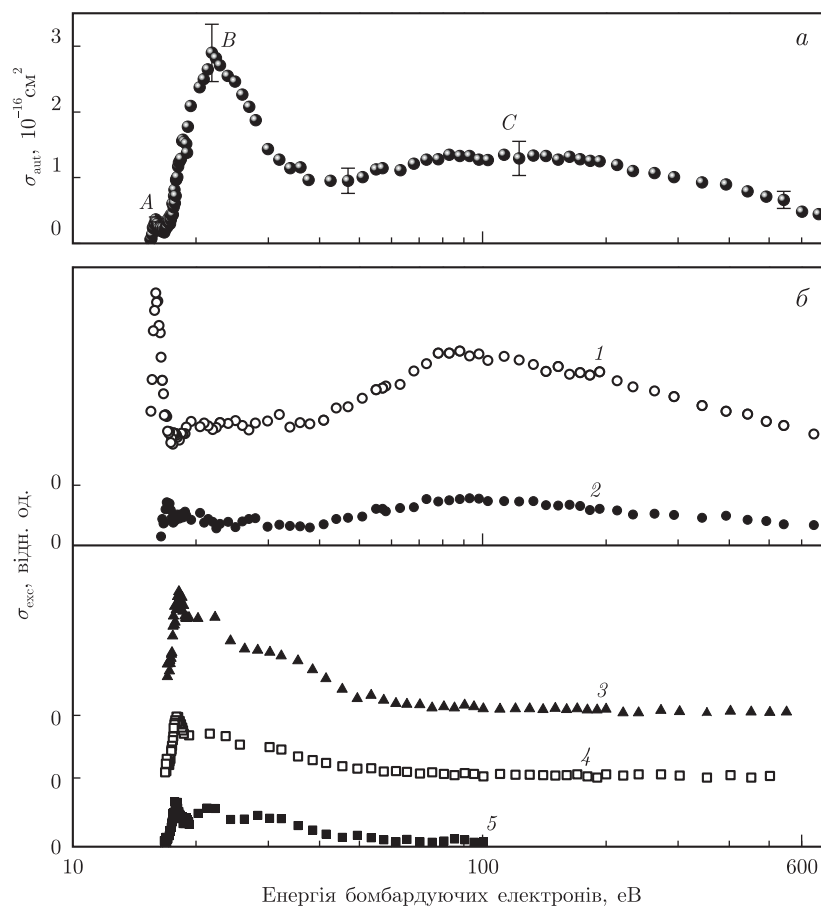


Рис. 2. Енергетична залежність повного перерізу автоіонізації  $\sigma_{\text{aut}}$  атомів рубідію (а); відносних перерізів збудження  $\sigma_{\text{exc}}$  дублетних  $(4p^5 5s^2)^2 P_{3/2}$  (1),  $(4p^5 5s^2)^2 P_{1/2}$  (2) та кватетних автоіонізаційних станів  $(4p^5 4d 5s)^4 P_{5/2}$  (3),  $(4p^5 4d 5s)^4 P_{3/2}$  (4),  $(4p^5 4d 5s)^4 P_{1/2}$  (5) (б)

З аналізу динаміки поведінки функцій збудження  $(4p^5 4d 5s)^4 P_j$  станів (рис. 2, б) випливає, що в області енергій 22–50 еВ на їх перерізах збудження спостерігається явна затягнутість, що може бути результатом додаткового внеску за рахунок радіаційних каналів розпаду із високолежачих автоіонізаційних станів  $(4p^5 n_1 l_1 n_2 l_2)^{2,4} L$ . При цьому у відповідній області енергій збудження 22–50 еВ спостерігається плавне спадання перерізу  $\sigma_{\text{aut}}$ , що якраз і може бути пов'язано з цим процесом. Третій широкий максимум *C*, в основному, може бути пов'язаний з внеском розпаду дублетних автоіонізаційних станів, оскільки при енергіях зіткнень 50–600 еВ саме вони формують автоіонізаційні спектри атомів рубідію (див. рис. 1, б і 2, б).

Щоб визначити відносну величину внеску автоіонізації в повний переріз іонізації  $\sigma_{\text{tot}}$ , на рис. 3 наведено порівняння виміряного нами перерізу  $4p^6$ -автоіонізації  $\sigma_{\text{aut}}$  з експериментальними даними [1, 2] повного перерізу однократної іонізації  $\sigma_{\text{tot}}$  атомів рубідію електронним ударом. Внаслідок того, що дані [1] наведені в роботі у відносних одиницях, вони були нормовані нами на абсолютне значення  $(1,6 \pm 0,2 \text{ eV}) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  роботи [2] при енергії 500 еВ. Відносно теоретичних робіт щодо перерізу іонізації атомів рубідію, то нами було проведено аналіз всіх відомих на даний момент даних (див. [4–6] та посилання в них). Ці результа-

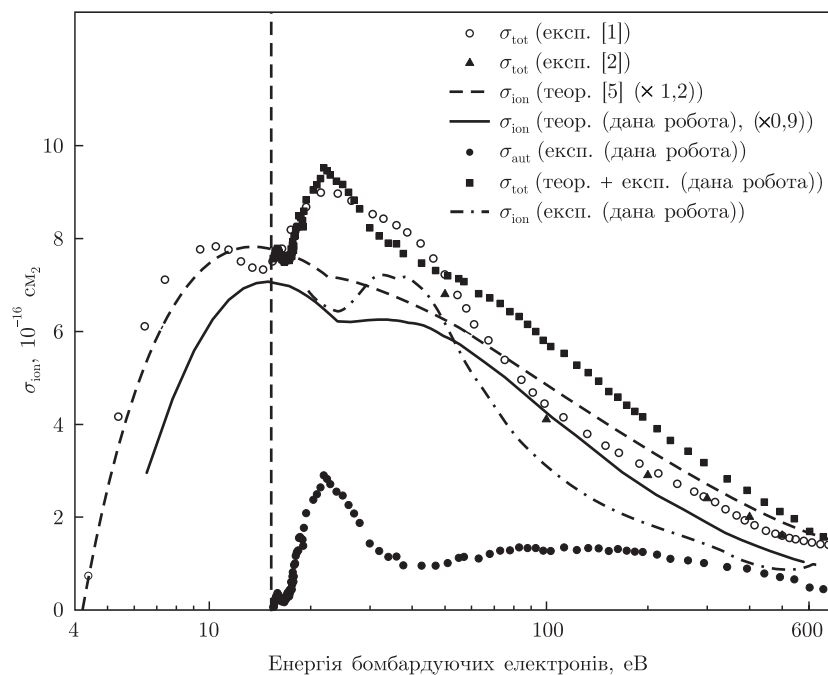


Рис. 3. Порівняння експериментальних та теоретичних даних щодо повного перерізу однократної іонізації  $\sigma_{tot}$ , перерізу автоіонізації  $\sigma_{aut}$  та перерізу прямої іонізації  $5s+4p^6$  оболонок  $\sigma_{ion}$  атомів рубідію (див. текст). Вертикальна штрихова лінія позначає поріг збудження  $4p^6$  оболонки

ти істотно відрізняються, як в порівнянні з експериментальними даними, так і між собою. У зв'язку з цим нами проведено розрахунки перерізу прямої іонізації  $5s+4p^6$  оболонок  $\sigma_{ion}$  атомів рубідію з використанням сучасного програмного пакету FAC (The Flexible Atomic Code) [15], який дозволяє у випадку важких атомів враховувати релятивістські ефекти.

Для порівняння перерізу автоіонізації  $\sigma_{aut}$  та повного перерізу однократної іонізації  $\sigma_{tot}$  [1, 2] перший був доданий до розрахованого нами перерізу прямої іонізації  $5s+4p^6$  оболонок  $\sigma_{ion}$ . Як видно з рис. 3, результуючий переріз  $\sigma_{tot}$  як за формою, так і за абсолютним значенням добре збігається із даними [1] в області енергій зіткнень до 50 еВ. Це, в свою чергу, означає, що  $4p^6$ -автоіонізація є основним непрямим процесом іонізації, внесок якого у повний переріз однократної іонізації становить  $32 \pm 5\%$ .

При енергіях зіткнень вище 50 еВ одержаний нами переріз  $\sigma_{tot}$  лежить значно вище даних [1, 2]. Це свідчить про те, що при високих енергіях первинного електронного пучка в дані теоретичні розрахунки необхідно включити в розгляд й іонізацію більш глибоких оболонок ( $4s^2$  і інші). Аналогічний висновок можна зробити відносно інших теоретичних моделей [4–6], які дають ще більш завищені результати перерізу прямої іонізації  $5s+4p^6$  оболонок  $\sigma_{ion}$  при високих енергіях зіткнень (див., наприклад дані [5] на рис. 3).

У даній роботі ми маємо унікальну можливість вперше визначити абсолютний переріз прямого процесу іонізації  $5s+4p^6$  оболонок  $\sigma_{ion}$  шляхом віднімання від даних [1] одержаного нами експериментального перерізу автоіонізації  $\sigma_{aut}$ . Отримана в результаті енергетична залежність відповідає прямому процесу іонізації  $5s+4p^6$  в діапазоні енергій зіткнень 20,7–600 еВ із максимальним значенням перерізу  $(7,2 \pm 2,2) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ . Як видно з рис. 3, визначений переріз  $\sigma_{ion}$  при енергіях зіткнень більше 50 еВ є значно меншим за розраховані дані і показує при цьому наскільки теорія дає завищені результати.

Одержані в даній роботі результати показали, що прямі дослідження автоіонізаційних спектрів у широкому діапазоні енергій зіткнень дозволили визначити роль різних електронних станів у формуванні автоіонізаційного перерізу атомів рубідію. Зокрема, в області енергій зіткнень до 50 еВ основний внесок в переріз автоіонізації вносить електронний розпад дублетних і кватретних автоіонізаційних станів  $5s^2$ ,  $4d5s$ ,  $5p$  і  $5s5p$ ,  $5d$ ,  $6p$  конфігурацій. При великих енергіях зіткнень поведінка перерізу повністю визначається динамікою збудження дублетних рівнів  $(4p^5 n_1 l_1 n_2 l_2)^2 L$ . Вперше визначений абсолютний переріз прямої іонізації  $5s + 4p^6$  оболонки, а також внесок процесу  $4p^6$ -автоіонізації в повний переріз однократної іонізації атомів рубідію електронним ударом.

1. *Tate J., Smith P.* Ionization potentials and probabilities for the formation of multiply charged ions in the alkali vapors and in krypton and xenon // *Phys. Rev.* – 1934. – **46**. – P. 773–776.
2. *Mcfarland R., Kinney J.* Absolute cross sections of lithium and other alkali metal atoms for ionization by electrons // *Ibid.* – 1965. – **137**. – P. 1058–1061.
3. *Nygaard K.* Electron impact autoionization in heavy alkali metals // *Phys. Rev. A.* – 1975. – **11**. – P. 1475–1478.
4. *Roy B., Rai D.* Electron-impact ionization in alkali metals // *Ibid.* – 1973. – **8**. – P. 849–855.
5. *Kim Y., Migdalek J., Siegel W., Bieron J.* Electron-impact ionization cross section of rubidium // *Ibid.* – 1962. – **57**. – P. 246–254.
6. *Lukomski M., Sutton S., Kedzierski W. et al.* Electron-impact ionization cross sections out of the ground and  $6^2P$  excited states in cesium // *Ibid.* – 2006. – **74**. – 032708, 6 p.
7. *Borovik A., Grum-Grzhimailo A., Bartschat K., Zatsarinny O.* Electron impact excitation of the  $(3p^5 4s^2)^2 P_{3/2,1/2}$  autoionizing states in potassium // *J. Phys. B.* – 2005. – **38**. – P. 1081–1092.
8. *Borovik A., Zatsarinny O., Bartschat K.* Resonance effects in electron and photon impact excitation of the  $p^6$  subvalence subshell in alkali atoms // *Ibid.* – 2009. – **42**. – 044010 (11 p.).
9. *Боровик А.* Сечение автоионизации атомов лития при возбуждении электронным ударом // *Оптика и спектроскопия.* – 2010. – **109**, № 3. – С. 355–360.
10. *Evrjij M., Borovik A. (Jr.), Shimon L. et al.* Resonance excitation of the  $3p^6$ -subshell in potassium: Contribution to the single ionization // *Nucl. Instrum. Methods B.* – 2005. – **233**. – P. 280–283.
11. *Borovik A., Kupliauskiene A.* The  $5p^6$  autoionization cross section of cesium atoms: contribution to single ionization by electron impact // *J. Phys. B.* – 2009. – **42**. – 165202, 5 p.
12. *Borovik A., Roman V., Kupliauskiene A.* The  $4p^6$  autoionization cross section of Rb atoms excited by low-energy electron impact // *Ibid.* – 2012. – **45**. – 045204, 11 p.
13. *Berezhko E., Kabachnik N.* Theoretical study of inner-shell alignment of atoms in electron impact ionization: angular distribution and polarisation of x-rays and Auger electrons // *Ibid.* – 1977. – **10**. – P. 2467–2477.
14. *Borovik A., Ilyashevych V., Zatsarinny O., Bartschat K.* Resonance excitation of the  $(4p^5 5s^2)^2 P_{3/2,1/2}$  autoionizing states in Rb atoms by electron impact // *Abstracts of Contributed Papers. XXVII ICPEAC.* Belfast, Ireland. – 2011. – We009.
15. *Gu. F.* // *The Flexible Atomic Code.* – 2009. – <http://kipac-tree-standford.edu/fac>.

А. А. Боровик, В. И. Роман, А. В. Купляускиене

### Сечение автоионизации атомов рубидия при возбуждении электронным ударом

*Исследованы спектры эжектированных электронов при возбуждении  $4p^6$  оболочки атомов рубидия в диапазоне энергий столкновений от порога возбуждения до 600 эВ. Путем определения суммарной интенсивности линий в спектрах и нормирования на теоретические данные получено абсолютное сечение автоионизации атомов рубидия при возбуждении электронным ударом с максимальным значением  $(2,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  при 22 эВ. Энергетическая зависимость сечения обнаруживает наличие трех максимумов при энергиях столкновений 16, 22 и 113 эВ, которые отражают динамику вклада дублетных и кватрнетных автоионизационных состояний. Проведен сравнительный анализ полученного сечения автоионизации с известными данными по полному сечению однократной ионизации атомов рубидия и впервые определено абсолютное сечение прямой ионизации  $5s+4p^6$  оболочек с максимальным значением  $(7,2 \pm 2,2) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  при энергии 39 эВ. Установлено, что автоионизационный вклад от возбуждения  $4p^6$  оболочки в полное сечение однократной ионизации атомов рубидия достигает максимального значения  $32 \pm 5\%$ .*

A. A. Borovik, V. I. Roman, A. V. Kupliauskiene

### The autoionization cross section of rubidium atoms excited by electron impact

*The ejected-electron spectra arising from the excitation of the  $4p^6$  subshell in rubidium atoms are studied in an electron impact energy range from the lowest excitation threshold up to 600 eV. By determining the total intensities of spectra and by their normalizing to the theoretical data, the absolute autoionization cross section of rubidium atoms is determined with the maximum value of  $(2.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  at 22 eV. The energy dependence of the cross section possesses three maxima at the impact energy values of 16, 22, and 113 eV which reflect the dynamics of the contribution from doublet and quartet autoionizing states. A comparative analysis of the obtained autoionization cross section with the known data on the total single ionization cross section of rubidium atoms by electron impact is performed, and the  $5s + 4p^6$  ionization cross section with the maximum value of  $(7.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  at 39 eV is determined for the first time. The relative contribution from the  $4p^6$  excitation-autoionization to the total single ionization cross sections of rubidium atoms reaches the maximum value of  $32 \pm 5\%$ .*



## Динамический вывод коэффициента диффузии по импульсам кулоновски взаимодействующих заряженных частиц

(Представлено академиком НАН Украины С. В. Пелетминским)

*Получены выражения для коэффициентов диффузии частиц в пространстве импульсов на основе динамики движения частиц. Общие формулы используются для определения среднеквадратичного разброса по импульсам нерелятивистских заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона, на временах, меньших времени хаотизации движения частиц, и больших, когда движение является полностью случайным.*

Как известно, коэффициент диффузии в пространстве импульсов нерелятивистских заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона, следует из интеграла столкновений, в котором малые отклонения импульса находились за бесконечно большое время парного взаимодействия частиц [1]. Кинетическое уравнение с таким интегралом столкновений описывает диффузию частиц в импульсном пространстве на кинетическом этапе эволюции системы, т. е. при временах, больших некоторого характерного времени хаотизации движения заряженных частиц. Ниже изложен метод, позволяющий на основе динамики движения заряженных частиц описать диффузию частиц в пространстве импульсов не только на кинетической стадии, но также на начальном этапе эволюции системы, на временах, меньших времени хаотизации частиц. Указанный подход использован для нахождения коэффициента диффузии в пространстве импульсов нерелятивистских заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона.

Рассмотрим систему, состоящую из  $N$  тождественных частиц, занимающих объем  $V$  и подчиняющихся законам классической динамики. Уравнения движения отдельной (пробной) частицы представим в виде

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = F[\mathbf{r}(t)] = \sum_{s=1}^N \mathbf{F}^{(s)}[\mathbf{r}(t), t; x_s], \quad (1)$$

где  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{r}$  — импульс и координата частицы;  $F(\mathbf{r}, t)$  — микроскопическая сила, действующая на частицу в координате  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ ;  $\mathbf{F}^{(s)}(\mathbf{r}, t; x_s)$  — сила парного взаимодействия двух частиц со стороны одной из них ( $s$ -й),  $x_s(t) \equiv \{\mathbf{r}_s(t), \mathbf{p}_s(t)\}$  — совокупность координат и импульс  $s$ -й частицы. В правой части уравнения (1) суммирование проводится по всем частицам системы.

Определяя отклонение от среднего значения импульса частиц

$$\Delta\mathbf{p} = \mathbf{p} - \langle\mathbf{p}\rangle = \int_{t_0}^t \delta F[\mathbf{r}(t'), t'] dt',$$

уравнение для коэффициента диффузии в пространстве импульсов представим в следующем виде:

$$D_{ij} = \frac{d}{2dt} \langle \Delta p_i \Delta p_j \rangle = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t \langle \delta F_i[\mathbf{r}(t), t] \cdot \delta F_j[\mathbf{r}(t'), t'] + \delta F_j[\mathbf{r}(t), t] \cdot \delta F_i[\mathbf{r}(t'), t'] \rangle dt', \quad (2)$$

где  $\delta \mathbf{F} = F - \langle \mathbf{F} \rangle$ , угловые скобки означают усреднение по ансамблю.

Для вычисления пространственно-временной корреляционной функции флуктуаций силы введем функцию распределения динамических состояний рассматриваемой системы  $D_N(x_1(t_0), \dots, x_N(t_0); t_0)$  в  $6N$ -мерном фазовом пространстве координат и импульсов частиц в начальный момент времени  $t_0$  [2], нормированную на единицу:

$$\int_{\Omega_x} D_N(x_1(t_0), \dots, x_N(t_0); t_0) dx_1(t_0) \cdots dx_N(t_0) = 1. \quad (3)$$

Областью интегрирования в правой части этого уравнения являются все возможные значения координат и импульсов в начальный момент времени  $t_0$ .

С помощью функции  $D_N$  среднее значение силы и произведения микроскопических сил в разных точках фазового пространства в разные моменты времени можно представить в виде

$$\langle F(x, t) \rangle = \int_{\Omega_x} \left\{ \sum_{s=1}^N \mathbf{F}^{(s)}[x, t; x_s(t, x_{0s})] \right\} D_N(x_{01}, \dots, x_{0N}; t_0) dx_{01} \cdots dx_{0N}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \langle F_i(x, t) F_j(x', t') \rangle &= \int_{\Omega_x} \left\{ \sum_{p=1}^N \sum_{s=1}^N F_i^{(p)}[x, t; x_p(t, x_{0p})] F_j^{(s)}[x', t'; x_s(t', x_{0s})] \right\} \times \\ &\times D_N(x_{01}, \dots, x_{0N}; t_0) dx_{01} \cdots dx_{0N}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $x_{0i} = x_i(t_0)$ .

С учетом симметричности функции  $D_N$  относительно перестановки координат частиц в фазовом пространстве выражения (4) и (5) принимают вид:

$$\langle F(x, t) \rangle = \int \mathbf{F}^{(1)}[x, t; x_1(t, x_{01})] f_1(x_{01}, t_0) dx_{01}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \langle F_i(x, t) F_j(x', t') \rangle &= \int F_i^{(1)}[x, t; x_1(t, x_{01})] F_j^{(1)}[x', t'; x_1(t', x_{01})] f_1(x_{01}, t_0) dx_{01} + \\ &+ \left( 1 - \frac{1}{N} \right) \int F_i^{(1)}[x, t; x_1(t, x_{01})] F_j^{(2)}[x', t'; x_2(t', x_{02})] f_2(x_{01}, x_{02}, t_0) dx_{01} dx_{02}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $f_1(x, t)$  и  $f_2(x, x', t)$  — одночастичная и двухчастичная функции распределения, определяемые соотношениями

$$f_1(x, t_0) = N \int D_N(x, x_{02}, \dots, x_{0N}; t_0) dx_{02} \cdots dx_{0N},$$

$$f_2(x, x', t_0) = N^2 \int D_N(x, x', x_{03}, \dots, x_{0N}; t_0) dx_{03} \cdots dx_{0N}.$$

Воспользовавшись условием ослабления корреляций при  $t_0 \rightarrow -\infty$ , двухчастичную функцию распределения представим в виде  $f_2(x_0, x'_0, t_0) = f_1(x_0, t_0)f_1(x'_0, t_0)$ . Учитывая определение (6) и опуская индекс 1 у координаты  $x_{01}$ , запишем уравнение (7) в виде

$$\begin{aligned} \langle F_i(x, t) F_j(x', t') \rangle &= \int F_i^{(1)}[x, t; x_1(t, x_0)] F_j^{(1)}[x', t'; x_1(t', x_0)] f_1(x_0; t_0) dx_0 + \\ &+ \left(1 - \frac{1}{N}\right) \langle F_i^{(1)}(x, t) \rangle \langle F_j^{(1)}(x', t') \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Используя далее тождество  $\langle \delta F_i(\mathbf{r}, t) \delta F_j(\mathbf{r}', t') \rangle \equiv \langle F_i(\mathbf{r}, t) F_j(\mathbf{r}', t') \rangle - \langle F_i(\mathbf{r}, t) \rangle \langle F_j(\mathbf{r}', t') \rangle$  и пренебрегая в правой части выражения (8) членом  $1/N$ , получим

$$\langle \delta F_i(\mathbf{r}, t) \delta F_j(\mathbf{r}', t') \rangle = \int F_i^{(1)}[x, t; x_1(t, x_0)] F_j^{(1)}[x', t'; x_1(t', x_0)] f_1(x_0; t_0) dx_0. \quad (9)$$

Используя формулу (9), уравнение (2) можно теперь представить в виде

$$D_{ij} = \frac{d}{2dt} \langle \Delta p_i \Delta p_j \rangle = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t [K_{ij}(t, t') + K_{ji}(t, t')] dt', \quad (10)$$

где  $K_{ij} = \int F_i^{(1)}[x, t; x_1(t, x_0)] F_j^{(1)}[x', t'; x_1(t', x_0)] f_1(x_0; t_0) dx_0$ .

Это соотношение дает общую связь между коэффициентом диффузии заряженных частиц в пространстве импульсов и произведением сил парного взаимодействия частиц, усредненным по распределению частиц в 6-мерном фазовом пространстве координат и импульсов в начальный момент времени.

Найдем с помощью формулы (10) коэффициент диффузии по импульсам идентичных заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона. Выражение для силы, действующей на заряженную частицу, находящуюся в координате  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$  со стороны частицы, движущейся по траектории  $\mathbf{r}_1(t, x_0)$ , представим в виде

$$\mathbf{F}^{(1)}(\mathbf{r}, t; x_0) = -q \text{grad } \varphi(\mathbf{r}, t; x_0) = -q^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{1}{R(\mathbf{r}, t; x_0)},$$

где  $\mathbf{R}(\mathbf{r}, t; x_0) = \mathbf{r} - \mathbf{r}_1(t, x_0)$ ,  $x_0 = (\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0)$ ,  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{r}_0$  и  $\mathbf{v}_0$  — координата и скорость заряда в начальный момент времени;  $q$ ,  $m$  — заряд и масса частицы;  $\varphi(\mathbf{r}, t; x_0)$  — потенциал поля в координате  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ .

Выражение для корреляционной функции, входящей в уравнение (10), тогда примет вид

$$K_{ij} = q^4 \int d\mathbf{p}_0 \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x'_j} \int_V \frac{f_1(x_0) d\mathbf{r}_0}{R(\mathbf{r}, t; x_0) R(\mathbf{r}', t'; x_0)}, \quad (11)$$

где  $x_i, x'_j$  — декартовы компоненты вектора  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  соответственно, интеграл по  $\mathbf{r}_0$  берется по объему, занимаемому частицами.

Будем предполагать, что рассматриваемая система является однородной в пространстве, т. е. одночастичная функция распределения не зависит от  $\mathbf{r}_0$ . Рассматривая промежуток

времени, за которые движение зарядов существенно не изменяется, уравнение траектории отдельной частицы представим в виде  $\mathbf{r}_1(t, x_0) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}_0(t - t_0)$ . В уравнении (11) в интеграле по объему, вводя вместо  $\mathbf{r}_0$  новые переменные  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0 - \mathbf{v}(t - t_0)$ , придем к интегралам вида

$$K_{ij} = q^4 \int J_{ij}(\xi) f_1(\mathbf{p}_0) d\mathbf{p}_0, \quad (12)$$

$$J_{ij} = -\frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \int_V \frac{d\mathbf{R}}{R|\mathbf{R} - \xi|}, \quad (13)$$

где  $\xi = \mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{v}_0(t - t')$ , а также учитываем, что  $\partial/\partial x_i = \partial/\partial \xi_i$ ,  $\partial/\partial x'_j = -\partial/\partial \xi_j$ .

Для интегрирования по объему в уравнении (13) введем сферическую систему координат  $R, \vartheta, \varphi$ , с центром в  $\mathbf{R} = 0$  и с полярной осью, параллельной  $\xi$ . Будем предполагать, что границы области, занимаемой зарядами, уходят на бесконечность  $R_m \rightarrow \infty$ , когда число частиц  $N \rightarrow \infty$ , а плотность частиц  $n = N/V$  остается постоянной. Используя тот факт, что значение интеграла по объему в правой части уравнения (13) достаточно найти с точностью до константы, не зависящей от  $\xi$ , получим:

$$J_{ij} = -2\pi \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \int_0^{R_m} R dR \int_0^\pi \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{\sqrt{R^2 - 2R\xi \cos \vartheta + \xi^2}} = 2\pi \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \xi. \quad (14)$$

Для нахождения зависимости правой части уравнения (10) от скорости частиц заменим  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  в уравнении (14) координатами пробного заряда в моменты времени  $t$  и  $t'$ , соответственно:  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1(t, x_{0p}) = \mathbf{r}_{0p} + \mathbf{v}(t - t_0)$ ,  $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_1(t', x_{0p})$ , где  $\mathbf{r}_{0p}$ ,  $\mathbf{v}$  — координата и скорость пробного заряда в начальный момент времени. В результате такой замены выражение (14) примет вид

$$J_{ij} = \frac{2\pi}{|t - t'|} \frac{\partial^2}{\partial v_i \partial v_j} |\mathbf{v} - \mathbf{v}_0|, \quad (15)$$

где мы учли, что  $\xi = (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)(t - t')$  и  $\partial/\partial \xi_i = \partial/(t - t')\partial v_i$ .

Подставляя теперь выражение (12) в (10), с учетом (15) получим

$$D_{ij} = 2\pi q^4 \int d\mathbf{p}_0 f_1(\mathbf{p}_0) \frac{u^2 \delta_{ij} - u_i u_j}{u^3} \int_0^\tau \frac{d\tau'}{\tau'}, \quad (16)$$

где  $\mathbf{u} = \mathbf{v} - \mathbf{v}_0$ ;  $\tau = t - t_0$ ;  $\tau' = t - t'$ ;  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера.

В уравнении (16) интеграл по  $\tau'$  расходится на нижнем пределе. Причина этого заключается в том, что при  $t = t'$  координата пробной частицы будет равна координате одной из частиц, в поле которых она находится. При этом один из сомножителей в знаменателе подынтегрального выражения (13) обращается в ноль. Для устранения этой расходимости представим потенциал поля в координате  $\mathbf{r}'$ , создаваемого точечным зарядом, движущимся по траектории  $\mathbf{r}_1(t', x_{0p})$ , в виде:

$$\varphi(\mathbf{r}', t'; x_0) = \frac{q}{\sqrt{R^2(\mathbf{r}', t'; x_0) + r_{\min}^2}},$$

где  $r_{\min}$  — минимальное расстояние, на которое могут сближаться две частицы.

Выражение для  $J_{ij}$ , входящее в уравнение (12), тогда примет вид:

$$J_{ij} = -\frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \int_V \frac{d\mathbf{R}}{R \sqrt{(\mathbf{R} - \xi)^2 + r_{\min}^2}}.$$

Интегрируя по объему в правой части этого уравнения так, как это делается в уравнении (14), найдем

$$J_{ij} = 2\pi \left( \delta_{ij} - 3 \frac{u_i u_j}{u^2} \right) \left( \frac{\sqrt{\xi^2 + r_{\min}^2}}{\xi^2} - \frac{r_{\min}^2}{\xi^3} \ln \frac{\xi + \sqrt{\xi^2 + r_{\min}^2}}{r_{\min}} \right) + \frac{4\pi u_i u_j}{u^2 \sqrt{\xi^2 + r_{\min}^2}}, \quad (17)$$

где  $\xi = u(t - t')$ .

Подставляя теперь выражения (12) и (17) в уравнение (10) и проинтегрировав по  $t'$ , находим:

$$\frac{d}{dt} \langle \Delta p_i \Delta p_j \rangle = 4\pi q^4 \int d\mathbf{p}_0 f_1(\mathbf{p}_0) \left[ \left( \delta_{ij} - 3 \frac{u_i u_j}{u^2} \right) \frac{A(\zeta)}{u} + 2 \frac{u_i u_j}{u^3} \ln \left( \zeta + \sqrt{\zeta^2 + 1} \right) \right], \quad (18)$$

где  $\zeta = u\tau/r_{\min}$ ,  $A(x) = (1 + 1/2x^2) \ln(x + \sqrt{x^2 + 1}) - \sqrt{x^2 + 1}/2x$ .

Рассмотрим два предельных случая — разброс по импульсам на начальном этапе эволюции системы, когда время  $\tau$  мало по сравнению с некоторым характерным временем хаотизации движения частиц  $\tau_0$ , и диффузию частиц в импульсном пространстве на временах, больших  $\tau_0$ . Здесь  $\tau_0 = r_{\min}/\bar{u}$ , где  $\bar{u}$  — средняя скорость частиц.

При  $\tau \ll \tau_0$ , удерживая в правой части уравнения (18) линейные поправки по  $\zeta$ , получим:

$$\frac{d}{dt} \langle \Delta p_i \Delta p_j \rangle = \frac{8\pi q^4 \tau}{3r_{\min}} \int d\mathbf{p}_0 f_1(\mathbf{p}_0) \delta_{ij} = \frac{8\pi q^4}{3r_{\min}} n \tau \delta_{ij}. \quad (19)$$

Видно, что разброс по импульсам в этом случае является симметричным, а средний квадрат отклонения импульса увеличивается пропорционально квадрату времени

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{4\pi q^4}{r_{\min}} n \tau^2. \quad (20)$$

Описываемый формулами (19) и (20) процесс увеличения разброса по импульсам соответствует предброуновскому движению заряженных частиц.

В противоположном предельном случае при  $\tau \gg \tau_0$ , представляя подынтегральное выражение в уравнении (18) в виде асимптотического разложения по  $\zeta$ , находим:

$$D_{ij} = 2\pi q^4 \int d\mathbf{p}_0 f_1(\mathbf{p}_0) \left[ \left( \delta_{ij} - 3 \frac{u_i u_j}{u^2} \right) \frac{1}{u} \left( \Lambda - \frac{1}{2} \right) + 2 \frac{u_i u_j}{u^3} \Lambda \right],$$

где  $\Lambda = \ln(2u\tau/r_{\min})$ .

При  $\Lambda \gg 1$  из этой формулы легко получить коэффициент диффузии

$$D_{ij} = 2\pi q^4 \int d\mathbf{p}_0 f_1(\mathbf{p}_0) \Lambda \frac{u^2 \delta_{ij} - u_i u_j}{u^3},$$

совпадающий с коэффициентом диффузии в импульсном пространстве для случая кулоновского взаимодействия нерелятивистских заряженных частиц [1]. Если за время  $\tau$  протекания рассматриваемого процесса диффузии в результате теплового разлета заряженные частицы достигают границы  $R_m$  области, которую они занимают, то при  $u\tau > R_m$  в выражении для  $\Lambda$  величину  $u\tau$  следует заменить на  $R_m$ . Заметим, что в классическом случае минимальное расстояние между частицами определяется как  $r_{\min} = q^2/m\bar{u}^2$ .

*Автор благодарен С. В. Пелетминскому за полезные обсуждения результатов работы.*

1. Ландау Л. Д. Кинетическое уравнение в случае кулоновского взаимодействия // Журн. эксперим. и теорет. физики. – 1937. – 7, № 2. – С. 203–209.
2. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. – Москва: Гостехиздат, 1946. – 119 с.

ННЦ “Харьковский физико-технический институт”

Поступило в редакцию 23.07.2012

**В. В. Огнівенко**

### **Динамічне виведення коефіцієнта дифузії за імпульсами кулонівськи взаємодіючих заряджених частинок**

*Одержано вирази для коефіцієнтів дифузії частинок у просторі імпульсів на основі динаміки руху частинок. Загальні формули використовуються для визначення середньоквадратичного розкиду за імпульсами нерелятивістських заряджених частинок, взаємодіючих за законом Кулона, на часах, менших за час хаотизації руху частинок, та більших, коли рух є повністю випадковим.*

**V. V. Ognivenko**

### **Dynamical derivation of the diffusion coefficient by momenta of Coulomb-interacting charged particles**

*Expressions for the diffusion coefficients in the momentum space for particles are derived on the basis of the motion dynamics of particles. The general formulas are used to obtain estimations of the mean square momentum spread of nonrelativistic charged particles interacting by the Coulomb law for the time less than the motion chaotization time of particles and for the greater one when the motion is completely random.*



УДК 536:24

А. А. Редько

**Термодинамическая эффективность процессов  
преобразования низкопотенциальной теплоты  
в энергетических установках с органическим  
теплоносителем**

*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. Л. Шубенко)*

*Исследуются процессы преобразования низкопотенциальной теплоты в электроэнергию в паросиловых установках. Приведены численные результаты и анализ цикла Ренкина с разными органическими веществами. Показано влияние характеристик рабочих веществ, структуры тепловой схемы энергетических установок, эффективности процессов преобразования в зависимости от температурного (энтальпийного) потенциала теплоты.*

Одним из направлений использования теплоты уходящих газов топливоиспользующих технологических агрегатов является генерация электроэнергии и последующее применение ее в технологическом производстве (привод насосов, вентиляторов, компрессоров и т. д.). Однако эта проблема изучена недостаточно из-за сложности термодинамических процессов преобразования теплоты потока продуктов сгорания, температурный (энтальпийный) потенциал которых изменяется от 120 до 350 °С.

**Формулирование проблемы.** Рассмотрим процессы преобразования теплоты топливоиспользующего источника (промышленные печи металлургического производства, компрессорные станции магистральных газопроводов, стекловаренные печи, котельные установки и др.) с температурой удаляемых газов 120–350 °С. Объемы вторичных энергоресурсов, которые могут быть использованы и преобразованы, составляют десятки МВт тепловой энергии. Однако для всего температурного диапазона удаляемых продуктов сгорания отсутствует универсальная тепловая схема энергетической паросиловой установки и не могут быть в настоящее время определены (рекомендованы) эффективные рабочие теплоносители.

В известных работах [1–3] исследовались различные рабочие вещества (вода и водоаммиачные смеси, диоксид углерода, фреоны). В [3–6] приводятся результаты исследований

---

© А. А. Редько, 2013

процессов преобразования теплоты в энергетических установках с органическими веществами. Появление искусственно синтезированных озонобезопасных хладонов, не содержащих хлор и бром, открывает определенные перспективы. Перспективным также является замена цикла Ренкина на треугольный цикл [7], обеспечивающий минимальный перепад температур между теплоносителями. Исследования [2, 5, 6] указывают на перспективность использования смесей органических веществ и, особенно, при сверхкритических параметрах. При этом эффективными являются двухступенчатые и каскадные циклы энергетических установок, трансформирующих теплоту как в теплонасосных агрегатах, так и в паросиловых установках.

Целью данной работы является численное исследование процессов преобразования низкопотенциальной теплоты в широком температурном диапазоне (120–350 °С) источников теплоты — потоков удаляемых продуктов сгорания топливоиспользующих установок и агрегатов.

**Основные результаты и их анализ.** Ниже приводятся результаты исследований докритических (цикл Ренкина) и сверхкритических (треугольный цикл) циклов энергетических установок как одноступенчатых, так и каскадных. В качестве рабочих теплоносителей изучались рабочие вещества R600, R600a, R601a, R602, R13в, R134a, R142в, R143a, R404a, R407a, R410a, R503в, R600a/R161, R600a/R141; R600a/R601, NH<sub>3</sub>/R170 и другие органические вещества и их смеси.

Термодинамическая эффективность циклов определяется термическим КПД циклов или коэффициентом термомеханического преобразования (COP — coefficient of Performance), а также эксэргетическим КПД (коэффициентом утилизации). Термический КПД (или COP) определяется согласно выражению:

$$\eta_t = \frac{W_{\text{пол}}}{Q_{2-3}} = \frac{l_{3,4} - l_{1,2}}{Q_{2-3}}, \quad (1)$$

где  $W_{\text{пол}}$  — полезная работа цикла;  $l_{1,2}$ ,  $l_{3,4}$  — соответственно работа адиабатического сжатия и расширения в насосе и турбине в обратимом процессе;  $Q_{2-3}$  — количество теплоты, подведенное в испарителе в изобарном процессе:  $Q_{2-3} = m(i_3 - i_2)$ .

Работа повышения давления, выполняемая насосом, равняется:

$$l_{1,2} = m(i_2 - i_1) = \frac{m(i_{2S} - i_1)}{\eta_n}, \quad (2)$$

где  $m$  — расход рабочего вещества; состояния 2 и 2S соответствуют реальному процессу и изоэнтропному;  $\eta_n$  — действительный КПД насоса.

Работа расширения пара в турбине определяется согласно выражению:

$$l_{3,4} = m(i_3 - i_4) = \eta_T m(i_3 - i_{4S}), \quad (3)$$

где  $\eta_T$  — действительный КПД турбины; состояния 4 и 4S соответствуют реальному и изоэнтропному процессам.

Эксэргетический КПД, или коэффициент утилизации, определяется как отношение действительной полезной мощности установки к максимальной теоретической мощности, которую можно получить от охлаждения продуктов сгорания:

$$\eta_e = \frac{W_{\text{пол}}}{m_{\text{пр. сг}}[(i - i_0) - T_0(S - S_0)]}, \quad (4)$$



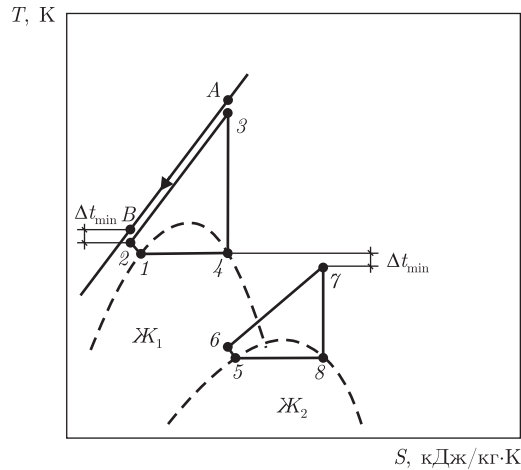


Рис. 1. Термодинамические циклы в каскадной энергетической установке с двумя жидкостями ( $AB$  — процесс охлаждения потока продуктов сгорания;  $1-4$  — сверхкритический цикл (верхний каскад) первой жидкости;  $5-8$  — сверхкритический цикл (нижний каскад) второй жидкости)

где  $m_{пр.сг}$  — расход продуктов сгорания теплогенератора;  $i, i_0, S, S_0$  — соответственно энтальпия и энтропия продуктов сгорания при температуре на входе в установку и при температуре окружающей среды;  $T_0$  — температура окружающей среды.

Термический КПД цикла (или COP) изменяется в узком диапазоне 0,13–0,16, что недостаточно характеризует эффективность циклов и поэтому более показательным критерием выбора рабочего вещества является работа, получаемая при расширении пара в турбине.

Расчеты выполнялись при следующих допущениях: перепад температур между продуктами сгорания и рабочими веществом  $\Delta t_{min} = 3; 5$  °С (рис. 1); КПД турбины — 0,7–0,8; КПД насоса 0,75–0,80; процесс расширения пара в турбине завершается в однофазной области; конденсация пара после турбины происходит в воздушном конденсаторе; температура атмосферного воздуха 15 °С (288,15 К).

В результате исследования и оптимизации циклов со многими рабочими веществами как в докритическом, так и в сверхкритическом цикле в одноступенчатой энергетической установке было установлено, что максимальная выработка электроэнергии обеспечивается в сверхкритическом цикле. Циклы каскадной энергетической установки приведены на рис. 1. Результаты показывают, что для котла КВ-ГМ-50 при расходе продуктов сгорания 27 кг/с, температуре пара рабочего вещества в утилизационной энергетической установке (200–250 °С) и использовании в качестве теплоносителей смесей углеводородов (R600a-iC<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, R161, R141в и др.) вырабатываемая полезная мощность в докритическом цикле (давление рабочего вещества 2500 кПа) составляет 581,72 кВт, в околокритическом цикле (давление 3700 кПа) — вырабатываемая мощность 723,62 кВт, в сверхкритическом цикле (давление 6000 кПа) — вырабатываемая мощность 1789,34 кВт. Однако температурный потенциал рабочего вещества в одноступенчатых установках используется недостаточно эффективно, так после расширения в турбине температура пара ( $t_{п}$  перед турбиной — 200 °С) остается высокой 90–110 °С и выше, а при  $t_{п} = 350$  °С после расширения равна 200–250 °С. Использование каскадной тепловой схемы позволяет обеспечить более глубокое снижение температуры рабочего вещества [6].

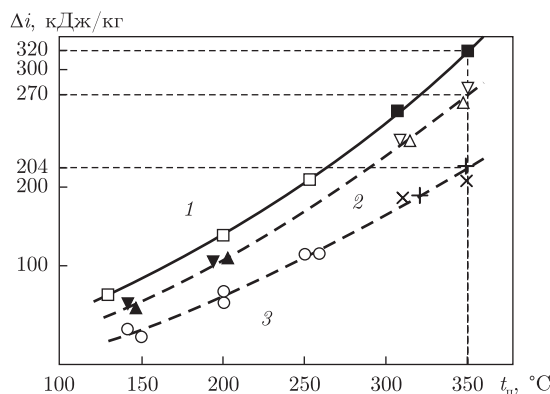


Рис. 2. Значение изменения удельной энтальпии пара в турбине в зависимости от температуры пара перед турбиной в каскадных энергетических установках с различными теплоносителями: 1 – трехступенчатая установка (■ – R601a,  $i\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{R161}, \text{R134a}$ ; □ – R143a, R410a, R134a); 2 – двухступенчатая (▼ – изобутан + изопентан; ▲ – R142b;  $i\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{R141b}$ , н-пентан; ▽ – R601a +  $i\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{R161}$ ; △ – R602 +  $i\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{R161}$ ); 3 – одноступенчатая (⊗ –  $i\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{R161}$ ; ⊕ –  $i\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{R141b}$ ; + – R602-; × – R601a)

Результаты численных исследований показывают также (табл. 1), что в каскадной энергетической установке возможна генерация электрической мощности на 17–25% выше, чем в одноступенчатой энергетической установке. При этом обеспечивается увеличение коэффициента использования теплоты уходящих газов до 0,90–0,92, значение коэффициента термомеханического преобразования (COP) составляет 0,17–0,24. В каскадных энергетических установках существенно снижаются затраты мощности на повышение давления рабочего вещества в насосах.

Анализируя результаты, представленные на рис. 2, видим, что при температуре уходящих газов топливоиспользующего промышленного агрегата 350 °C удельный перепад энтальпии пара составляет около 270 кДж/кг для двухступенчатых установок и около 320 кДж/кг – для трехступенчатых установок. В [4] приведены данные о значении перепада энтальпии в одноступенчатой н-пентановой турбине около 200 кДж/кг. Эффективность рабочего вещества оценивалась также по значению полной эксергии потока перед турбиной. Эксергия потоков рабочих веществ – смесей R600a/R161, R600a/R141b, R600a/н-ге-

Таблица 1. Значение параметров каскадных энергетических установок

Рабочее вещество	$t_{3,7}, ^\circ\text{C}$	$t_{4,8}, ^\circ\text{C}$	$P_{3,7}, \text{кПа}$	$P_{4,8}, \text{кПа}$	$m, \text{кг/с}$	$\Delta i, \text{кДж/кг}$	$W, \text{кВт/(кг/с)}$	COP/ $\eta_e$
R601a	347	255,6	6000	92	0,53	190	98,4	—
			Верхний каскад установки					
$i\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{R161}$	252,6	194,6	6000	1200	0,36	79	28,9	0,20/0,95
			Нижний каскад установки					
R602	347	237	6000	20	0,53	200	109,2	—
			Верхний каскад установки					
$i\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{R161}$	234	174	6000	1200	0,35	75	26,4	0,22/0,95
			Нижний каскад установки					

Примечание.  $t_{3,7}$  – температура пара перед турбиной каскадов;  $t_{4,8}$  – температура пара после турбины;  $P_{3,7}, P_{4,8}$  – давление пара соответственно до и после турбин каскадов;  $m$  – расход рабочего теплоносителя;  $\Delta i$  – изменение удельной энтальпии пара;  $W$  – удельная вырабатываемая мощность; COP,  $\eta_e$  – соответственно коэффициенты преобразования и утилизации.

ксан в сверхкритических циклах при температуре, например, 197 °С составляет 137,1–106 кДж/кг, что для котла КВ-ГМ-50 при  $m = 27$  кг/с обеспечивает выработку электрической мощности 1619,7–1789,3 кВт, в 1,5–2,0 раза выше, чем в турбине с водяным паром.

Таким образом, в результате численного исследования процессов преобразования низкопотенциальной теплоты в электроэнергию показана возможность повышения термодинамической эффективности процессов в каскадных энергетических установках с несколькими органическими теплоносителями, критическая температура которых понижается в каждом каскаде.

1. *DiPirro R.* Geothermal power plants: principles, applications and case studies. – Oxford: OX5IGB, 2005. – 450 p.
2. *Алхасов А. Б.* Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологи. – Москва: Физматлит, 2008. – 376 с.
3. *Редько А. А.* Методы повышения эффективности систем геотермального теплоснабжения. – Макеевка: ДонНАСА, 2010. – 302 с.
4. *Пятничко В. А.* Утилизация низкопотенциального тепла в энергетических установках с органическими теплоносителями // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 5. – С. 10–14.
5. *Артемченко С. В., Никитин Д. Н.* Выбор рабочих тел для низкотемпературных циклов Ренкина на органических веществах. II. Фторированные эфиры // Холодильна техніка і технологія. – 2010. – № 1(123). – С. 6–10.
6. *Редько А. А.* Рациональные термодинамические параметры циклов многоступенчатой геотермальной станции // Пробл. машиностроения. – 2010. – 13, № 4. – С. 76–82.
7. *Зысин В. А.* Комбинированные парогазовые установки и циклы. – Москва: Госэнергоиздат, 1962. – 185 с.

Харьковский национальный университет  
строительства и архитектуры

Поступило в редакцию 17.09.2012

**А. О. Редько**

### **Термодинамічна ефективність процесів перетворення низькопотенційної теплоти в енергетичних установках з органічним теплоносієм**

*Досліджуються процеси перетворення низькопотенційної теплоти в електроенергію в паросилових установках. Наведено числові результати та аналіз циклів Ренкіна з різними органічними речовинами. Показано вплив характеристик робочих речовин, структури теплової схеми енергетичних установок, ефективності процесів перетворення залежно від температурного (ентальпійного) потенціалу теплоти.*

**A. A. Redko**

### **Thermodynamic efficiency of conversion processes of low-grade heat in power plants with organic coolant**

*We study the processes of transformation of low-temperature heat into electricity at steam power plants. Numerical results and the analysis of the Rankine cycle with various organic substances are presented. The role of the characteristics of a working substance, structure of thermal circuits of power plants, and the dependence heat capacity of the efficiency of conversion processes on the temperature (enthalpy) heat capacity are presented.*



УДК 621.791.725:621.791.755.5

Академик НАН України **И. В. Кривцун, А. И. Бушма, В. Ю. Хаскин**

### **Лазерно-плазменная сварка нержавеющей сталей и алюминиевых сплавов**

*Изучены технологические особенности и возможности гибридного лазерно-плазменного способа сварки тонколистовых алюминиевых сплавов и нержавеющей сталей без применения присадочного материала, а также проведено его сравнение с плазменной и лазерной сваркой. Исследованы основные свойства сварных соединений, выполненных гибридным способом, выявлены их механические характеристики и основные структурные особенности. Показана перспективность практического применения лазерно-плазменной сварки тонколистовых алюминиевых сплавов и нержавеющей сталей.*

В современной промышленности алюминиевые сплавы нашли достаточно широкое применение. Примерами могут служить производство судов малого водоизмещения, самолетостроение и ракетная техника, изготовление облегченных вагонов для скоростной железной дороги, а также облегченных корпусов некоторых автомобилей [1]. Во всех перечисленных случаях используются различные по своему составу и механическим свойствам алюминиевые сплавы, а конструктивные решения зачастую связаны со сваркой, что стимулирует научные исследования в этой области.

Также существует ряд задач, решение которых связано с необходимостью сварки тонкостенных изделий из нержавеющей сталей: изготовление сильфонных компенсаторов для атомной энергетики, химической и пищевой промышленности, изготовление такого оборудования, как емкости холодильных установок для хранения молочной продукции и прочее. При этом ставятся задачи сварки пищевых и технических нержавеющей сталей толщиной до 3–4 мм встык, внахлест, иногда прорезными швами. Здесь, как правило, применяют контактную [2] или аргонодуговую сварку [3], реже — плазменную [4].

Отметим, что при сварке алюминиевых сплавов и нержавеющей сталей существует большое количество проблем, связанных с получением тонколистовых конструкций. Поэтому актуальной является разработка универсального способа сварки, пригодного для монтажа таких конструкций из столь разных по своим свойствам материалов. В последнее время для решения таких задач все более широко применяют лазерные технологии [5, 6]. Несмотря на признанную перспективность лазерной сварки, существуют определенные причины, тормозящие ее применение.

---

© И. В. Кривцун, А. И. Бушма, В. Ю. Хаскин, 2013

Одной из таких причин является невысокий коэффициент поглощения лазерного излучения металлами [7]. Особенно явно это прослеживается у алюминиевых сплавов, которые сочетают высокий коэффициент отражения излучения со значительной теплопроводностью. Решить эту проблему можно путем повышения мощности излучения, что приводит к увеличению стоимости лазерного оборудования и, как следствие, росту стоимости погонного метра сварного шва, а также путем применения комбинированных или гибридных лазерно-дуговых технологий [8].

Другой важной проблемой, возникающей при лазерной сварке, является предварительная подготовка свариваемых кромок. Если при сварке нержавеющей сталей достаточным является их обезжиривание, то при сварке алюминиевых сплавов необходима их очистка от оксидной пленки. Обычно эту операцию выполняют механическим способом (например, шабрением) или химическим травлением в водно-щелочном растворе. С применением более экономичных дуговых способов сварки подготовка кромок под сварку значительно упрощается за счет процесса катодной очистки алюминиевых поверхностей от оксидной пленки путем использования разнополярных импульсов [9]. Если объединить лазерную сварку с одним из дуговых способов сварки, проблему предварительной подготовки кромок можно решить достаточно просто.

Однако из-за достаточно высокой стоимости лазерного оборудования этот способ на сегодняшний день не получил широкого распространения. Одним из путей снижения стоимости лазерного оборудования является снижение его выходной мощности за счет частичной ее замены плазменно-дуговой составляющей в сварочном процессе [10].

Таким образом, одним из универсальных способов решения многих проблем лазерной сварки является применение гибридной лазерно-дуговой или лазерно-плазменной сварки. Такой подход дает возможность объединить отдельные преимущества лазерной и плазменной сварки с одновременным устранением их недостатков.

Поэтому целью данной работы является определение возможностей и целесообразности технологического применения гибридного лазерно-плазменного способа сварки для получения неразъемных соединений из тонколистовых алюминиевых сплавов и нержавеющей сталей путем его сравнения с лазерным и плазменным способами.

В ходе проведения технологических исследований применяли диодный лазер с длиной волн излучения  $\lambda = 0,808/0,940$  мкм (диаметр фокального пятна 1,2 мм) и  $\text{CO}_2$ -лазер с длиной волны  $\lambda = 10,6$  мкм (диаметр фокального пятна 0,4 мм). Для объединения сфокусированного лазерного излучения и плазменной дуги был разработан интегрированный плазмотрон прямого действия [11]. В нем лазерный пучок и сжатая дуга выводились совместно через общее сопло  $\text{Ø}2,0 \dots 2,5$  мм. При сварке расстояние от среза сопла до свариваемого образца составляло порядка 2 мм. Фокальная плоскость лазерного излучения располагалась на глубине 0–0,5 мм относительно поверхности образца. Электрическая дуга интегрированного плазмотрона могла работать как на постоянном токе прямой полярности, так и на переменном токе в режиме разнополярных импульсов. Длительность импульсов варьировалась в диапазоне 0,1–99,0 мс, а сила тока — до 110 А на прямой и до 60 А на обратной полярности.

При сварке образцов из сплавов АМц, АМг-3, АМг-5 м, АМг-6 (толщиной  $\delta = 0,5 \div 3,0$  мм) диапазон регулирования лазерной мощности составлял 0,8–2,0 кВт, а сварочного тока — 50–110 А при напряжении порядка 20 В. Частота импульсов сварочного тока достигала 1000 Гц. В ряде случаев использовалась присадочная проволока Св-АМг6 ( $\text{Ø}1,2$  мм). Плоские образцы сваривались встык и внахлест в защитной среде аргона со скоростью

16,6–91,6 мм/с. Сварка производилась тремя способами: лазерная, плазменная и гибридная лазерно-плазменная.

При выполнении проплавов и сварки встык образцов из нержавеющей стали X18H10T (аустенитного класса) и 08X17T (ферритного класса) толщиной  $\delta = 1,0 \div 3,5$  мм диапазон регулирования лазерной мощности составлял 0,7–2,0 кВт, а сварочного тока — 50–110 А при напряжении 18 В. Сварка велась без использования присадочных материалов. В качестве плазмообразующего и защитного газов применялся аргон. Скорость сварки изменялась в пределах 4–30 мм/с. Для сравнения трех способов сварки результаты экспериментов сведены в табл. 1.

Обработка результатов экспериментов показала наличие так называемого гибридного эффекта. Этот эффект заключается в неаддитивном увеличении объема расплавленного металла шва при лазерно-дуговом процессе по сравнению с суммарным объемом металла, расплавленного отдельно лазерным и плазменным способами (рис. 1). Также было установлено, что с уменьшением размера фокального пятна излучения (соответственно, с ростом плотности мощности) ширина шва уменьшается с одновременным увеличением глубины провара, т. е. гибридный эффект становится более явно выраженным, что подтверждает преимущество гибридной сварки по сравнению со сваркой, осуществляемой отдельно лазерным и плазменным способами.

Как было сказано выше, при использовании CO<sub>2</sub>-лазера гибридный эффект проявляется значительно интенсивнее за счет меньшего диаметра сфокусированного пятна излучения (большей плотности мощности). Однако несмотря на больший диаметр пятна излучения диодного лазера (и соответственно меньшую плотность мощности по сравнению с CO<sub>2</sub>-лазером), меньшая длина волны излучения, а значит и больший коэффициент поглощения

Таблица 1. Режимы проплавов и сварки стыковых соединений на пластинах из нержавеющей стали малых толщин, полученных гибридным лазерно-плазменным, лазерным и плазменным способами

Номер образца	Марка стали	Толщина, мм	Способ сварки	Мощность лазера, кВт	Скорость сварки, м/ч	Сварочный ток, А	Напряжение на дуге, В	Примечание
181.1	08X17T	3,5	Лазер	2,0	21,6	—	—	Нет провара
181.2	08X17T	3,5	Плазма	—	21,6	100	18	Нет провара
181.3	08X17T	3,5	Гибрид	2,0	21,6	100	18	Провар
184.1	08X17T	3,5	Лазер	2,0	27,6	—	—	Нет провара
184.2	08X17T	3,5	Плазма	—	27,6	100	18	Нет провара
184.3	08X17T	3,5	Гибрид	2,0	27,6	100	18	Провар с провисанием
189.1	08X17T	3,5	Лазер	2,0	14,4	—	—	Нет провара
189.2	08X17T	3,5	Плазма	—	14,4	100	18	Нет провара
189.3	08X17T	3,5	Гибрид	2,0	14,4	100	18	Качественный провар
190.1	08X17T	3,5	Лазер	2,0	14,4	—	—	Нет провара
190.2	08X17T	3,5	Плазма	—	14,4	100	18	Нет провара
190.3	08X17T	3,5	Гибрид	2,0	14,4	100	18	Качественный провар
191.1	08X17T	3,5	Лазер	2,0	14,4	—	—	Нет провара
191.2	08X17T	3,5	Плазма	—	14,4	100	18	Нет провара
191.3	08X17T	3,5	Гибрид	2,0	14,4	100	18	Качественный провар
195	X18H10T	1,0	Гибрид	0,7	72	66	18	Провар

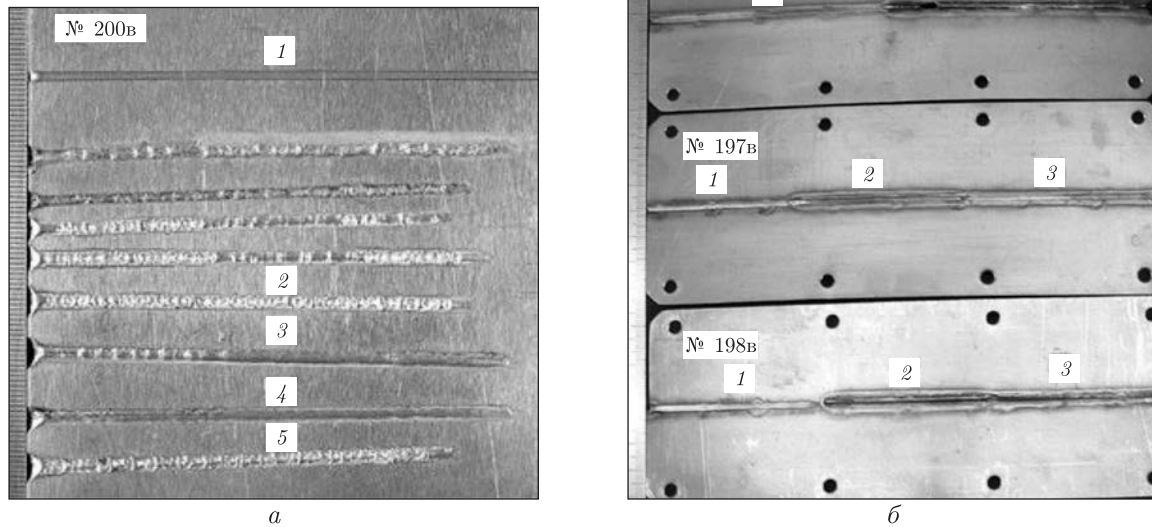


Рис. 1. Внешний вид проваров, полученных различными способами:  
*а* — на образце из алюминиевого сплава АМг6 ( $\delta = 1,5$  мм) (1 — лазерным; 2, 5 — плазменным; 3, 4 — гибридным способами); *б* — на образце из стали Х18Н10Т ( $\delta = 1,0$  мм) (1 — лазерным; 2 — плазменным; 3 — гибридным способами)

поверхностью свариваемого образца, обеспечивает соизмеримую в обоих случаях глубину проплавления при одинаковой скорости гибридной сварки. Уменьшение диаметра сфокусированного пятна повышает стабильность перемещения анодного пятна плазменной дуги на высоких скоростях, “привязывая” его к зоне действия лазерного излучения.

Проведенные исследования показали, что в рассмотренном диапазоне параметров режимов оптимальным (по критериям качества формирования соединений и уменьшению зернистости структуры) технологическим приемом является увеличение скорости сварки с одновременным соответственным увеличением лазерной и плазменной мощности. При этом соотношение указанных мощностей должно быть близким к 1 : 1 или меняться в сторону увеличения лазерной мощности. Последнее обусловлено тем, что условия горения плазменной дуги улучшаются прямо пропорционально усилению интенсивности испарения металла под действием лазерного излучения.

Еще одним важным результатом проведения технологических исследований процесса гибридной сварки стало определение такого режима, при котором как в случае сварки алюминиевых сплавов, так и при сварке нержавеющей сталей не требуется применение прикладочного материала. Было установлено, что если лазерно-плазменным способом добиться формирования сварного шва, при котором ширина нижнего валика не будет превышать четверть ширины верхнего валика, то не только будет отсутствовать провисание шва, но также возможно сформировать усиление верхнего валика высотой порядка 0,5 мм (для толщин порядка 3–4 мм). При этом форма поперечного сечения шва наиболее приближена к той, что наблюдается при лазерной сварке.

Для проведения механических испытаний и определения временного сопротивления разрыву из качественных участков швов, сваренных тремя сравниваемыми способами, вырезали по три образца Ми-96 (ГОСТ 6996-66). Кроме того, были вырезаны три аналогичных

образца из основного металла (сплавов АМг6, АМг3 и сталей X18H10T, 08X17T). Испытание проводилось при температуре +20 °С на разрывной машине ЦДМ-4.

Механические испытания стыковых соединений из сплава АМг6 на временное сопротивление разрыву ( $\sigma_B$ , МПа) при гибридной сварке без присадки показали значения порядка 90% от  $[\sigma_B]$  основного металла при отсутствии пор, т. е. значения порядка 325 МПа. Во всех случаях разрыв проходил вне швов. Для нахлесточных соединений показатели прочности были аналогичными. Для полученных лазерно-плазменным способом соединений из сплава АМг3 значения временного сопротивления разрыву были весьма низкими — около 60% от  $[\sigma_B]$  основного металла (т. е. порядка 135 МПа), а образцы разрывались по осям швов. Это объяснялось обнаруженным в швах значительным количеством внутренних пор. Устранение пористости швов за счет применения предварительной подготовки кромок и улучшения газовой защиты верхней и нижней сторон сварочной ванны позволило добиться повышения прочности соединений из сплава АМг3 до значений  $(0,8 \div 0,9)\sigma_B$ , т. е. порядка 180–190 МПа.

Полученные результаты испытаний на временное сопротивление разрыву  $\sigma_B$  [МПа] стыковых соединений из стали X18H10T, полученных гибридным способом, показали уровень порядка  $0,85\sigma_B$  основного металла, т. е. около 650 МПа, что превосходит показатели для соединений, сваренных дуговыми способами [9]. Эти результаты хорошо совпадают с данными по сварке электронным лучом в вакуумной камере образцов из американской стали типа 304SS [12]. В результате проведения испытаний на разрыв образцов из стали 08X17T ( $\delta = 3,5$  мм) было установлено, что прочность образцов, сваренных гибридным способом, составляет порядка 600–610 МПа, что на 3–5% превышает прочность образцов, полученных лазерным способом, и примерно на 5–7% уступают прочности основного металла (640 МПа).

Приведенные результаты механических испытаний позволяют утверждать, что по прочностным характеристикам гибридная сварка превосходит дуговые способы и является приемлемой для изготовления большинства конструкций.

Металлографический анализ микрошлифов сварных лазерно-плазменным способом соединений из алюминиевых сплавов показал, что зернистость литой зоны швов, как и размер ЗТВ, увеличивается по сравнению с лазерной сваркой. Это, в первую очередь, связано с увеличением объема переплавленного металла. Микротвердость соединений из сплава АМг6 составляла HV<sub>0,5</sub>–700 ÷ 800 МПа, была достаточно равномерной и примерно одинаковой на линии основной металл–ЗТВ–шов. Как и в предыдущем случае, для сплава АМг3 микротвердость на линии основной металл–ЗТВ–шов была достаточно равномерной и составляла HV<sub>0,5</sub>–540 ÷ 580 МПа. Структура швов, выполненных гибридным способом, во всех случаях имела дендритное мелкодисперсное строение. Выделение фаз в шве — дисперсное. Границы сплавления преимущественно без признаков перегрева. В ряде случаев в корневой части швов наблюдаются непрерывные цепочки выделений по границам зерен в зоне термического влияния, непосредственно у границы сплавления. Поскольку эти выделения находятся в нижнем усилении, при необходимости они могут быть удалены после сварки механическим путем.

Микродюрметрический анализ сварных швов из нержавеющей сталей показал, что при лазерной и плазменной сварке склонность к проявлению дисперсии микротвердости в литом металле швов и в ЗТВ большая, чем при гибридной лазерно-плазменной сварке. Более четко это заметно на сталях, склонных к образованию закалочных структур. В нашем случае — это сталь 08X17T. Ее микротвердость на линии основной металл–ЗТВ–шов



составляла HV0,5–1600 ÷ 1900 МПа. Отметим, что при лазерной сварке склонность к образованию структур с повышенной твердостью (HV0,5–1800 ÷ 2000 МПа) в большей степени обуславливается высокой термической локальностью процесса и малыми размерами шва и ЗТВ. Это также приводит к образованию закалочных структур в ЗТВ. В отличие от лазерной сварки, при гибридной сварке образование структур с повышенной твердостью обусловлено, преимущественно, высокими скоростями процесса. Поэтому повышение твердости наблюдается, как правило, в литом металле шва (HV0,5–1800 ÷ 1900 МПа). Можно ожидать, что некоторое снижение ударной вязкости при лазерной сварке будет наблюдаться в ЗТВ, а при гибридной — в сварном шве.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Проявление эффекта неаддитивного увеличения глубины проплавления (по сравнению с глубиной проплавления от лазерной и плазменной составляющих), привязка плазменной дуги к зоне действия лазерного излучения и стабильность ее горения при высокоскоростной гибридной сварке в большей степени связаны со степенью фокусировки лазерного излучения, чем с длиной его волны.

2. Применение гибридной лазерно-плазменной сварки тонколистовых алюминиевых сплавов и нержавеющей сталей позволяет в 2–4 раза повысить глубину проплавления по сравнению с лазерной сваркой и примерно во столько же раз повысить скорость сварки по сравнению с плазменной. При этом важным технологическим преимуществом является катодная очистка свариваемых поверхностей алюминиевых сплавов от окисной пленки.

3. Временное сопротивление разрыву соединений из тонколистовых алюминиевых сплавов и нержавеющей сталей, выполненных лазерно-плазменной сваркой, составляет порядка 0,8–0,9 прочности основного металла, что является вполне приемлемым результатом с позиций промышленного применения способа.

4. Структуры сварных соединений, полученные гибридным способом, имеют более мелкую дисперсность металла шва и узкую зону сплавления по сравнению с дуговыми способами сварки, что приближает их к соединениям, полученным лазерным способом, и положительно сказывается на снижении остаточных термических деформаций сваренных образцов.

1. *Shibata K., Iwase T., Sakamoto H., Kasukawa M.* Welding of Aluminum car body parts with twin-spot high power Nd: YAG laser // *J. of Light Metal Welding and Construction*. – 2003. – **41**, No 4. – P. 25–34.
2. *Чулошников П. Л.* Контактная сварка. – Москва: Машиностроение, 1977. – 144 с.
3. *Паршин С. Г.* Технология ручной аргонодуговой сварки труб из стали 12Х1МФ с применением активирующих флюсов. – Дис. ... канд. техн. наук, 05.03.06. – Тольятти: Тольят. политехн. ин-т, 2001. – 135 с.
4. *Малаховский В. А.* Плазменная сварка. – Москва: Высш. шк., 1987. – 80 с.
5. *Tsukamoto S.* Laser welding // *Welding International*. – 2003. – **17**. – No 10. – P. 767–774.
6. *Volpone M., Mueller S. M.* Laser e Friction Stir Welding – Due Tecnologie di Giunzione Emergenti. Confronto su Vantaggi e Limitazioni // *Rivista Italiana della Saldatura*. – 2005. – No 5. – P. 683–691.
7. *Абильситов Г. А., Голубев В. С., Гонтарь В. Г. и др.* Технологические лазеры: Справочник. В 2-х т. – Т. 1. Расчет, проектирование и эксплуатация / Под ред. Г. А. Абильситова. – Москва: Машиностроение, 1991. – 432 с.
8. *Ishide T., Tsubota S., Watanabe M., Ueshiro K.* Development of TIG-YAG and MIG-YAG hybrid welding // *Welding International*. – 2003. – **17**, No 10. – P. 775–780.
9. *Патон Б. Е., Гвоздецкий В. С., Дудко Д. А. и др.* Микроплазменная сварка. – Киев: Наук. думка, 1979. – 248 с.
10. *Шелягин В. Д., Хаскин В. Ю., Гаращук В. П. и др.* Гибридная сварка излучением CO<sub>2</sub>-лазера и дугой плавящегося электрода в углекислом газе // *Автомат. сварка*. – 2002. – № 10. – С. 38–41.

11. Патон Б. Е., Гвоздецкий В. С., Кривцун И. В. и др. Гибридная лазерно-микроплазменная сварка металлов малых толщин // Там же. – 2002. – № 3. – С. 5–9.
12. Назаренко О. К., Кайдалов А. А., Ковбасенко С. Н. и др. Электронно-лучевая сварка / Под ред. Б. Е. Патона. – Киев: Наук. думка, 1987. – 256 с.

*Институт электросварки им. Е. О. Патона  
НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 05.11.2012*

**Академік НАН України І. В. Кривцун, О. І. Бушма, В. Ю. Хаскін**

### **Лазерно-плазмове зварювання нержавіючих сталей та алюмінієвих сплавів**

*Вивчено технологічні особливості та можливості гібридного лазерно-плазмового способу зварювання тонколистових алюмінієвих сплавів та нержавіючих сталей без застосування присаджувального матеріалу, а також проведено його порівняння з плазмовим та лазерним зварюванням. Досліджено основні властивості зварних з'єднань, виконаних гібридним способом, виявлені їх механічні характеристики і основні структурні особливості. Показана перспективність практичного застосування лазерно-плазмового зварювання тонколистових алюмінієвих сплавів і нержавіючих сталей.*

**Academician of the NAS of Ukraine I. V. Krivtsun, A. I. Bushma, V. Yu. Khaskin**

### **Laser-plasma welding of stainless steels and aluminum alloy**

*The technological features and capabilities of the hybrid laser-plasma welding method of sheet aluminum alloys and stainless steels without the use of a filler material have been studied, as well as its comparison with plasma and laser weldings has been carried out. The basic properties of welded joints made by the hybrid method have been investigated; their characteristic mechanical properties and the major structural features have been revealed. The prospects of practical applications of the laser-plasma welding of thin sheets of aluminum alloys and stainless steels are shown.*

В. Р. Скальський, О. М. Станкевич

## Метод діагностики типів руйнування матеріалів із застосуванням до їх сигналів акустичної емісії вейвлет-перетворення

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. Є. Андрейківим)

*Запропоновано ефективний метод ідентифікування типів руйнування конструкційних матеріалів у режимі реального часу. В його основу покладено новий критерій, побудований на аналізі амплітудно-частотних параметрів сигналів акустичної емісії, яка супроводжує руйнування. Показано, що застосування неперервного або дискретного вейвлет-перетворення сигналів дозволяє визначати типи руйнування на будь-якій стадії його розвитку під квазістатичним навантаженням.*

У задачах оцінки стану промислових об'єктів особливої уваги потребує діагностика пошкодженості структури їхніх конструкційних матеріалів, оскільки за час тривалої експлуатації вони деградують і здебільшого окрихчуються. Це, в свою чергу, призводить до зростання небезпеки утворення та розвитку у них тріщиноподібних дефектів, а відтак — до непередбаченого катастрофічного руйнування конструкцій або виробів. Виявлення небезпечних дефектів у будь-який момент часу експлуатації об'єкта контролю та ідентифікування типу руйнування конструкційних матеріалів на ранніх стадіях його розвитку стає необхідною ланкою у розв'язанні актуальних задач технічного діагностування.

**Стан проблеми.** Для оцінки типів руйнування конструкційних матеріалів у лабораторних умовах використовують аналіз діаграм розтягу [1], металографічні та фрактографічні дослідження [2], визначення в'язкості руйнування (тріщиностійкості) матеріалу [3]. Такі підходи до оцінки типів руйнування можливо реалізувати лише руйнівними методами. Тому для технічної діагностики стану об'єкта контролю під час його експлуатації вони непридатні. За аналізом зарубіжних та вітчизняних літературних джерел, на сьогодні значних результатів щодо ідентифікування типів руйнування конструкційних матеріалів досягнуто за допомогою методу акустичної емісії (АЕ). Більшість відомих критеріїв ідентифікування побудовано на основі аналізу частотного спектра сигналу, який отримують за допомогою перетворення Фур'є [4–7].

Вагому інформацію про особливості динаміки процесів дефектоутворення у твердих тілах можна отримати, скориставшись методами вейвлет-перетворення (ВП) [8–12]. У роботах [10, 11] запропоновано критерій кількісної оцінки руйнування конструкційних матеріалів за параметрами неперервного вейвлет-перетворення (НВП) сигналів АЕ. Особливості макроруйнування матеріалів за енергетичним критерієм на основі дискретного вейвлет-перетворення (ДВП) наведено у роботі [12].

**Мета досліджень** — провести порівняльний аналіз результатів неперервного та дискретного вейвлет-перетворення сигналів АЕ, отриманих під час руйнування зразків із різних конструкційних матеріалів.

**Обґрунтування методики досліджень.** З урахуванням властивостей вейвлет-коефіцієнтів НВП сигналів АЕ та результатів теоретичних досліджень зміни амплітудно-частотних характеристик пружних хвиль АЕ під час різних процесів руйнування у твердих тілах кількісною характеристикою сигналів АЕ під час руйнування раніше запропоновано критеріальний показник  $\kappa$  [10]:

$$\kappa = \frac{WT_{\max}\Delta f_0}{\Delta f}, \quad (1)$$

де  $WT_{\max}$  — максимальне значення вейвлет-коефіцієнта в події АЕ у певний момент часу;  $\Delta f$  — ширина смуги спектра частот, що відповідає  $WT_{\max}$  в події АЕ, у координатах  $WT - f$ ;  $\Delta f_0$  — ширина робочої смуги АЕ-тракту, що визначається робочою смугою частот первинного перетворювача (у даному випадку 0,2–0,6 МГц). Для побудови НВП сигналів АЕ використали програму AGU-Vallen Wavelet. У ролі материнського в програмі вибрано вейвлет Габора, який дозволяє добре виділяти локальні особливості сигналів АЕ та забезпечує їх частотно-часове представлення. Залежно від значення експериментально встановленого критеріального параметра тип макроруйнування конструкційних матеріалів розділено на в'язке ( $\kappa < 0,1$ ), в'язко-крихке ( $0,1 \leq \kappa < 0,2$ ) та крихке руйнування ( $\kappa \geq 0,2$ ). З подальшим збільшенням значення  $\kappa$  схильність до крихкого руйнування матеріалу об'єкта контролю зростає.

Зважаючи на те, що на практиці ВП переважають дискретні сигнали, для їх аналізу широко застосовують дискретне вейвлет-перетворення, яке ще називають кратномасштабним аналізом [13]. У дискретному випадку для аналізу сигналу на різних масштабах використовують фільтри з різними частотами зрізу. Сигнал пропускають через деревовидноз'єднані високо- і низькочастотні фільтри. В результаті отримують послідовність вейвлет-компонент, кожна з яких має свій власний частотний діапазон. Як показує практика, у випадку ДВП для розкладу сигналу використовують переважно ортогональні вейвлети Добеші (DB). Оскільки чітко визначеної стратегії вибору того або іншого вейвлета на сьогодні не розроблено, ми проаналізували вейвлети DB3, DB5, DB7, DB20, які, як свідчать літературні джерела [8, 9], найчастіше використовують для дослідження сигналів АЕ. В результаті вибрано вейвлет DB5 і 5 рівнів розкладу, оскільки розклад за вейвлетами вищих порядків не впливав на його інформативність.

Часто для виявлення особливостей тих або інших сигналів застосовують енергетичний критерій [8, 12]. Розподіл енергії розглядають як співвідношення енергії кожного рівня розкладу до загальної енергії сигналу. По-перше, якщо енергія сигналу зосереджена на певному рівні, то іншими даними можна знехтувати, оскільки вони не мають значущої інформації, що дає можливість скоротити обсяг даних. По-друге, оскільки розподіл енергії для кожного рівня вейвлет-розкладу, що відповідає певному частотному діапазону, різний, це може бути пов'язано із певним механізмом руйнування, що важливо для вивчення особливостей процесу руйнування в цілому.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Реалізація методики досліджень здійснювалася з використанням руйнування матеріалів різних типів. Під час випробувань паралельно проводився відбір АЕ-інформації за допомогою акустико-емісійної вимірювальної системи SKOP-8M [14] з використанням чотирьох вимірювальних АЕ-каналів і з відповідними її налаштуваннями: тривалість вибірки становила 0,5 мс, а період дискретизації аналогового сигналу — 0,25 мкс; частота зрізу фільтра низьких частот — 600 кГц, фільтра високих — 200 кГц; поріг дискримінації був у межах 30%. Смуга частот вимірювально-

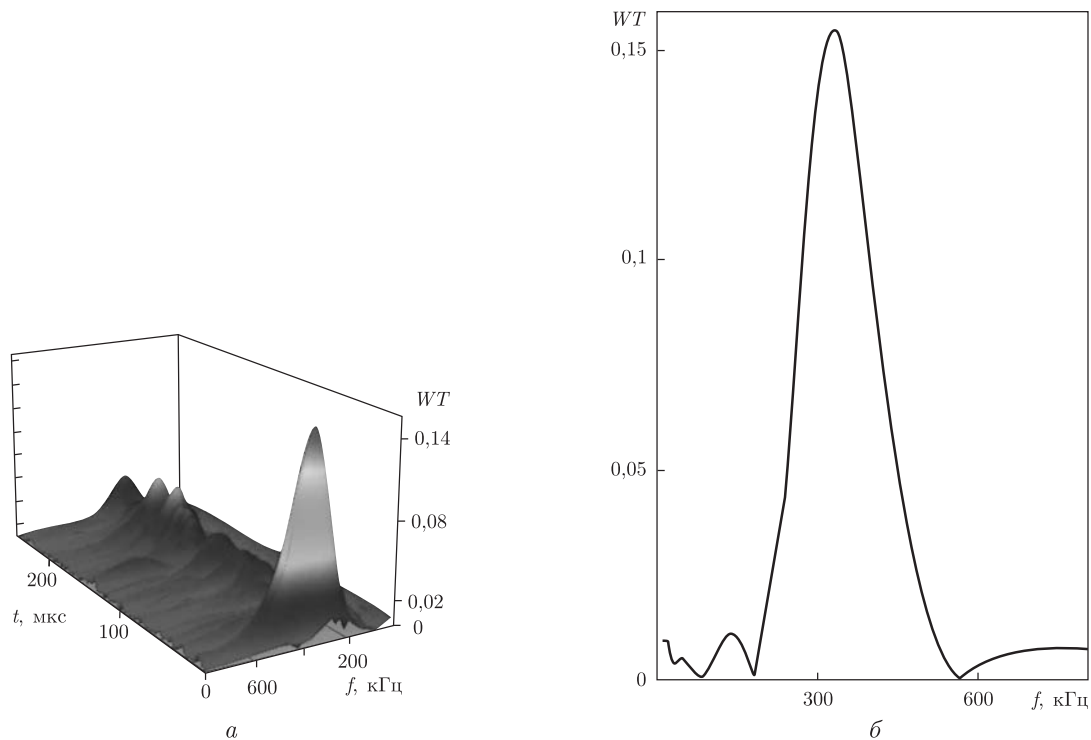


Рис. 1. НВП сигналів АЕ, які супроводжують акти руйнування скляної тротуарної плитки: *a* — 3D-зображення; *б* — 2D-проекція на площину вейвлет-коефіцієнт  $WT$  — частота  $f$  у момент часу, коли вейвлет-коефіцієнт набуває максимального значення  $WT_{\max}$

го АЕ-тракту визначалася за робочою смугою частот ПАЕ і в нашому випадку становила 0,2–0,6 МГц, що узгоджується з відповідними значеннями у згаданому вище критерії ідентифікування типів руйнування конструкційних матеріалів за співвідношенням (1). У режимі постобробки будувалися НВП та ДВП отриманих сигналів АЕ.

*Особливості руйнування тротуарної RGB-плитки.* Плитка мала форму зрізаної піраміди, нижня основа якої — квадрат зі стороною 95 мм, а верхня — зі стороною 90 мм. В середині вона порожниста (відсутня нижня грань), бокові стінки товщиною 15 мм, верхня грань — 10 мм, висота плитки — 60 мм. Виріб стискався по всій верхній площині на розривній машині УМЭ-10ТМ квазістатично із середньою швидкістю зміни навантаження 6,7 кПа/с [10].

НВП сигналів АЕ (рис. 1) будували за допомогою програмного забезпечення AGU-Valle Wavelet, перевівши попередньо у необхідний формат запису під час експерименту АЕ-інформацію. Для ілюстрації особливостей макроруйнування скла опрацьовувалися сигнали АЕ, отримані в результаті випробування плитки до повного руйнування.

За НВП для кожного сигналу АЕ встановлювалися такі параметри: максимальне значення вейвлет-коефіцієнта  $WT_{\max}$ , відповідне йому значення частоти  $f$  (кГц) та ширина смуги частот  $\Delta f$  (МГц). За співвідношенням (1) визначали значення критеріального показника  $\kappa$ . Діапазон розкиду його значень був у межах  $0,1 \leq \kappa \leq 0,8$ , що відповідає квазікрихкому та крихкому типам руйнування.

Для побудови ДВП використовувалися попередньо запрограмовані обчислювальні модулі у середовищі Matlab 7.1. Сигнал за допомогою вейвлета DB5 розкладали на п'ять рівнів,

визначаючи розподіл енергії на кожному з них. Результат обчислень показав, що на рівнях розкладу  $D2$ ,  $D3$  та  $D4$  зосереджено більше 80% основної енергії сигналу АЕ. Оскільки під час експериментальних випробувань крок дискретизації сигналів АЕ дорівнював 0,25 мкс, то, за теоремою Котельникова [13], максимальна частота сигналу АЕ становила 2 МГц. Тоді, згідно з концепцією кратномасштабного аналізу, рівням  $D2$ ,  $D3$  та  $D4$  відповідають частотні діапазони 0,5–1, 0,25–0,5 і 0,125–0,25 МГц відповідно. В той же час максимальна енергія більшості сигналів АЕ зосереджена на рівні  $D3$  (0,25–0,5 МГц). Варто зауважити, що цьому діапазону належать і значення частот, для яких вейвлет-коефіцієнти мають максимальні значення у НВП, побудованому раніше. Це свідчить про те, що даний частотний діапазон, а разом із ним і рівень  $D3$  вейвлет-розкладу визначають домінуючий механізм руйнування у даному конструкційному матеріалі.

У табл. 1 наведено фрагмент результатів неперервного та дискретного вейвлет-перетворення сигналів АЕ, які аналізували. На основі результатів обчислень встановлено, що якщо для сигналу АЕ енергія на рівні  $D3$  перевищує показник 50 і одночасно на рівні  $A5$  менша 10, то значення критеріального показника  $\kappa$  більше 0,2, що, згідно з критерієм оцінки типів руйнування, відповідає крихкому руйнуванню. Зазначимо також, що кількість таких сигналів становить 80% від кількості всіх зареєстрованих.

*Оцінка макроруйнування конструкційних матеріалів.* Опрацьовували сигнали АЕ, отримані в результаті розтягу до руйнування гладкого циліндричного зразка з конструкційної гартованої сталі 45 (циліндр діаметром 4 мм, довжиною робочої частини  $l = 36$  мм, загартування,  $t = 850$  °С, масло, вода) [12].

За формулою (1) обчислювали критеріальний параметр. Діапазон одержаних значень становив  $0,1 \leq \kappa \leq 0,3$ , що підтверджує належність даних сигналів АЕ до таких, які характеризують квазікрихке та крихке руйнування.

За аналізом результатів ДВП виявлено дві типові моделі сигналів АЕ для даного матеріалу. Енергія сигналу зосереджена на рівнях  $D2$ ,  $D3$  та  $D4$ , аналогічно до попереднього випадку. До типу I віднесено сигнали АЕ з максимальним значенням співвідношення енергії на рівні  $D3$  вейвлет-декомпозиції, а до типу II — на рівні  $D2$ . Для обох моделей сигналів усереднене найбільше значення співвідношення енергії становить  $rE_{2,3}^D \geq 0,40$  (масштаб  $D3$  тип I — 0,453; масштаб  $D2$  тип II — 0,40). Цей результат можна використати для розпізнавання АЕ-сигналу у досліджуваному матеріалі за допомогою ВП.

Отже, для сигналів АЕ, отриманих у результаті руйнування зразків з гартованої сталі 45, на  $D2$  та  $D3$  рівнях вейвлет-декомпозиції, зосереджено більше 70% енергії сигналу.

Таблиця 1. Результати НВП та ДВП сигналів АЕ, які супроводжують акти руйнування скляної тротуарної плитки

$WT_{\max}$	$\Delta f$ , МГц	$\kappa$	$E_1^D$	$E_2^D$	$E_3^D$	$E_4^D$	$E_5^D$	$E_5^A$
0,05	0,125	0,16	4,44	29,04	43,58	11,11	0,89	10,92
0,09	0,1	0,36	0,7	5,82	58,95	14,88	0,19	0,11
0,16	0,1	0,64	1,14	9,44	70,55	13,66	0,44	1,54
0,085	0,2	0,17	3,97	58,09	17,51	6,46	0,18	13,76
0,049	0,125	0,16	3,04	23,04	37,86	13,4	2,58	20,02
0,1	0,1	0,40	4,28	25,78	50,57	14,65	0,57	0,12
0,054	0,25	0,09	9,29	67,57	4,59	1,23	0,22	17,08
0,15	0,09	0,67	1,28	11,4	59,5	23,86	2,56	1,37
0,19	0,1	0,76	3,43	20,08	58,3	13,52	3,83	0,8
0,12	0,15	0,32	2,25	18,51	50,5	26,84	3,68	2,19

Разом із тим, кількість сигналів, віднесених до I типу, становить 95% від загальної кількості, а II типу — 5%. Отже, сигнали АЕ, для яких максимальна енергія зосереджена на рівні  $D_3$ , відповідають крихкому (квазікрихкому) типу руйнування у даному матеріалі. Аналогічно випадку руйнування тротуарної RGB-плитки, аналіз результатів неперервного та дискретного вейвлет-перетворення сигналів АЕ дозволив встановити, що вони характеризують крихке руйнування, тобто  $\kappa \geq 0,2$ , якщо  $E_3^D \geq 50$  і  $E_5^A \leq 10$ , і їх кількість становить 60% від усіх зареєстрованих. Це свідчить про перевагу крихкого типу руйнування у даному конструкційному матеріалі, що добре узгоджується з результатами ранжування матеріалів за типом руйнування, згідно з відомим критерієм на основі найстійкіших параметрів сигналів АЕ [12].

*Розтяг циліндричних зразків з конструкційної сталі 38ХНЗМФА.* Розтягувалися гладкі циліндричні зразки діаметром 4 мм та довжиною 44 мм [12]. Далі в режимі постобробки отриманих результатів будувалися діаграми розтягу та аналізувалися параметри сигналів АЕ.

За результатами досліджень НВП сигналів АЕ з різних ділянок діаграми розтягу (I — ділянка пружної деформації, II — пластичної деформації та текучості матеріалу, III — долому) встановлено два типи сигналів: для першого типу значення критеріального параметра були в межах  $0,03 \leq \kappa \leq 0,15$ , що відповідає в'язкому типу руйнування, другого типу —  $0,2 \leq \kappa \leq 0,5$ , що відповідає крихкому руйнуванню. На I ділянці діаграми розтягу більшість сигналів відповідає першому типу, тому можна припустити, що на початку руйнування матеріалу переважають механізми в'язкого руйнування. З появою сигналів АЕ з вищими значеннями амплітуд, які належать до другого типу, гіпотетично можна вважати, що відбувається розвиток мікротріщиноутворення та початок макроруйнування матеріалу (крихке руйнування). Під час подальшого розтягу процес мікротріщиноутворення чергується з процесом розвитку пластичних деформацій, оскільки чергуються сигнали двох встановлених типів. Особливо активно це відбувається з наближенням до межі плинності  $\sigma_{0,2}$  матеріалу, де відбуваються інтенсивні дислокаційні процеси, які супроводжуються відповідними низькоамплітудними та широкосмуговими сигналами АЕ. Наведені міркування підтверджуються результатами роботи [12], в якій автори зафіксували фрактографічно утворення внутрішніх мікротріщин у перерізі зразка.

Побудоване ДВП сигналів АЕ дає можливість виділити такі особливості. На відміну від ДВП крихких матеріалів, у випадку сталі 38ХНЗМФА енергія сигналів зосереджена на рівнях  $D_2$ ,  $D_3$  та  $A_5$  вейвлет-розкладу, що становить до 90% загальної енергії сигналу.

Виявлено, що у більшості сигналів АЕ максимальна енергія зосереджена на рівні  $D_3$  декомпозиції. Якщо енергія сигналу на рівнях  $D_3$  та  $A_5$  задовольняє нерівності  $E_3^D \geq 50$  і  $E_5^A \leq 10$ , то значення критеріального показника  $\kappa$  перевищує 0,2, аналогічно результатам ДВП для двох попередніх матеріалів. Такі сигнали АЕ належать до другого типу, встановленого за НВП, і відповідають крихкому руйнуванню. Разом із тим, у сигналів АЕ із високим значенням розподілу енергії на рівні  $A_5$  відповідні значення критеріального параметра лежать у межах  $\kappa \leq 0,1$ . Це означає, що у таких сигналах АЕ значну частку частотного діапазону займає низькочастотна складова, яка відповідає в'язкому типу руйнування. За результатами НВП їх віднесено до першого типу.

Кількість сигналів АЕ, що відповідають крихкому руйнуванню за НВП та ДВП, становить 30%. Тобто у даному конструкційному матеріалі під час руйнування переважають в'язкі механізми. Разом із тим за допомогою НВП та ДВП ми можемо виділити і сигнали, що відповідають стрибкам макротріщини.

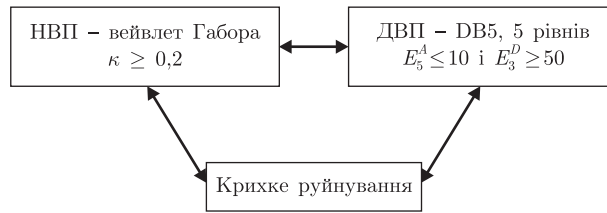


Рис. 2. Схема кореляції НВП та ДВП сигналів АЕ

На підставі узагальнення результатів здійсненого порівняльного аналізу НВП та ДВП різних конструкційних матеріалів побудовано схему їх кореляції, наведену на рис. 2.

Таким чином, вейвлет-перетворення сигналів АЕ дозволяє отримати важливу діагностичну інформацію, за якою можна ідентифікувати механізми макроруйнування у будь-якому часовому інтервалі навантаження. За результатами виконаного порівняльного аналізу НВП та ДВП сигналів АЕ, отриманих під час руйнування зразків із різних конструкційних матеріалів, встановлено кореляцію обох алгоритмів вейвлет-перетворення, що дозволяє ефективно діагностувати механізми руйнування у конструкційних матеріалах у будь-який момент часу.

1. *Läpple V.* Einführung in die Festigkeitslehre. – Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2008. – 420 s.
2. *Клевцов Г. В., Ботвіна Л. Р., Клевцова Н. А., Лимарь Л. В.* Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций. – Москва: МИСиС, 2007. – 264 с.
3. *Ковчик С. Е., Морозов Е. М.* Характеристики кратковременной трещиностойкости материалов и методы их определения // Механика разрушения и прочность материалов. В 4-х т. / Под. общ. ред. В.В. Панасюка. – Т. 3. – Киев: Наук. думка, 1988. – 435 с.
4. *Kline R. A., Hartman W.* Frequency analysis of acoustic emission signals // Proceeding of the 2nd Intern. conf. on mechanical behavior of materials. – 1976. – P. 1631–1635.
5. *Иванов В. И.* Применение метода АЭ для неразрушающего контроля и исследования материалов (обзор основных проблем и задач) // Дефектоскопия. – 1980. – № 5. – С. 65–84.
6. *Lysak M. V.* Acoustic emission during jumps in subcritical growth of crack in three-dimensional bodies // Eng. Fract. Mech. – 1994. – 47, No 6. – P. 873–879.
7. *Назарчук З. Т., Скальський В. Р.* Акустико-емісійне діагностування елементів конструкцій: науково-технічний посібник. В 3-х т. Т. 2. Методологія акустико-емісійного діагностування. – Київ: Наук. думка, 2009. – 263 с.
8. *Khamedi R., Fallahi A., Refahi Oskouei A.* Effect of martensite phase volume fraction on acoustic emission signals using wavelet packet analysis during tensile loading of dual phase steels // Materials and Design. – 2010. – 31. – P. 2752–2759.
9. *Piotrkowski R., Castro E., Gallego A.* Wavelet power, entropy and bispectrum applied to AE signals for damage identification and evaluation of corroded galvanized steel // Mech. Systems and Signal Processing. – 2009. – 23. – P. 432–445.
10. *Скальський В. Р., Буйло С. И., Станкевич Е. М.* Критерий оценки хрупкого разрушения стекла по сигналам акустической эмиссии // Дефектоскопия. – 2012. – № 5. – С. 26–34.
11. *Скальський В. Р., Ботвіна Л. Р., Станкевич О. М.* Діагностування механізмів руйнування сталі 38ХНЗМФА за вейвлет-перетворенням сигналів акустичної емісії // Техн. диагностика и неразрушающий контроль. – 2011. – № 3. – С. 12–17.
12. *Скальський В., Станкевич О., Галан П.* Визначення особливостей макроруйнування матеріалів за вейвлет-аналізом сигналів акустичної емісії // Електромагнітні та акустичні методи неруйнівного контролю матеріалів та виробів ЛЕОТЕСТ-2011. – Матеріали конф. 21–26 лютого 2011 р. – Львів, 2011. – С. 67–71.
13. *Яковлев А. Н.* Введение в вейвлет-преобразования: уч. пособие. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2003. – 104 с.
14. *Скальський В. Р., Клим Б. П., Плахтій Р. М. та ін.* Портативна система SKOP – 8М для вимірювання та аналізу сигналів акустичної емісії // Наука та інновації. – 2010. – 6, № 3. – С. 20–29.



15. *Puttik K. E.* Ductile Fracture in Metals // *Phil. Mag.* – 1959. – 4. – P. 964–969.

Фізико-механічний інститут  
ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Надійшло до редакції 02.07.2012

**В. Р. Скальський, Е. М. Станкевич**

**Метод диагностики типов разрушения материалов с применением к их сигналам акустической эмиссии вейвлет-преобразования**

*Предложен эффективный метод идентификации типов разрушения конструкционных материалов в режиме реального времени. В его основу положен новый критерий, построенный на анализе амплитудно-частотных параметров сигналов акустической эмиссии, сопровождающей разрушение. Показано, что использование непрерывного или дискретного вейвлет-преобразования сигналов позволяет определять типы разрушения на любой стадии его развития при квазистатической нагрузке.*

**V. R. Skalsky, O. M. Stankevych**

**A method of fracture-types diagnostics of structural materials using the wavelet transformation of acoustic emission signals**

*An effective method for the identification of fracture types of structural materials in real time is proposed. It is based on a new criterion constructed on the analysis of spectral characteristics of acoustic emission signals accompanying the fracture. It is shown that the use of the continuous or discrete wavelet transformation of signals allows the identification of fracture types at any stage of fracture development under a quasistatic load.*

**В. Ю. Цивилицин,**

член-корреспондент НАН Украины **Ю. В. Мильман, В. А. Гончарук,**

**И. Б. Бондар**

## Создание магнитных пружин с заданной силовой характеристикой

*Проведено углубленное исследование типичной силовой характеристики магнитной пружины конструкции типа два постоянных магнита. С помощью магнитной пружины удвоенной длины экспериментально установлено, что пики на силовой характеристике обусловлены взаимодействием торцов постоянных магнитов. На коротких магнитных пружинах ( $L < D$ ) два пика на силовой характеристике сливаются в один. Предложены методы сглаживания силовой характеристики (уменьшения или устранения пиков). Показано, что можно получить практически любую заранее заданную силовую характеристику, используя постоянные магниты специальной формы и ограничители перемещения пружины.*

В связи с появлением новых магнитных материалов с высокими магнитными свойствами и относительно невысокой стоимостью [1], весьма актуальным становится вопрос о применении магнитных пружин вместо обычных механических в целом ряде приборов и устройств. Магнитные пружины выгодно отличаются от обычных механических большим ресурсом эксплуатации и широким спектром зависимости усилия втягивания/вытягивания от смещения. На механических пружинах, например, очень непросто получить практически постоянное усилие, не зависящее от смещения. Эта же задача легко решается с применением магнитной пружины.

Магнитные пружины уже нашли широкое применение не только в бытовой технике (дверные доводчики, амортизаторы), но и в конструкциях различных сложных изделий (обратный клапан для промывочных насосов в скважинах, совместная работа с шаговыми двигателями и т. д.).

Ранее было показано [2], что магнитная пружина типа два постоянных магнита, конструкция которой состоит из постоянного цилиндрического магнита с осевой намагниченностью, помещенного внутрь кольцевого магнита с антипараллельной намагниченностью, имеет улучшенную силовую характеристику по сравнению с магнитной пружиной типа постоянный магнит — магнитопровод. Общий вид магнитной пружины типа два постоянных магнита с указанием магнитных полюсов:  $N$ ,  $S$  иллюстрирует на рис. 1 [2]. Внутренний магнит входит во внешний по скользящей посадке. Типичная силовая характеристика указанной пружины с геометрическими размерами ( $D = 40$  мм,  $d = 25$  мм,  $L = 35$  мм) приведена на рис. 2. В отличие от механических пружин магнитная пружина типа два постоянных магнита имеет почти постоянное усилие втягивания. Значение усилия на горизонтальном участке или “полочке” довольно точно рассчитывается теоретически, исходя из геометрических размеров постоянных магнитов и их магнитных свойств [3]:

$$F = \frac{B_r^2}{\mu_0} \left[ \left( 1 + \frac{D^2}{L^2} \right)^{-0,5} - \left( 1 + \frac{d^2}{L^2} \right)^{-0,5} \right] S, \quad (1)$$

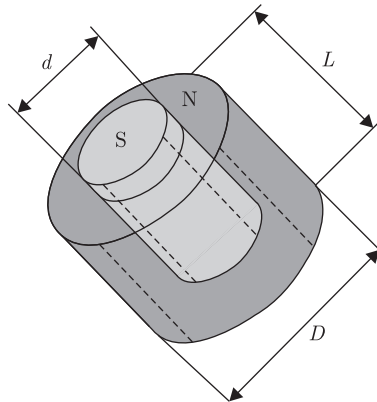


Рис. 1

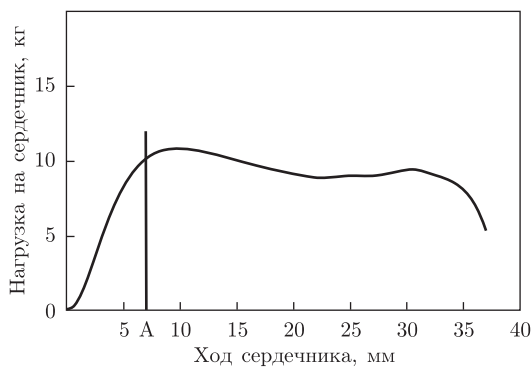


Рис. 2

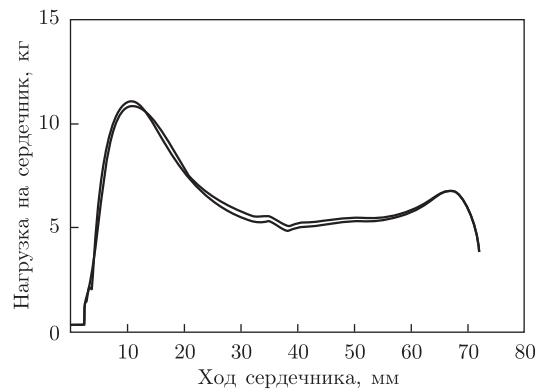


Рис. 3

где  $F$  — сила втягивания внутреннего магнита;  $D$  — внешний,  $d$  — внутренний диаметры трубчатого магнита;  $L$  — длина внешнего и внутреннего магнита;  $B_r$  — остаточная индукция материала магнита;  $S$  — площадь сечения внутреннего магнита;  $\mu_0$  — универсальная магнитная постоянная.

Однако предложенная теория не объясняет наличие на кривой усилия втягивания двух максимумов. В процессе исследования нами выполнен ряд экспериментов на магнитных пружинах типа два постоянных магнита с разными геометрическими размерами и длиной рабочего хода с целью выяснить происхождение максимумов усилия втягивания на силовой характеристике.

Следует подчеркнуть, что приведенная на рис. 2 характеристика является типичной для данного типа магнитной пружины с длиной хода большей, чем диаметр внешнего магнита: на всех снятых экспериментальных кривых присутствовали два максимума и “полочка” между ними. Второй максимум меньше первого и присутствует всегда. На основании полученных экспериментальных данных сделано следующее предположение: первый максимум на силовых характеристиках обусловлен взаимодействием двух торцов внешнего и двух торцов внутреннего магнита, а второй — взаимодействием только одного торца внешнего магнита с одним торцом внутреннего магнита. При этом первый максимум обусловлен притяжением торцов, тогда как второй максимум обусловлен их отталкиванием.

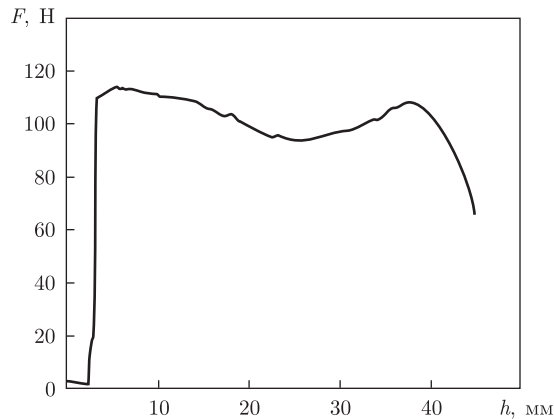


Рис. 4

Для проверки данного предположения была изготовлена магнитная пружина с удвоенной длиной по сравнению с пружиной, характеристика которой приведена на рис. 2. Силовая характеристика такой пружины ( $L = 70$  мм,  $D = 40$  мм,  $d = 25$  мм) представлена на рис. 3.

Абсолютная величина левого пика осталась прежней, а падение усилия до величины “полочки” увеличилось в два раза. Интервал, на котором происходит падение, также увеличился в два раза: с 10 до 30 мм вместо интервала с 10 до 20 мм в первом случае. Усилие втягивания на “полочке” находится в хорошем соответствии с теоретическим значением, полученным, согласно формуле (1). Левый (первый) пик оказался почти в четыре раза больше правого (второго) пика.

Эффект, описанный выше, также вполне объясним. Отметим, что два дисковых магнита с осевой намагниченностью на определенном расстоянии притягиваются в три раза сильнее, чем отталкиваются. Первый максимум обусловлен притяжением четырех торцов, а второй — отталкиванием только двух торцов. Поэтому левый максимум, согласно расчетам, должен быть больше почти в 6 раз, а в эксперименте получилось больше всего в 4 раза. Следовательно, значение “полочки” под левым пиком еще не достигло своего расчетного значения, приблизительно равного 5 кг, так как поверхность с нулевой индукцией удлиненного трубчатого магнита находится на расстоянии большем, чем 10 мм от левого торца магнитной пружины [4, с. 206].

Из изложенного выше следует, что если мы задались созданием пружины с возможно большим участком постоянного усилия втягивания, то нам надо избавиться от большего левого максимума. Проще всего это можно сделать следующими способами: 1) введением немагнитного ограничителя хода внутреннего магнита (пространственное удаление торцов внешнего и внутреннего магнита друг от друга); 2) уменьшением поперечного сечения внутреннего магнита вблизи торца (применение усеченного конуса вместо цилиндра), так как расчетное значение усилия втягивания на первом максимуме пропорционально площади поперечного сечения внутреннего магнита, в соответствии с формулой (1). Во втором случае мы уменьшаем значение “полочки” под максимумом, а также усилие взаимодействия торцов. Наиболее эффективно использование обоих указанных методов.

Экспериментальную зависимость силы втягивания  $F$  от смещения  $h$  внутреннего магнита пружины с немагнитным ограничителем и постоянным магнитом в форме усеченного конуса демонстрирует рис. 4. Нам удалось почти полностью “срезать” большой левый мак-

симум. Следует отметить, что в данном эксперименте наблюдалось увеличение второго максимума. Его тоже можно убрать, используя вместо цилиндрического магнита магнит в форме усеченного конуса, направленного вершиной в сторону нерабочего торца. В то же время наличие второго максимума усилия втягивания можно успешно использовать в практических применениях магнитной пружины данного типа.

На коротких пружинах ( $L < D$ ) максимумы силовой характеристики, вызванные влиянием торцов магнита, практически отсутствуют. Это обусловлено тем, что вклад торцов в общее усилие втягивания становится заметно меньше, чем усилие на “полочке”, а при небольшом ходе пружины оба максимума сливаются. Магниты с такими силовыми характеристиками также могут быть востребованы в промышленности.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов показали следующее:

взаимодействие торцов постоянных магнитов между собой приводит к возникновению максимумов на силовой характеристике магнитной пружины;

применяя постоянный магнит в форме усеченного конуса вместо цилиндра можно сглаживать максимумы, обусловленные влиянием торцов;

в коротких магнитных пружинах ( $L < D$ ) максимумы сливаются, а их абсолютная величина относительно “полочки” уменьшается;

изменяя размеры магнитной пружины можно изменять ее силовую характеристику  $F(x)$  в широких пределах и получить заранее заданную силовую характеристику.

1. Цивилицин В. Ю. Магнитные сплавы и керамики // Неорганічне матеріалознавство. В 2 т. Енциклопедичне видання. Т. 2, кн. 1: Матеріали і технології / За ред. Г. Г. Гнесіна, В. В. Скорохода. – Київ: Наук. думка, 2008. – С. 598–609.
2. Цивилицин В. Ю., Мильман Ю. В., Гончарук В. А., Бондар И. Б. Магнитная пружина из двух постоянных магнитов // Доп. НАН України. – 2011. – № 1. – С. 81–85.
3. Цивилицин В. Ю., Мильман Ю. В., Гончарук В. А., Бондар И. Б. Оптимизация магнитной пружины конструкции “два постоянных магнита” // Там само. – 2012. – № 2. – С. 122–127.
4. Постоянные магниты. Справочник. – 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред. Ю. М. Пятина. – Москва: Энергия, 1980. – 488 с.

*Институт проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 24.07.2012*

**В. Ю. Цивіліцин, член-кореспондент НАН України Ю. В. Мільман,  
В. А. Гончарук, І. Б. Бондар**

### **Створення магнітних пружин із заданою силовою характеристикою**

*Виконано поглиблене дослідження типової силової характеристики магнітної пружини конструкції типу два постійних магніти. За допомогою магнітної пружини подвоєної довжини експериментально встановлено, що піки на силовій характеристиці зумовлені взаємодією торців постійних магнітів. На коротких магнітних пружинах ( $L < D$ ) два піки на силовій характеристиці зливаються в один. Запропоновано методи згладжування силової характеристики (зменшення або вилучення піків). Показано, що можна отримати практично будь-яку заздалегідь задану силову характеристику, використовуючи постійні магніти спеціальної форми та обмежувачі переміщення пружини.*

**V. Yu. Tsvilitsin**, Corresponding Member of the NAS of the Ukraine **Yu. V. Milman**,  
**V. A. Goncharuk**, **I. B. Bondar**

### **Creation of magnetic spring having a prescribed power characteristic**

*The comprehensive investigation of typical force characteristics of a magnetic spring (construction “two permanent magnets”) is carried out. It is shown that the peaks on the force dependence for a magnetic spring of double length are caused by the interaction of the ends of the permanent magnets. In short magnetic springs ( $L < D$ ), the peaks on the power characteristics merge into one. The methods of smoothing the force characteristics (reduce or eliminate the peaks) are proposed. It is shown that one can get almost any pre-determined force characteristics, by using a special form of permanent magnets and a spring motion limiter.*



УДК 551.2:552.323

О. В. Арясова, Я. М. Хазан

## Максимальная глубина ксенолитов, выносимых кимберлитами, и тепловое состояние литосферы

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)

*Термобарометрическое изучение ксенолитов/ксенокристов из 39 кимберлитов Евразии, Африки и Северной Америки показало, что в большинстве случаев наиболее глубокий ксенолит (а значит, и все остальные) захватывается в пределах деплетированной литосферы. Из этого следует, что в согласии с петролого-геохимическими данными источники кимберлитов располагаются вблизи деплетированной литосферы. По результатам термобарометрии установлено, что с увеличением референтного теплового потока на поверхности, характеризующего литосферную геотерму, глубина наиболее глубокого ксенолита уменьшается.*

За последние примерно 350 млн лет в Евразии и Африке наблюдалось не менее восьми масштабных излияний платобазальтов (трапш), сопровождавшихся близкими по времени и пространственно извержениями карбонатитов и/или кимберлитов. Из синхронности близких пространственно магматических проявлений неизбежно вытекает предположение о том, что все типы магматизма имеют общее происхождение [1, 2]. Наиболее вероятно, что воздействие, вызывающее основной и ультраосновной щелочной магматизм сразу на огромной (в тысячи километров) территории, связано с приходом к подошве литосферы гигантского мантийного плюма.

С приближением к литосфере восходящее движение плюма сменяется латеральным растеканием, в результате формируется “голова” радиусом порядка 1000 км [3]. Последняя, растекаясь латерально, по-видимому, следует рельефу подошвы литосферы, на что указывает корреляция составов магм, генерируемых одним и тем же плюмом, с тектоническим фоном, на котором они изливаются [1, 2, 4].

Магматизм под влиянием растекающейся “головы” мантийного плюма можно трактовать как природный эксперимент по плавлению в условиях подошвы литосферы. В частности, жидкости кимберлитового состава возникают только при взаимодействии плюма

---

© О. В. Арясова, Я. М. Хазан, 2013

с мощной литосферой кратонов (вероятно, с участием флюидов и тепла, поступающих из плюма) в согласии с лабораторными экспериментами по плавлению в системе CMAS — CO<sub>2</sub> [5], которые показали, что кимберлиты выплавляются при давлениях  $\geq 5\text{--}6$  ГПа. Из того что мощная литосфера является необходимым условием генерации расплавов кимберлитового состава, неизбежно следует ассоциация кимберлитового магматизма с древними (архейскими или раннепротерозойскими) структурами, потому что из-за уменьшения потенциальной температуры конвектирующей мантии, начиная с архея [6], деплетированная литосфера “кратонной” мощности не могла возникнуть в постархейское время, что фактически и является физической причиной справедливости так называемого правила Клиффорда.

В настоящей работе изучается, как располагаются источники кимберлитов относительно деплетированной литосферы и как связана их глубина с тепловым состоянием литосферы. С этой целью выполнена одноклинопироксеновая термобарометрия [7] ксенолитов/ксенокристов из 39 кимберлитов Евразии, Африки и Северной Америки (табл. 1). Для каждого из кимберлитов определено давление  $P_{\max}$ , при котором последний раз термализовался наиболее глубокий ксенолит, и тепловой поток  $q$  на поверхности, характеризующий геотерму Хастерока, Чепмена [8] (НС11), наилучшим образом аппроксимирующую результаты термобарометрии. Сопоставление наблюдаемых значений ( $P_{\max}$ ,  $q$ ) с независимо определенным положением глубины, до которой распространены деплетированные перидотиты с высоким отношением Cr/Al [9], показало, что в 37 случаях из 39 наиболее глубокий ксенолит (а значит, и все остальные) был захвачен в пределах деплетированной литосферы. Это подтверждает предположение, что мантийные плюмы достигают границы деплетированной литосферы. Результаты термобарометрии также показывают, что с увеличением теплового потока на поверхности (т. е. фактически температуры литосферы) глубина источников кимберлитов уменьшается.

**Термобарометрическое изучение ксенолитов кимберлитов.** Для сопоставимости результатов все определения равновесных температур и давлений выполнялись с помощью одного и того же одноклинопироксенового термобарометра Нимиса и Тейлора (NT00) [7]. Термобарометр применим к широкому спектру составов гранатовых перидотитов и позволяет выполнять термобарометрические определения по одиночным зернам ксенокристов клинопироксена из разрушенных ксенолитов. Для успешного применения термобарометра NT00 необходимо, чтобы клинопироксен находился в равновесии как с ортопироксеном, так и гранатом. В данном исследовании используются процедуры скрининга, предложенные Нимисом и Тейлором [7, 9]. Программное обеспечение, использовавшееся для термобарометрических расчетов, проверено на тестовом примере [7, 9].

**Параметризация кондуктивных геотерм в литосфере.** Результаты термобарометрии удобно представлять относительно некоторой системы геотерм. Нами используется однопараметрическое семейство геотерм, предложенное Хастероком и Чепменом (НС11) [8], которые модернизировали известную модель РС77. Геотермы НС11 представляют собой стационарные решения уравнения теплопроводности с заданными температурой и тепловым потоком на поверхности, который является параметром семейства.

Геотермы НС11 рассчитываются для определенной структуры коры и литосферы (мощность верхней коры 16 км, полная мощность коры 39 км) и распределения источников тепла (мощность теплогенерации в верхней коре обеспечивает 26% потока тепла, в нижней коре и мантии мощность теплогенерации 0,4 и 0,02 мкВт/м<sup>3</sup> соответственно). Поскольку в реальных условиях мощность теплогенерации может отличаться от задаваемой, то тепловой поток на поверхности является референтным (модельным) тепловым потоком (РТП).



Таблица 1

Порядковый номер кимберлитов	Поле/ регион	Кимберлит	Возраст, млн лет	$q$ , мВт · м <sup>-2</sup>	$P_{\max}$ , ГПа	Литературный источник (см. прим.)
1	Алакит	Айхал	367–344	35,4 ± 1,3	6,8	[1]
2		Комсомольская	367–344	34,6 ± 1,3	6,7	[1]
3		Юбилейная	367–344	38,3 ± 1,2	5,8	[1]
4	Алдан	Алданская		33,1 ± 0,4	3,6	[1]
5		Огонек		33,1 ± 0,6	3,7	[1]
6	Анабар	Хардах		34,3 ± 0,9	4,9	[1]
7	Attawipiskat	Kyle Lake	1100 ± 40	39,7 ± 0,5	5,6	[2]
8		Victor 1	Ранняя юра	38,2 ± 0,5	5,4	[2]
9		X-Ray	Ранняя юра	38,7 ± 0,8	5,1	[2]
10	Australia	Argyle	~1180	39,0 ± 0,8	6,0	[3]
11	Далдын	Удачная	347	36,8 ± 1,2	7,5	[1, 4]
12		Загадочная		35,3 ± 1,1	4,0	[5]
13	SW Greenland		604–555	37,7 ± 1,2	6,0	[6]
14	Каарваал	Bultfontein	84–78	37,8 ± 1,2	5,1	[7, 8]
15		Jagersfontein	85,6 ± 1	35,6 ± 0,6	5,8	[7, 9]
16		N, Lesotho, Monastery	Мел 88 ± 4	38,1 ± 1,0	4,4	[7, 10]
17		Premier	1180	41,5 ± 0,4	5,5	[11]
18		Finsch	118,4 ± 2,2	38,9 ± 0,6	5,5	[12, 13]
19	Карельский кратон	Каави-Куорю	626–589	37,3 ± 0,9	6,0	[14]
20	Малоботу-обинское поле	Дачная		34,5 ± 1,4	4,4	[1]
21		Деймос		37,3 ± 0,8	4,5	[1]
22		Мир	360	35,5 ± 1,0	4,7	[1]
23		Новинка		35,6 ± 1,3	7,4	[1]
24	Montana	Homestead	~50	44,5 ± 1,6	4,3	[15]
25		Williams	Средний эоцен	37,5 ± 1,5	5,3	[16]
26	Накын	Нюрбинская	364	35,2 ± 1,4	6,3	[1]
27	SA off-craton	East Griqualand	~150	38,7 ± 0,8	4,6	[17]
28		Eastern Namaqualand	143–74	39,9 ± 1,8	5,1	[17]
29		Louwrensia	70	39,1 ± 0,9	4,3	[18]
30	Slave	Diavik A154S	55,7 ± 1,2	36,7 ± 1,1	5,9	[19–21]
31		Ekati	53–47,5	35,6 ± 0,6	6,2	[22]
32		Gahcho Kue	542	35,5 ± 1,0	6,4	[23]
33		Jericho	172 ± 2	35,7 ± 1,5	5,8	[24]
34		Kirkland Lake	156	37,1 ± 0,9	5,2	[23]
35	Somerset Isl,	Nikos	103–94	38,6 ± 1,2	4,5	[25]
36		Ham		43,1 ± 0,6	4,5	[26]
37	Верхняя Муна	Комсомольская-Магнитная		36,7 ± 0,7	6,5	[1]
38	Zimbabwe	Murova, Sese	Sese: 538 ± 11	41,4 ± 0,9	4,7	[27]
39	Золотица	Архангельская	380–360	35,1 ± 0,9	5,5	[28]

Примечание. Нумерация соответствует литературной ссылке: 1 – Ashchepkov et al., 2010; 2 – Sage, 2000; 3 – Luguët et al., 2009; 4 – Boyd et al., 1997; 5 – Nimis et al., 2009; 6 – Sand et al., 2009; 7 – Grègoire et al., 2003; 8 – Simon et al., 2007; 9 – Burgess, Harte, 2004; 10 – Simon et al., 2003; 11 – Viljoen et al., 2009; 12 – Gibson et al., 2008; 13 – Lazarov et al., 2009; 14 – Lehtonen et al., 2004; 15 – Hearn, Jr., 2004; 16 – Hearn et al., 1984; 17 – Janney et al., 2010; 18 – Boyd et al., 2004; 19 – Pearson et al., 1999; 20 – Aulbach et al., 2007; 21 – van Achtebergh et al., 2004; 22 – Menzies et al., 2004; 23 – Grütter, 2009; 24 – Kopylova et al., 1999; 25 – Schmidberger, Francis, 1999; 26 – Jago, Mitchell, 1987; 27 – Smith et al., 2009; 28 – Lehtonen et al., 2008.

**Оценка РТП и  $P_{\max}$ .** Для каждого кимберлитового проявления можно выбрать геотерму, обеспечивающую наименьшее среднеквадратичное отклонение от результатов термобарометрии. Если в результате термобарометрических расчетов известно  $N$  значений температур и давлений соответственно  $T_i, P_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ), то среднеквадратичное отклонение  $S(q)$  давлений и температур от геотермы:  $T = T(P, q)$  (или  $P = P(T, q)$ ), где  $q$  — РТП, определяется следующим образом [8]:

$$S^2(q) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{T_i - T(P_i, q)}{\sigma_T} \right)^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{P_i - P(T_i, q)}{\sigma_P} \right)^2. \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_T$  и  $\sigma_P$  — погрешности определения температуры и давления соответственно, основывающиеся на калибровке термобарометра. Нами использована калибровка, предложенная в статье [7] ( $\sigma_T = 30$  К и  $\sigma_P = 0,23$  ГПа). Для каждого кимберлитового проявления находилось значение РТП  $q$ , при котором достигалось минимальное значение  $S(q)$ :  $S_{\min} = \min(S(q))$ . Статистическая погрешность определения РТП оценивалась как полуширина  $\sigma$  кривой  $S(q)$  на уровне  $2^{1/2} S_{\min}$ . Оценка референтного теплового потока и его статистической погрешности для рассмотренных кимберлитов приведена в табл. 1.

Менее надежным является определение давления  $P_{\max}$  наиболее глубокого ксенолита/ксенокрита. В частности, по случайным причинам могут быть захвачены, вынесены на поверхность и/или обнаружены только ксенолиты/ксенокриты, изначально находившиеся вдали от источника. С другой стороны, не полная уравновешенность минералов ксенолита или аналитическая погрешность может привести к появлению ошибочной точки на  $PT$ -диаграмме, определяющей максимальную глубину. Наконец, давление  $P_{\max}$  может систематически быть меньше глубины источника. Последнее связано с тем, что “всплывающие транслитосферные дайки”, транспортирующие кимберлитовые расплавы на поверхность [10, 11], становятся неустойчивыми только по достижении определенной критической длины  $a_c$ . Последняя зависит от разности плотностей  $\Delta\rho$  вмещающих пород и расплава, размера  $r$  зоны неупругой деформации на кончике трещины и всестороннего давления  $P_{\text{lith}} = \rho g H$ , играющего в мантии роль прочности по отношению к растяжению [12]. Оценить  $a_c$  можно, приравняв напряжение  $K_I/\sqrt{2\pi r}$  на кончике трещины литостатическому давлению ( $K_I = \Delta p \sqrt{\pi a_c}$  — коэффициент интенсивности напряжений растяжения,  $\Delta p$  — избыточное давление в трещине; по порядку величины  $\Delta p \sim \Delta \rho g a_c$ ):

$$a_c = 2^{1/3} \left( \frac{\rho}{\Delta\rho} \right)^{2/3} H^{2/3} r^{1/3}, \quad (2)$$

где  $H \sim 200$  км,  $\rho/\Delta\rho = 10$ – $100$ ,  $r = 1$ – $10$  мм (размеры зерна),  $a_c = 2$ – $20$  км.

Таким образом, первые ксенолиты захватываются на расстоянии  $> 2$ – $20$  км от места зарождения трещины. Кроме того, в момент страгивания “плавучесть” трещины равна нулю. Она возрастает из-за роста трещины и увеличения разности плотности твердых пород и расплава в процессе всплывания трещины (сжимаемость расплава выше, чем вмещающих пород), но трещина должна пройти некоторое расстояние, прежде чем скорость течения расплава в ней достигнет значений около 1 м/с, достаточных для транспортировки ксенолитов сантиметрового размера (при  $\Delta\rho/\rho \sim 0,1$  и вязкости расплава порядка 0,1 Па · с).

Несмотря на то что точность определения РТП и в особенности  $P_{\max}$  не очень велика, именно эти величины дают непосредственную информацию о тепловом состоянии литосферы в эпоху кимберлитового магматизма и о глубине, на которой располагается его источник.

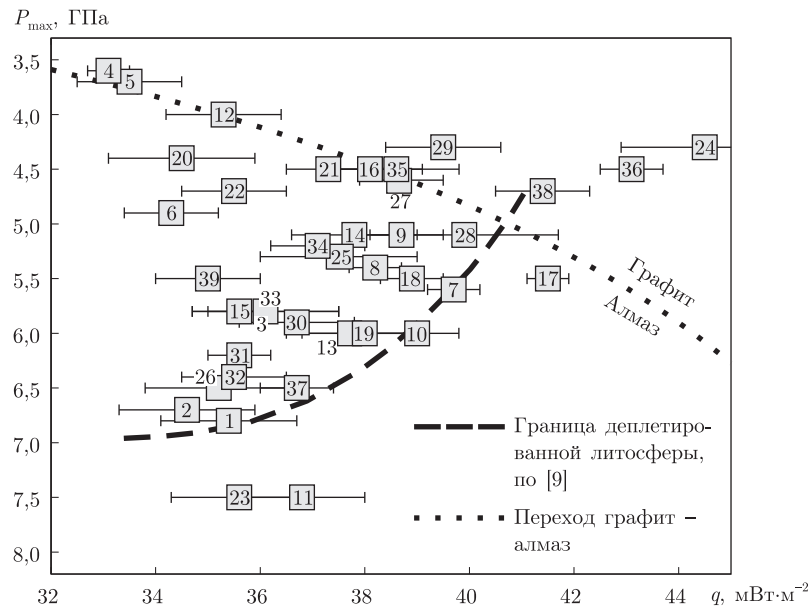


Рис. 1. Результаты термобарометрического изучения 39 кимберлитов Канады, Африки, Сибири и севера ВЕП (числа в квадратах соответствуют нумерации в табл. 1). Для каждого кимберлита определялись глубина (равновесное давление) наиболее глубокого ксенолита и наилучшая геотерма из семейства HC11 [8], т. е. РТП на поверхности (параметр семейства)

Отметим также, что при литостатическом давления около 4,5–5 ГПа скачкообразно уменьшается растворимость  $\text{CO}_2$  в кимберлитовом расплаве [13], и плотность последнего резко падает. По-видимому, после этого скорость дайки, транспортирующей кимберлитовый расплав, достигает значений  $> 10$  м/с, фиксируемых по наблюдениям диффузионной потери аргона зернами флогопита [14]. В рассмотренной выборке практически отсутствуют кимберлитовые проявления с максимальной глубиной ксенолитов, меньшей 4,5–5 ГПа. Это является серьезным аргументом в пользу того, что доставка кимберлитов на поверхность происходит во “всплывающих дайках”, как предположили Спенс, Туркотт [10] и Листер, Керр [11].

**Результаты термобарометрического исследования: связь между тепловым состоянием литосферы и глубиной источников кимберлитового магматизма.**

Результаты термобарометрии, приведенные в координатах  $(q, P_{\text{max}})$ , иллюстрирует рис. 1.

Как обсуждалось в предыдущем разделе, значения глубины наиболее глубокого ксенолита подвержены влиянию случайных факторов. Поэтому реальный физический смысл может иметь только огибающая наблюдаемых данных. Точки на рис. 1, за некоторыми исключениями, образуют плотное облако с довольно четко выраженными верхней и нижней границами.

Глубина, на которой захватывается первый ксенолит, отмечает нижнюю границу “алмазного окна” для определенного кимберлита. Как следует из рис. 1, с увеличением РТП, т. е. прогретости литосферы, нижняя граница “алмазного окна” поднимается. При этом его верхняя граница (переход графит/алмаз) понижается, и ширина “алмазного окна” уменьшается от примерно 3 ГПа (около 100 км) при РТП  $35 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-2}$  до нуля при РТП около  $41 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Грюттер и др. [15] калибровали барометр P38, который использует данные  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  для ксенокристов граната в кимберлитах и позволяет определить максимальную глубину распространения в мантии деплетированных перидотитов с высоким отношением  $\text{Cr}/\text{Al}$ . При помощи барометра Грюттер [9] оценил положение границы деплетированной литосферы для более 50 кимберлитовых проявлений и сопоставил эти результаты с оценками РТП (см. табл. 2 и рис. 9 в [9]). Поскольку оценки РТП, использованные Грюттером [9], относятся к системе геотерм РС77, то эти оценки требуют корректировки для использования вместе с геотермами НС11. Прямым сопоставлением геотерм РС77 и НС11 в диапазоне давлений 3,5–4,5 ГПа, к которому относятся значения РТП, приведенные в [9], можно приближенно оценить, что поправки к РТП варьируются от  $-0,5$  до  $-2$  мВт/м<sup>2</sup> в интервале РТП от 35 до 45 мВт/м<sup>2</sup>. (Штриховая линия на рис. 1 — огибающая откорректированных данных, по [9].)

Огибающая данных, представленных нами, практически совпадает с огибающей, приведенной в публикации [9]. За исключением двух сибирских кимберлитов (Удачная (поле Далдын) и Новинка (Малоботуобинское поле)), все исследованные кимберлиты захватили наиболее глубокие ксенолиты (из числа попавших в выборку) в пределах деплетированной литосферы. Это означает, что источники кимберлитов в большинстве случаев располагаются вблизи границы деплетированной литосферы, т. е., согласно общепринятой точки зрения, состав кимберлитов должен нести следы формирования в метасоматизированной деплетированной мантии.

Если, как следует из синхронности извержения внутриплитовых магматитов, кимберлиты генерируются под влиянием мантийного плюма, то последний должен был достичь границы деплетированной области. Нужно подчеркнуть, что из-за сильной зависимости вязкости горных пород от температуры существуют два различающихся режима остановки мантийных плюмов или, в более общей формулировке, формирования реологического подслоя, разделяющего области кондуктивного и конвективного теплопереноса в мантии. Помимо случая, рассматриваемого выше (остановка на границе деплетированной литосферы из-за плотностного контраста), быстрое возрастание вязкости, вследствие уменьшения температуры, может привести к смене восходящего движения плюма латеральным растеканием, несмотря на его положительную плавучесть. Вопрос о том, в каких условиях реализуется каждый из этих режимов, представляет значительный геодинамический интерес и будет предметом дальнейших исследований.

1. *Chalapathi Rao N. V., Lehmann B.* Kimberlites, flood basalts and mantle plumes: New insights from the Deccan Large Igneous Province // *Earth-Sci. Rev.* – 2011. – **107**. – P. 315–324.
2. *Арясова О. В., Хазан Я. М.* Взаимосвязь между траппами, карбонатитами и кимберлитами и ее возможные причины // *Доп. НАН України.* – 2012. – № 5. – С. 97–104.
3. *White R., McKenzie D.* Magmatism at rift zones: The generation of volcanic continental margins and flood basalts // *J. Geophys. Res.* – 1989. – **94**. – P. 7685–7729.
4. *Белов С. В., Лапин А. В., Толстов А. В., Фролов А. А.* Минерагения платформенного магматизма (траппы, карбонатиты, кимберлиты). – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния РАН, 2008. – 537 с.
5. *Gudfinnsson, G. H., Presnall D. C.* Continuous gradations among primary carbonatitic, kimberlitic, melilititic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet lherzolite at 3–8 GPa // *J. Petrol.* – 2005. – **46**. – P. 1645–1659.
6. *Herzberg C., Condie K., Korenaga J.* Thermal history of the Earth and its petrological expression // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2010. – **292**. – P. 79–88.
7. *Nimis P., Taylor W. R.* Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part 1. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2000. – **139**. – P. 541–554.
8. *Hasterok D., Chapman D. S.* Heat production and geotherms for the continental lithosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2011. – **307**. – P. 59–70.

9. Grütter H. S. Pyroxene xenocryst geotherms: Techniques and application // *Lithos*. – 2009. – **112S**. – P. 1167–1178.
10. Spence D., Turcotte D. Buoyancy-driven magma fracture – a mechanism for ascent through the lithosphere and the emplacement of diamonds // *J. Geophys. Res.* – 1990. – **95**. – P. 5133–5139.
11. Lister J. R., Kerr R. C. Fluid-mechanical models of crack propagation and their application to magma transport in dykes // *Ibid.* – 1991. – **96**. – P. 10049–10077.
12. Khazan Y. M., Fialko Y. A. Fracture criteria at the tip of fluid-driven cracks in the Earth // *Geophys. Res. Lett.* – 1995. – **22**, No. 18. – P. 2541–2544.
13. Рябчиков И. Д., Гирнис А. В. Происхождение низкокальциевых кимберлитовых магм // *Геология и геофизика*. – 2005. – **46**, № 12. – С. 1223–1233.
14. Kelley S. P., Wartho J.-A. Rapid kimberlite ascent and the significance of Ar–Ar ages in xenolith phlogopites // *Science*. – 2000. – **289**, No 5479. – P. 609–611.
15. Grütter H. S., Latti D., Menzies A. Cr-saturation arrays in concentrate garnet compositions from kimberlite and their use in mantle barometry // *J. Petrol.* – 2006. – **47**. – P. 801–820.

*Институт геофизики им. С. И. Субботина  
НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 11.09.2012*

**О. В. Арясова, Я. М. Хазан**

### **Максимальна глибина ксенолітів, що виносяться кимберлітами, і тепловий стан літосфери**

*Термобарометричне вивчення ксенолітів/ксенокристів із 39 кимберлітів Євразії, Африки та Північної Америки показало, що в більшості випадків найбільш глибокий ксеноліт (а отже, й усі інші) захоплюється в межах деплетованої літосфери. Звідки випливає, що в узгодженні з петролого-геохімічними даними джерела кимберлітів розташовуються поблизу деплетованої літосфери. За результатами термобарометрії також випливає, що зі збільшенням референтного теплового потоку на поверхні, який характеризує літосферну геотерму, глибина найглибшого ксеноліта зменшується.*

**O. V. Aryasova, Ya. M. Khazan**

### **Maximum depth of xenoliths taken out by kimberlites and a thermal state of the lithosphere**

*Thermobarometry of xenoliths/xenocrysts from 39 kimberlites of Eurasia, Africa, and North America demonstrates that mostly the deepest xenolites, as well as all the other, are exhumed from the depleted lithosphere, by implying in agreement with petrologic and geochemical data that the kimberlite sources are situated in a vicinity of the depleted lithosphere base. It follows from the thermobarometric data that the deepest xenolith depth decreases with increasing the reference heat flow characterizing a lithospheric geotherm.*

Н. Л. Миронцов

## Метод построения геоэлектрической модели пласта-коллектора по данным электрометрии скважин

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)

Рассмотрены различные подходы при выборе геоэлектрической модели пласта. На примере аппаратуры МЭК-И показано, как с помощью конструктивно простых многозондовых комплексов возможно точное описание самых сложных таких моделей, включая модели, учитывающие гидродинамические процессы при бурении скважин. Показано, что предложенный метод построения геоэлектрической модели не ограничивает класс возможных классических многослойных моделей.

Параметр пласта, который представляет наибольший интерес для интерпретации, — удельное электрическое сопротивление (УЭС,  $\rho$ ) незатронутой (contaminated) буровым раствором части пласта  $\rho_{пл}$  [1]. В простейшей модели бесконечного пласта (рис. 1) на результаты каротажа напротив исследуемого пласта, кроме величины  $\rho_{пл}$  будут влиять также величины УЭС промытой зоны  $\rho_{п.з}$ , зоны проникновения  $\rho_{з.пр}$ , скважины  $\rho_c$ . Величина такого влияния определяется геометрией модели, а именно диаметрами скважины  $d_c$  ( $d = 2r_c$ ), зоны

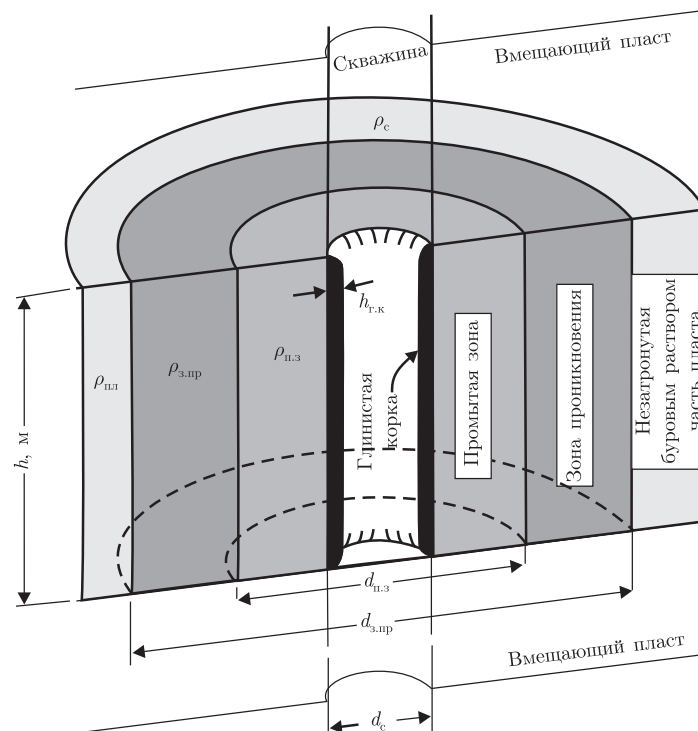


Рис. 1. Четырехслойная модель проницаемого пласта конечной мощности

© Н. Л. Миронцов, 2013

проникновения  $d_{з.пр}$ , промытой зоны  $d_{п.з}$  (величины проводимости соответствующих частей модели будем обозначать теми же индексами).

При конечной мощности пласта  $h$  влияние будут оказывать и вмещающие породы. Заметим, что в научной литературе (англоязычной) обычно  $r_з$  считается от оси прибора (для осесимметричной модели). В то же время в русскоязычной терминологии и при практическом расчете интерпретаторы зачастую отсчитывают  $r_з$  от стенки скважины, т. е. от величины  $r_c$ .

Принято также называть модель однородного пласта — однослойной; однородного пласта, пересеченного скважиной, — двухслойной; модель скважина + зона проникновения + зона пласта, незатронутая буровым раствором, — трехслойной; модель скважина + промытая зона + зона проникновения + зона пласта, незатронутая буровым раствором, — четырехслойной.

Вопрос реального профиля проводимости вдоль пласта играет важную роль по нескольким причинам:

во-первых, его форма определяет фильтрационные свойства продуктивного пласта;

во-вторых, так как нельзя восстановить дифференциальный профиль проводимости в каждой точке, мы вынуждены описывать его некой моделью с ограниченным числом параметров. Соответственно выбранный тип модели резко ограничит класс возможных решений.

На практике мы имеем ограниченное количество зондов и, значит, при решении обратной задачи — ограниченное количество независимых переменных. В связи с этим возникает ограничение на количество параметров модели. Наиболее известные созданные программы численной интерпретации ЭК и ИК ограничены использованием трех- и совсем редко четырехслойными моделями пласта. В общем случае строение зоны весьма сложно и не может быть строго описано кусочнопостоянной моделью. Этот вывод подтверждает эксперимент: полученные с помощью ВИКИЗ [2] профили УЭС для двух моментов измерений ( $a$ ,  $b$ ) и при различных минерализациях бурового раствора демонстрирует рис. 2 [3]. Такие данные позволяют оценить адекватность модели, представленной на рис. 1, а также установить, что вопрос выбора модели для разрезов недавно пробуренных скважин нетривиальный и может зависеть еще и от времени после бурения.

На примере электрического каротажа покажем, как с помощью многозондовых комплексов возможно решить проблему ограничения класса, что позволяет получить результаты для любой многослойной модели пластов: двух-, трех- или даже четырехслойных. Для этого рассмотрим аппаратуру МЭК-И [4].

Измерение различных КС, каждое из которых соответствует различной глубине исследования, позволяет определять вообще говоря неограниченное количество геоэлектрических параметров каждого пласта. Действительно, в общем случае можно производить непрерывное измерение (для каждого положения зонда), и тогда мы получим фактически непрерывное сканирование радиального распределения УЭС околоскважинного пространства (от максимально удаленного по глубине, соответствующего глубине исследования классическим БК-3, до минимального, соответствующего радиусу скважины), что фактически соответствует бесконечному числу зондов различной глубинности. Другими словами, для интервала времени  $\Delta t$ , на котором изменяется величина  $\Delta U = U_i^A - U_i^{Ab,At}$ , определяем функцию:

$$\tilde{\rho}(\Delta U, \rho(\vec{r})) = K(\Delta U) \frac{\Delta U(T)}{I(\Delta U, \rho(\vec{r}))}.$$

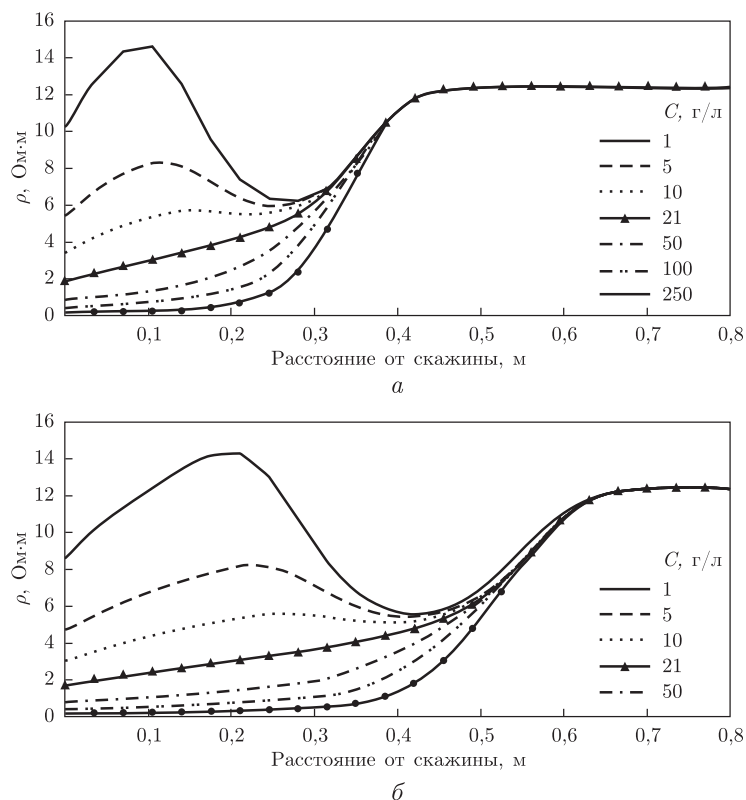


Рис. 2. Радиальное распределение УЭС при различных концентрациях бурового раствора для хорошо проницаемого и нефтенасыщенного слоя. Активное гидродинамическое воздействие на пласт:  $a$  — 0,6 сут;  $b$  — 3 сут.

Параметры пласта:  $K_n = 21,3\%$ ,  $K_{np} = 87,6$  мД,  $K_n = 70,8\%$

Здесь  $\rho(\vec{r})$  — пространственное распределение УЭС среды;  $\rho_i$  — КС;  $I_i$  — сила тока, протекающего между электродом  $A$  и электродами  $At$ ,  $Ab$  для  $i$ -го измерения (геометрический фактор  $K_i$  также будет отличаться для каждого значения  $U_i^A - U_i^{Ab,At}$ );  $U_i^A - U_i^{Ab,At}$  — измеряемая разность потенциалов ( $U_i^A$  — потенциал электрода  $A$ ;  $U_i^{Ab,At}$  — общая величина потенциала электродов  $At$  и  $Ab$ , конструктивно соединенных низкоомной шиной. Считается, что их потенциалы относительно бесконечно удаленной точки равны). Фактически ограничение количества измерений будет определяться необходимым временем для каждого такого измерения и временем нахождения зонда в каждой точке по оси скважины (последняя определяется скоростью каротажа).

Следовательно, разделяя пласт на зоны фиксированных размеров (границами зон будут цилиндры, соосные со скважиной) и определяя УЭС каждой зоны, мы сможем аппроксимировать модель пласта любого количества слоев. При этом, если УЭС соседних зон совпадает, значит эти зоны относятся к одному слою в классической терминологии.

Согласно представленным на рис. 3 данным при решении обратной задачи для МЭК-И, следует, что рассмотренная модель есть четырехслойная. Выбранные размеры зон (0,05 м) позволяют описать и модель пласта, представленную на рис. 2.

Таким образом, на основании изложенного выше можно сделать следующий вывод, что использование конструктивно простых многозондовых комплексов ЭК или ИК позволяет



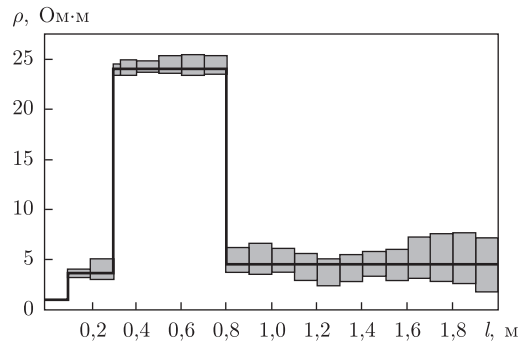


Рис. 3. Пример решения обратной задачи МЭК-И, не ограниченный четырехслойной моделью пласта

без привлечения дополнительных методов восстанавливать геоэлектрические параметры самых актуальных моделей пластов даже с учетом гидродинамических процессов при бурении скважин.

1. Дажнов В. Н. Интерпретация результатов геофизических исследований скважин. – Москва: Недра, 1972. – 368 с.
2. Технология исследования нефтегазовых скважин на основе ВИКИЗ. Методическое руководство / Под ред. М. И. Эпова, Ю. Н. Антонова. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния РАН, 2000. – 121 с.
3. Ельцов И. Н., Кашеваров А. А., Нестерова Г. В. Гидродинамические процессы при бурении скважины и их влияние на результаты геофизических исследований // Геофиз. журн. – 2009. – **31**, № 4. – С. 132–141.
4. Миронцов Н. Л. Импульсный боковой каротаж с повышенным пространственным разрешением // Доп. НАН України. – 2010. – № 5. – С. 120–122.

Институт геофизики им. С. И. Субботина  
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 21.08.2012

**М. Л. Миронцов**

### **Метод побудови геоелектричної моделі пласта-колектора за даними електрометрії свердловин**

*Розглянуто різні підходи при виборі геоелектричної моделі пласта. На прикладі апаратури МЕК-І показано, як за допомогою конструктивно простих багатозондових комплексів можливий точний опис найскладніших цих моделей, включаючи моделі, що враховують гідродинамічні процеси при бурінні свердловин. Показано, що запропонований метод побудови геоелектричної моделі не обмежує клас можливих класичних багатозондових моделей.*

**M. L. Myrontsov**

### **A method of construction of a geoelectrical model of reservoir bed by the data of borehole electrical measurements**

*Various approaches to the choice of a geoelectrical model of bed are considered. In terms of MEK-I equipments, it is shown how such most complicated models including those, in which hydrodynamic processes during borehole drilling are taken into account, can be described accurately through the use of multiprobe complexes simple in design. It is shown that the proposed method of construction of a geoelectrical model does not limit the class of possible classical multibed models.*

С. А. Станкевич, О. В. Титаренко, Н. Н. Харитонов, В. Н. Хлопова

## Картирование загрязненности атмосферы Приднепровского промышленного района диоксидами азота и серы с использованием спутниковых данных

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Лялько)

*Проведен анализ пространственного распределения и распространения динамики загрязнения атмосферы Приднепровского промышленного района соединениями диоксида азота и серы путем сопоставления данных стационарных наземных измерений и спутниковых наблюдений атмосферы в 2009–2011 гг. Установлено, что концентрация диоксида азота в воздухе Днепропетровска и Днепродзержинска превышает в два раза предельно допустимую, а наибольшая площадь распространения диоксида серы наблюдается над индустриальной агломерацией городов Кривой Рог, Вольногорск и Днепродзержинск.*

Степень загрязнения атмосферы от антропогенных источников зависит от определенного сочетания метеорологических факторов. При постоянных параметрах выбросов уровень загрязнения атмосферы характеризуется направлением, видом переноса и рассеивания примесей в воздухе, интенсивностью солнечной радиации, которая приводит к фотохимическим превращениям токсических веществ, возникновению вторичных продуктов загрязнения, росту количества и продолжительности выпадения осадков, способствующих “вымыванию” примесей из атмосферы. Рассеивающая способность атмосферы зависит от вертикального распределения температуры и скорости ветра, условий интенсивного турбулентного обмена воздушных слоев [1]. В итоге, в одном случае одни вещества будут разноситься на большие расстояния от источника загрязнения, а в другом — концентрироваться в районе их выброса.

В последнее десятилетие, вследствие возобновления темпов промышленного развития и урбанизации, загрязнение воздушной среды становится главной экологической проблемой в промышленных городах юго-востока Украины [2]. Постоянное превышение уровня предельно допустимых концентраций (ПДК) техногенной пыли, диоксида азота, формальдегида, фенола и аммиака и некоторых других поллютантов в атмосфере городских агломераций приводит к образованию кислотных дождей, фотохимического смога, а также способствует росту числа заболеваний среди местного населения, в особенности детей [3]. Опасность кислотных дождей состоит в том, что они могут выпадать на расстоянии многих сотен и тысяч километров от источника первичного выброса веществ. Сернистый ангидрид поступает в атмосферу при сжигании органического топлива, а диоксид азота образуется в результате окисления азота воздуха при высоких температурах, а также при разложении и окислении азотных соединений, присутствующих в топливе. В атмосферу диоксид азота поступает как в виде теплых выбросов крупных промышленных предприятий и электростанций, так и в виде “низких” холодных выбросов транспорта [4].

Целью наших исследований было проведение анализа пространственного распределения и распространения динамики загрязнения атмосферы Приднепровского промышленного района соединениями диоксида азота и серы путем сопоставления данных стационарных наземных измерений и спутниковых наблюдений атмосферы в 2009–2011 гг.

**Спутниковые системы дистанционного зондирования атмосферы.** Базовым принципом дистанционного зондирования атмосферы является измерение спектральной интенсивности электромагнитного излучения в определенных спектральных диапазонах с целью исследования физических параметров среды. Это возможно вследствие наличия спектральных полос поглощения и собственного инфракрасного или микроволнового излучения в соответствии с законом Кирхгофа. Следовательно, спектральная интенсивность проходящего через атмосферу излучения является функцией ее газового состава и температуры [5].

Для измерения параметров атмосферы Земли используются специализированные сенсоры оптического или микроволнового диапазонов, устанавливаемые на спутниковые системы дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ). Из функционирующих в настоящее время спутниковых систем дистанционного зондирования атмосферы наиболее известны европейские Envisat (спектрометры GOMOS, MIPAS, SCIAMACHY), MetOp (спектрометры IASI, GOME-2, HIRS/4) и американские EOS (инфракрасные спектрометры MODIS, AIRS, OMI, TES, микроволновые радиометры HIRDLS, MLS) и NPOESS (спектрометр ультрафиолетового/видимого диапазона OMPS) [6].

Основные технические характеристики бортовой аппаратуры для измерения параметров атмосферы Земли функционирующих спутниковых систем приведены в табл. 1.

**Условия исследований и методы наземных наблюдений.** Основные крупные индустриальные центры природно-экономического региона Приднепровья представлены городами Днепропетровской, Кировоградской и Запорожской областей. Добыча и переработка железной, урановой и полиметаллических руд связаны с городскими агломерациями: территории Днепропетровска, Днепродзержинска, Кривого Рога, Желтых Вод и Вольногорска. Все они расположены в центральной и западной частях Днепропетровской области. Анализ розы ветров показывает, что за период 2009–2011 гг. на территориях Днепропетровска и Кривого Рога преобладали северо-восточные направления ветра, а территории Днепродзержинска — южные. Ландшафт Днепропетровской области представляет собой волнистую равнину высотой 100–200 м. Реки Ингулец, Саксагань, Желтая и Базавлук протекают в западной части области, расположенной в Приднепровской возвышенности. Северо-западная часть области постепенно понижается в юго-восточном направлении и обрывается к Днепру крутым уступом.

**Обработка данных.** Оценка загрязнения атмосферы Приднепровского промышленного района диоксидами азота и серы проводилась по результатам измерений спутникового спектрометра EOS/OMI с заверкой по наземным данным. В качестве исходных данных использовались информационные продукты уровня 3 Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (GES DISC) NASA за 2009–2011 гг.: содержания тропосферного  $\text{NO}_2$  в молекулах на квадратный сантиметр ([http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/Aura/data-holdings/OMI/omno2e\\_v003.shtml](http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/Aura/data-holdings/OMI/omno2e_v003.shtml)), а также приземного  $\text{SO}_2$  в единицах Добсона ([http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/Aura/data-holdings/OMI/omso2e\\_v003.shtml](http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/Aura/data-holdings/OMI/omso2e_v003.shtml)), доступные через поисковую подсистему Mirador (<http://mirador.gsfc.nasa.gov/>). Вырезка территориальных сегментов, выбор требуемых слоев данных и ежемесячное осреднение значений производились при помощи web-сервиса Giovanni (<http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/giovanni/>). В результате было получено 36 сегментов измерений на регулярной сетке (рис. 1) для каждого информационного продукта EOS/OMI.

Наземные измерения состояния приземного слоя воздуха проводились в трех лабораториях городов Днепропетровск, Днепродзержинск, Кривой Рог, находящихся в подчинении

Таблица 1

Спутниковая система	Аппаратура	Спектральный диапазон, мкм	Спектральное разрешение, мкм	Полоса обзора, км	Пространственное разрешение, км	Атмосферные продукты
Envisat	GOMOS	0,25–0,95	0,17–0,20	120	15–40	O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, аэрозоли
	MIPAS	4,15–14,6	1,6–2,0	150	3 · 30	O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ClONO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
	SCIAMACHY	0,24–2,40	$0,2 \cdot 10^{-3}$ – $0,5 \cdot 10^{-3}$	960	32 · 215	O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , BrO, SO <sub>2</sub> , HCHO, H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , аэрозоли
MetOp	IASI	3,62–15,5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1066	12–18	O <sub>3</sub> , аэрозоли
	GOME-2	0,24–0,79	$0,135 \cdot 10^{-3}$	960	80 · 40	O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , BrO, SO <sub>2</sub> , HCHO
	HIRS/4	3,8–15,0	0,5–0,7	2160	10–16	CO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O
EOS	MOPITT	2,2–4,7	0,22–0,55	650	22	CO, CH <sub>4</sub>
	AIRS	3,74–15,4	$4,9 \cdot 10^{-3}$	1650	13,5–19,5	CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , аэрозоли
	OMI	0,27–0,5	$0,45 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$	2600	13 · 24	O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , HCHO, BrO, OClO, аэрозоли
	TES	3,2–15,4	$2,9 \cdot 10^{-4}$ – $8,5 \cdot 10^{-4}$	5,3 · 8,5	0,53 · 5,3	H <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, HNO <sub>3</sub>
	HIRDLS	6–18 мм	$4 \cdot 10^{-5}$ – $8 \cdot 10^{-5}$	500	10 · 300	O <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CHClF <sub>2</sub> , CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
	MLS	118–2250 ГГц	400–510 МГц	300	1,5 · 3	H <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub> , HCN, ClO, N <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CN, CO, HCl, HOCl, BrO, CH <sub>3</sub> CN
NPOESS	OMPS	0,25–0,38	$10^{-3}$	2800	50–250	O <sub>3</sub> , BrO, HCHO, NO <sub>2</sub> , OClO, SO <sub>2</sub>

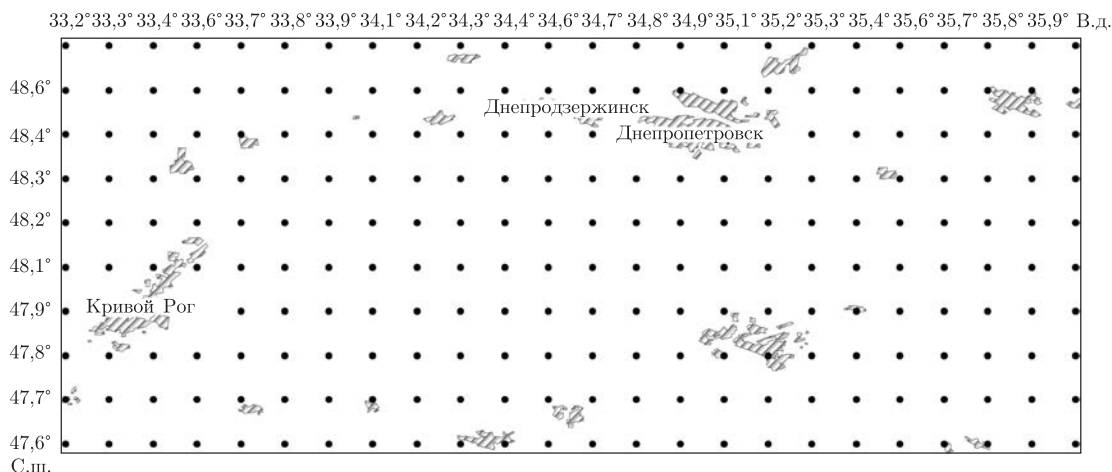


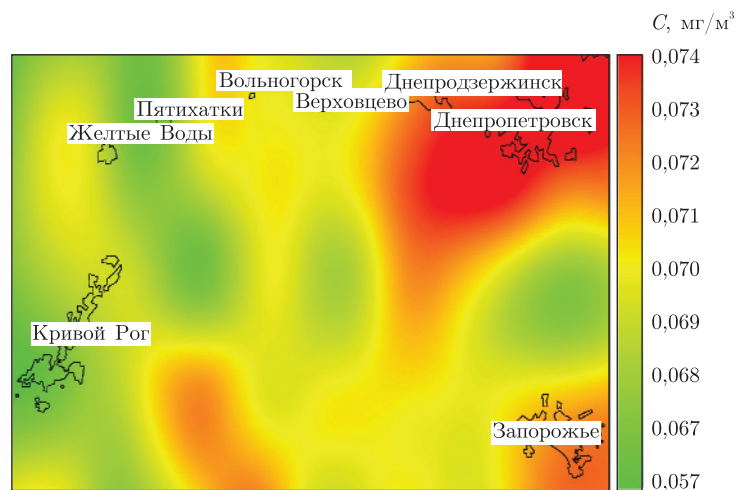
Рис. 1. Сетка спутниковых атмосферных измерений Приднепровского промышленного района

Днепропетровского областного центра по гидрометеорологии. Систематическая информация о содержании токсикантов собирается в Гидрометцентре благодаря организации сети стационарных постов: 6 — в Днепропетровске и по 5 — в Днепродзержинске и Кривом Роге. Уровень загрязнения воздуха устанавливался с помощью лабораторных, экспрессных и автоматических методов контроля. Полученные среднесуточные, среднемесячные и среднегодовые данные фоновоего мониторинга исследуемых веществ в атмосферном воздухе сравнивались с ПДК.

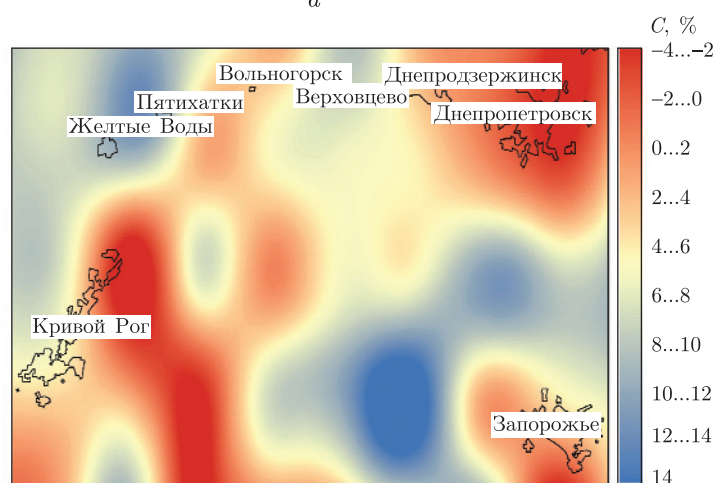
Для наземной заверки спутниковых данных использовались среднемесячные значения концентрации  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$  за 2009–2011 гг. Значения спутниковых измерений на регулярной сетке интерполировались методом обратных квадратов в точки наземных измерений и по этим данным строилась линейная регрессия. Средняя оценка надежности регрессии по 36 измерениям в каждой точке при помощи статистики Фишера составила 0,62 [7]. Далее спутниковые измерения на регулярной сетке пересчитывались, согласно уравнениям регрессии, для района исследований.

Полученные 36 карт среднемесячных концентраций  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$  позволили провести анализ временных рядов наблюдений. Картировались: среднемесячные за период наблюдений значения, определяемые в  $\text{мг}/\text{м}^3$ ; среднегодовой прирост концентрации — в %; годовая периодическая составляющая концентрации — в ‰. Результирующие карты распределений указанных величин представлены на рис. 2 и 3.

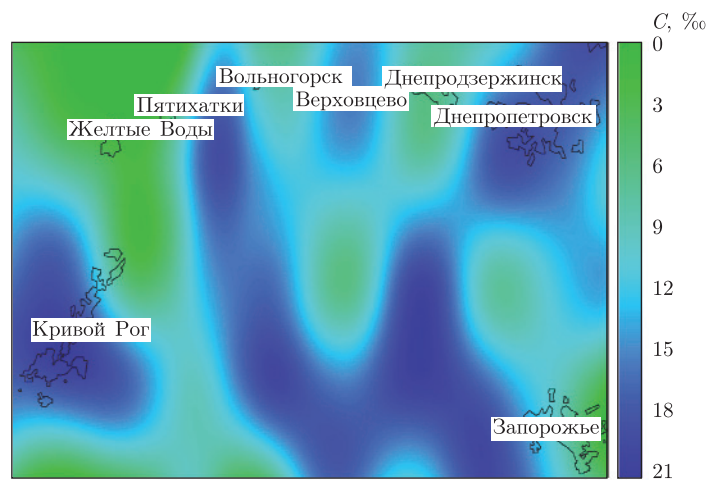
**Результаты исследований.** Анализ карт распределения концентраций диоксида азота и серы в атмосфере Днепропетровского промышленного района свидетельствует о формировании определенных циркуляционных потоков аэрозолей. Очевидно, что их образование зависит от мощности источников загрязнения. Несомненно, что характер распространения факелов по территории области обусловлен фотохимическими свойствами токсикантов, особенностями мегарельефа местности, включая русла рек. Концентрация диоксида азота в воздухе городов Днепропетровск и Днепродзержинск превышала в два раза значение ПДК (см. *a* на рис. 1) [8]. Несколько меньшее содержание  $\text{NO}_2$  в воздухе зафиксировано вблизи Кривого Рога, а также над городами Вольногорск и Запорожье. Сопоставление данных анализа временных рядов, согласно оценке среднегодового прироста концентраций  $\text{NO}_2$  в атмосфере (см. *b* на рис. 2), также свидетельствует о повышенном риске накопления диоксида азота над указанными городскими агломерациями.



a

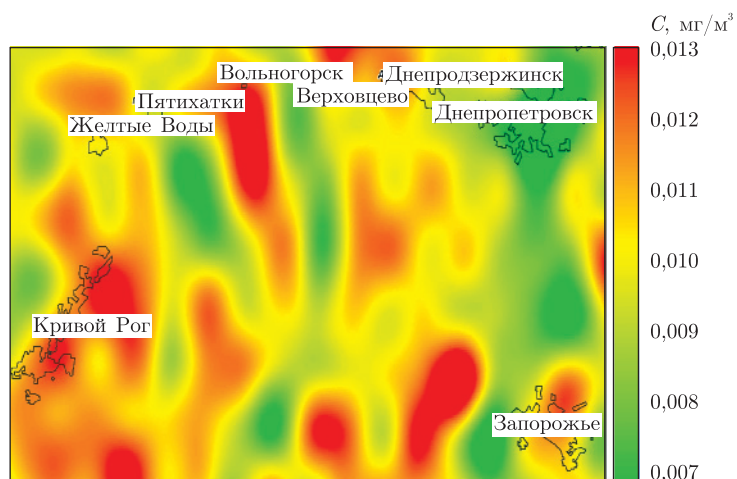


б

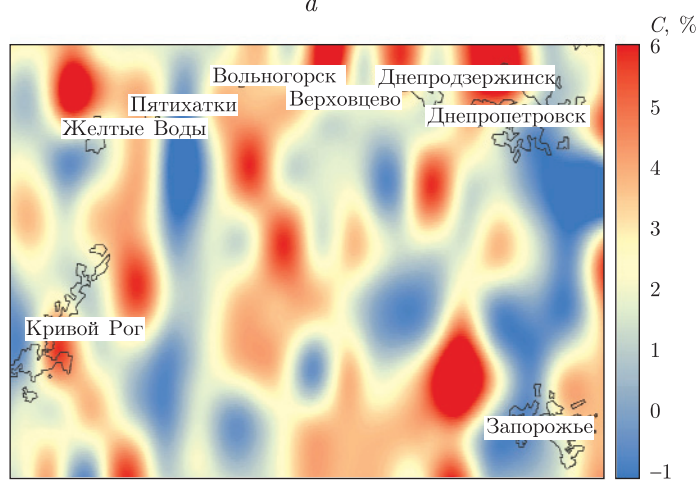


в

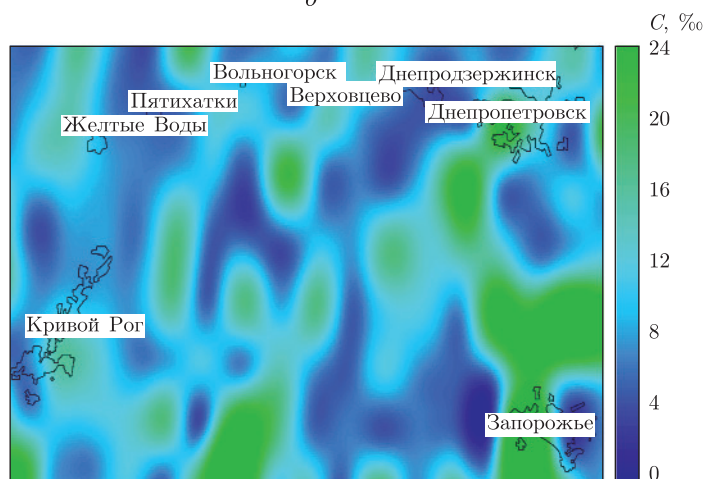
Рис. 2. Пространственное распределение характеристик динамики содержания  $\text{NO}_2$  в атмосфере Приднепровского промышленного района в 2009–2011 гг.  
Здесь и на рис. 3: а — среднеемесячное значение концентрации,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ; б — среднегодовой прирост концентрации, %; в — годовая периодическая составляющая концентрации, ‰



a



b



в

Рис. 3. Пространственное распределение характеристик динамики содержания  $SO_2$  в атмосфере Приднепровского промышленного района в 2009–2011 гг.

Судя по данным карты (см. *a* на рис. 3), наибольшая площадь распространения аэрозоля диоксида серы наблюдалась над индустриальными агломерациями городов Кривой Рог, Вольногорск и Днепродзержинск. В настоящее время ни в одном из индустриальных центров пока еще не зафиксированы случаи превышения ПДК. Изучение темпов среднегодового прироста концентраций  $\text{SO}_2$  в атмосфере по карте (см. *b* на рис. 3) свидетельствует о тенденции накопления диоксида серы не только над индустриальными центрами, но и о продвижении факелов над сельской местностью. Исходя из того, что в подавляющем своем числе городские теплоэлектроцентрали работают на угле, необходимым представляется контроль за содержанием серы в топливе. Необходимо также учитывать, что диоксид азота и серный ангидрид обладают эффектом суммации. Вступая в химическую реакцию друг с другом и с некоторыми другими химическими соединениями, они образуют высокотоксичные вещества [9]. Следовательно, игнорирование тенденций накопления диоксида азота и серы может привести к увеличению частоты выпадения кислотных дождей, случаев повреждения состояния сельскохозяйственных посевов, роста числа заболеваний среди населения и т. п.

Пространственные распределения годовых периодических составляющих атмосферных загрязнителей антикоррелируют с расположением промышленных центров, что говорит о влиянии сохранившихся природных растительных экосистем, подверженных сезонным циклам активности атмосферной абсорбции.

Таким образом, дистанционное зондирование является гибким и оперативным инструментом картирования и оценки динамики загрязнения атмосферы диоксидами азота и серы в региональном масштабе.

Анализ карт распространения факелов  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$  позволил выявить определенные различия в рассеивании токсикантов. Очевидно, что формирование циркуляционных потоков аэрозолей диоксида азота и серы связано с фотохимическими свойствами токсикантов, особенностями климата и мегарельефа местности. Полученные нами результаты могут быть приняты во внимание при составлении краткосрочных прогнозов выпадения кислотных дождей в сельской местности, возникновения риска нанесения ущерба состоянию сельскохозяйственных посевов.

Использование карт среднегодового прироста концентрации токсикантов представляется перспективным для количественной и качественной оценки образования фотохимического смога и роста числа заболеваний среди населения индустриальных городов. Наложение данных карт по двум изучаемым показателям может помочь разработать превентивные мероприятия снижения риска возникновения сочетанного эффекта, связанного с образованием высокотоксичных промежуточных веществ.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на получение тематических карт комплексного показателя загрязненности атмосферы промышленного района, учитывающего сразу несколько токсикантов с собственными ПДК, по примеру индекса загрязнения атмосферы [10].

*Авторы выражают признательность Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (GES DISC) NASA, обеспечившему архив спутниковых измерений.*

1. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И. Озон, оксиды азота и серы в нижней атмосфере. – Ленинград: Гидрометеоздат, 1986. – 182 с.
2. Копач П. И., Шапарь А. Г., Шварцман В. М. Техногенез и кислотные дожди. – Киев: Наук. думка, 2006. – 173 с.



3. Болтина И. В., Костик Е. Л. Подходы к исследованию экологической безопасности // Зб. наук. ст. III Всеукр. з'їзду екологів з міжнар. участю, 21–24 верес., 2011, Вінниця. – Вінниця: Ін-т екології та екол. безпеки Вінниц. нац. техн. ун-ту, 2011. – Т. 1. – С. 111–114.
4. Vasilyeva T., Duka Y., Kharytonov M. Alleviation of toxic impact of chemical agents on human organism // Medical treatment of intoxications and decontamination of chemical agents in the area of terrorist attack / Ed. by S. Dishovsky, A. Pivovarov and H. Benschop. – Dordrecht: Springer, 2006. – P. 263–274.
5. Maini A. K., Agrawal V. Satellite Technology: Principles and Applications. – Chichester: Wiley, 2011. – 694 p.
6. Kokhanovsky A. A., de Leeuw G. Remote Sensing of the Atmosphere from Space. – Chichester: Springer, 2013. – 576 p.
7. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1980. – 456 с.
8. Хлопова В. М., Харитонов М. М. Формування кислотних дощів в мегаполісі // Вісн. Дніпропетр. держ. аграр. ун-ту, 2011. – № 1. – С. 8–14.
9. Пинигин М. А. Теория и практика оценки комбинированного действия химического загрязнения атмосферного воздуха // Гигиена и санитария. – 2001. – № 1. – С. 9–13.
10. Безуглая Э. Ю. Мониторинг состояния загрязнения атмосферы в городах. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1986. – 200 с.

ГУ “Научный центр аэрокосмических исследований Земли Института геологических наук НАН Украины”, Киев  
 Днепропетровский государственный аграрный университет  
 Лаборатория оценки загрязнения воздуха  
 Днепропетровского областного центра гидрометеорологии

Поступило в редакцию 16.08.2012

**С. А. Станкевич, О. В. Титаренко, М. М. Харитонов, В. М. Хлопова**

### **Картування забрудненості атмосфери Придніпровського промислового району діоксидами азоту і сірки з використанням супутникових даних**

*Проведено аналіз просторового розподілу та поширення динаміки забруднення атмосфери Придніпровського промислового району сполуками діоксиду азоту і сірки шляхом зіставлення даних стаціонарних наземних вимірів і супутникових спостережень атмосфери в 2009–2011 рр. Встановлено, що концентрація діоксиду азоту у повітрі Дніпропетровська та Дніпродзержинська перевищує в два рази гранично допустимі, а найбільша площа поширення діоксиду сірки спостерігається над індустріальною агломерацією міст Кривий Ріг, Вільногірськ і Дніпродзержинськ.*

**S. A. Stankevich, O. V. Titarenko, N. N. Kharytonov, V. N. Khlopova**

### **Mapping the atmosphere pollution by nitrogen and sulfur dioxides over the Pridneprovsky industrial area using satellite observations**

*Analysis of the spatial distribution and the dynamics of the pollution of the atmosphere by nitrogen and sulfur dioxides over the Pridneprovsky industrial area is carried out by the processing of ground-based measurements and satellite observations of the atmosphere in 2009–2011. Two-time exceeding of the permissible concentration of nitrogen dioxide in air over Dnepropetrovsk and Dneprodzerzhinsk is detected. The largest spreading area of sulphur dioxide is observed over the industrial agglomerations of the cities of Krivoy Rog, Volnogorsk, and Dneprodzerzhinsk.*



УДК 544.725+544.722.21+577.21(УДК 678:541.6:39)

**О. О. Бровко, Л. А. Горбач, О. Д. Луцик, Л. М. Сергеева,**  
академік НАН України **Є. В. Лебедев**

### **В'язкопружні властивості органо-неорганічних композитів на основі силікату натрію**

*Методом динамічного механічного аналізу вивчено в'язкопружну поведінку органо-неорганічних композитів на основі макродізоціанату та силікату натрію з різним співвідношенням компонентів. Встановлено, що на температурних залежностях модуля пружності та коефіцієнта механічних втрат мають місце два релаксаційні переходи. Припускали, що перехід у області температур 150–220 °С пов'язаний з наявністю в структурі уретансечовинної сітки тризоціануратних циклів, утворення яких було підтверджено результатами ІЧ спектроскопії з перетворенням Фур'є.*

Широке застосування набули матеріали, до складу яких входить як органічна, так і неорганічна складова. Умовно їх можна поділити на дві великі групи: перша — матеріали, що складаються з полімерної матриці та неорганічного наповнювача, переважно мінерального (скло, тальк, глина, аеросил, кремнеземи, оксиди металів тощо); друга — матеріали, до складу полімерної матриці яких входять фрагменти, що містять неорганічну складову (силоксани, поліедральні олігоселсисквіоксани — ПОССи, іоногенні фрагменти або комплекси металів). Окреме місце посідають матеріали, які отримують комбінацією полімеру із силікатом натрію.

Так, у циклі наукових публікацій академіка Є. В. Лебедева зі співавторами [1–7] було детально вивчено питання, що пов'язані з кінетикою формування вказаних систем [1], досліджено їхні деформаційні й міцнісні [2], теплофізичні [3], сорбційні властивості [4], а також їхню тонку структуру методом рентгенографії [5]. Як показав аналіз літературних даних, роботи по створенню органо-неорганічних композитів на основі силікату натрію та вивчення їхніх властивостей провадяться давно, однак такі, що присвячені вивченню особливостей їхньої в'язкопружної поведінки, практично відсутні. Досліджуючи в'язкопружні властивості в широкому інтервалі температур з використанням методу динамічного механічного аналізу (ДМА), можна виміряти не тільки значення модулів пружності та втрат, а й по-новому оцінити особливості їхньої хімічної будови та морфології матеріалу в цілому.

Отже, мета нашої роботи полягала в дослідженні в'язкопружної поведінки та фазової морфології синтезованих уретансечовинних органо-неорганічних композитів різного складу.

© О. О. Бровко, Л. А. Горбач, О. Д. Луцик, Л. М. Сергеева, Є. В. Лебедев, 2013

Як складові модельної органо-неорганічної композиції брали макродізоціанат (МДІ) — продукт взаємодії олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 і 2,4-толуїлендізоціанату (ТДІ). Неорганічною складовою слугував силікат Na — рідке скло (РС), структурна формула якого:  $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (силікатний модуль за ДОСТ 13 079 становить  $n/m = 2,94$ , а відсоток вільної води 52%). Вихідну поліуретансечовинну сітку (ПУС), що не містила силікат Na, отримували шляхом змішування МДІ з 5% води. Синтезували зразки з масовим вмістом водного розчину силікату натрію — 10, 30 й 50%. Синтез полімерних композицій проходив із застосуванням каталізатора дибутилдилаурату олова (ДБДЛО). Зразки для досліджень отримували у вигляді плівок, формування яких з метою уникнення впливу вологи повітря проводили між скляними пластинами, заздалегідь обробленими антиадгезивом. Спочатку їх витримували впродовж 12 год при кімнатній температурі, а потім — впродовж 5 год при 80 °С.

В'язкопружну поведінку отриманих зразків вивчали методом ДМА, використовуючи динамічний механічний аналізатор Q800 (TA Instruments, США). Дослідження проводили в інтервалі температур від  $-100$  до  $+250$  °С у режимі розтягання при частоті вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц. Швидкість нагріву становила 2 град/хв. Слід зауважити, що температури переходів, або температуру склування композицій, визначали за положенням максимуму на температурній залежності тангенса кута механічних втрат.

Хімічну будову зразків органо-неорганічних композитів і вихідних інгредієнтів вивчали за допомогою методу ГЧ спектроскопії з фур'є-перетворенням “Tensor 37” (“Bruker”, Німеччина).

Температурні залежності динамічного модуля пружності ( $E'$ ) та тангенса кута механічних втрат ( $\text{tg } \delta$ ) модельних органо-неорганічних композицій з різним вмістом силікату натрію ілюструє рис. 1, з якого видно, що досліджені органо-неорганічні композиції мають складну багаторівневу морфологію, про що свідчить наявність, крім основного (в інтервалі температур від  $-90$  до  $20$  °С),  $\alpha$ -релаксаційного переходу, зумовленого кооперативним рухом олігоетерної складової, властивого поліуретанам, який відповідає переходу системи із склоподібного стану у високоеластичний, кількох додаткових температурних переходів в області температур, вищих за температуру склування. На залежності модуля пружності вони проявляються у вигляді плато, а на залежності коефіцієнта втрат — у вигляді піків. При цьому кількість переходів залежить від вмісту (в %) неорганічної складової: найбільше спостерігаємо для композиції зі співвідношенням органічної та неорганічної складових 90/10, а найменше — для такої зі співвідношенням органічної та неорганічної складових 50/50.

Слід зауважити, що максимум піка на залежності  $\text{tg } \delta(t)$ , тобто температура склування, для всіх органо-неорганічних композицій порівняно з вихідною уретансечовинною композицією зсувається на кілька градусів в область негативних температур, а його інтенсивність залишається практично сталою незалежно від складу. Такий зсув при дослідженні поліуретановмісних композицій, як правило, пов'язують з поглибленням мікрофазового розширення, зумовленого перерозподілом взаємодій між компонентами системи.

Для всіх композицій на залежності  $\text{tg } \delta = f(t)$  в області температур 70–150 °С спостерігаємо також мало інтенсивні, але чіткі максимуми. Для фазовоподілених бінарних полімерних систем наявність такого переходу, як правило, асоціюється з утворенням міжфазових областей. Для досліджуваних систем їхнє походження може бути зумовлене формуванням адсорбованого на поверхні частинок неорганічної фази шару полімеру. При цьому імовірним є також утворення структур, які спостерігали автори роботи [6] та які є інкапсульованими

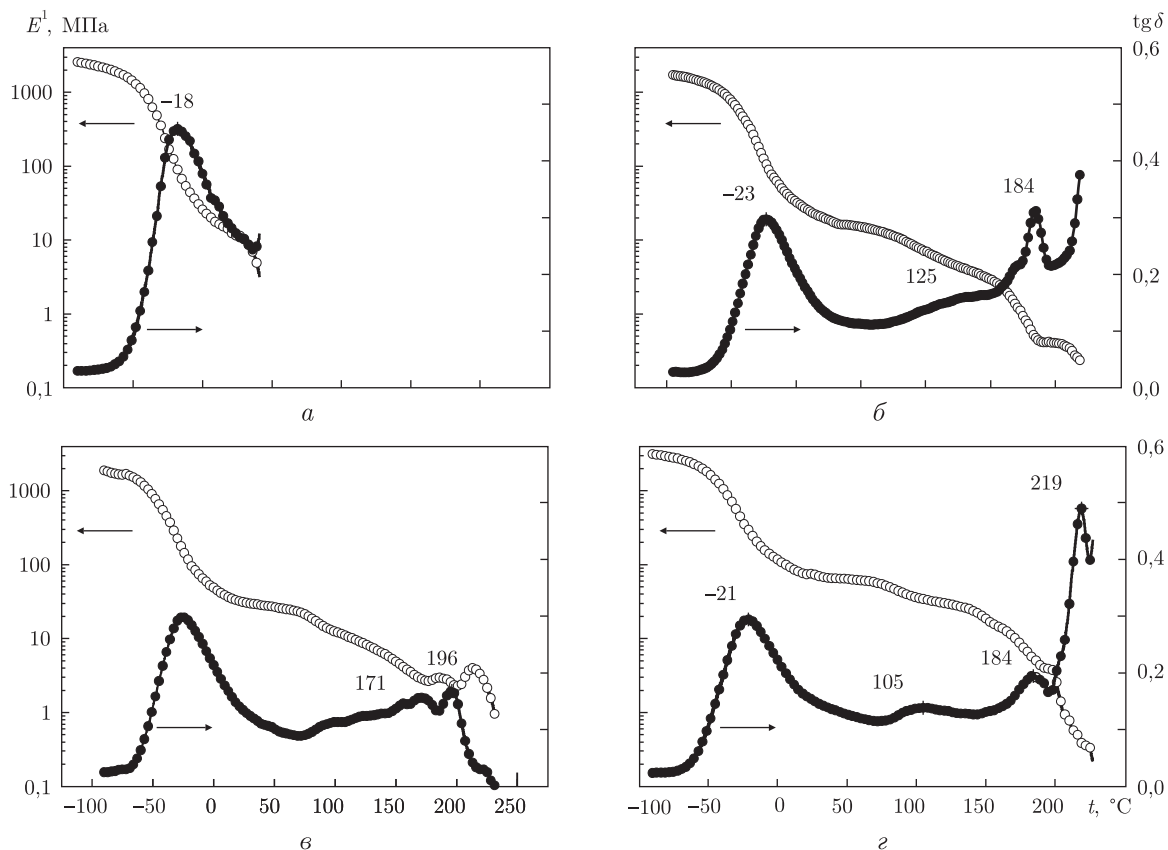


Рис. 1. Температурні залежності модуля пружності й тангенса кута механічних втрат для вихідної ПУС сітки (а) та органо-неорганічних композитів різного складу, %: б – 70/30; в – 90/10; г – 50/50

в полімерну оболонку частинки силікату натрію, так звані core-shell структури, що з'єднані між собою ковалентними або водневими зв'язками.

На наведених залежностях в інтервалі температур від 150 до 250 °С спостерігаємо також високотемпературні переходи. Їхня поява на залежностях виявилася цілком несподіваною та може бути пов'язана із структуруванням як органічної, так і неорганічної складової. Розглянемо цей аспект детальніше.

Як відомо з літературних джерел, при взаємодії ізоціанатів з РС найімовірнішими є реакції уретаноутворення та сечовиноутворення [7, 9]. Проте за певних умов імовірно є також реакція циклотримеризації діізоціанату [8–10]. Наприклад, у присутності каталізатора тримеризації форполімери з кінцевими NCO-групами утворюють тривимірну сітку, вузлами якої є ізоціануратні цикли [9, 11].

Відомо, що для отримання ізоціануратовмісних полімерів як слабкі каталізатори циклотримеризації ізоціанатів використовують карбоксилати лужних металів, які стають більш ефективними при підвищенні температури. Для підвищення їхньої ефективності їх також застосовують у комбінації з іншими каталізаторами циклотримеризації [8–10]. Також відомо, що наявність у структурі полімерної сітки ізоціануратних циклів спричинює появу на температурних залежностях в'язкопружних характеристик, зокрема на залежності тангенса кута механічних втрат, пов'язаних з ними високотемпературних релаксаційних переходів [12, 13]. Залежно від міжвузлового фрагмента сітки температура переходу

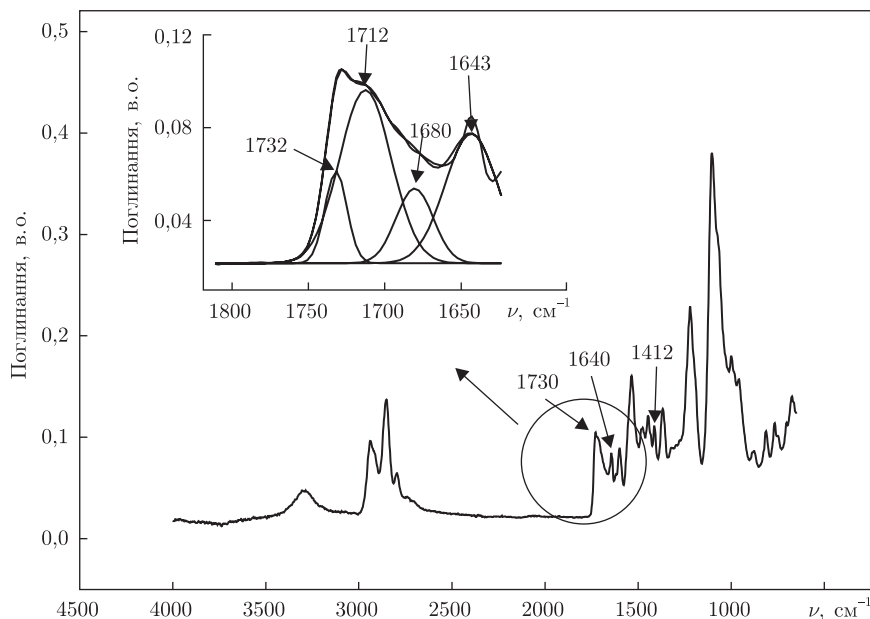


Рис. 2. ІЧ-спектр зразка із співвідношенням органічної та неорганічної складової 90/10, %. Вставка. Спектр в області від 1600 до 1850  $\text{cm}^{-1}$  після розкладання методом Гауса

або температура склування ізоціануратних вузлових фрагментів може коливатися від 100 до 130  $^{\circ}\text{C}$ .

Отже, спираючись на ці факти, можна припустити, що досліджувані системи, які формувалися у присутності каталізатора ДБДЛО і які разом з карбоксилатом натрію (останній може утворюватися внаслідок взаємодії гідроксиду натрію з вугільною кислотою — продуктом взаємодії оксиду вуглецю і води), здатні працювати як селективна каталітична система та сприяти частковій тримеризації ізоціанатних груп навіть при кімнатній температурі, утворюючи тривимірні просторові структури.

Перевірку зробленого припущення, а саме, підтвердження наявності у структурі ізоціануратних циклів, було проведено за допомогою методу ІЧ спектроскопії з фур'є-перетворенням. Характеристичні смуги, за якими проводили ідентифікацію ізоціануратних кілець, розташовані в області 1710 й 1410  $\text{cm}^{-1}$  [11, 14].

На ІЧ-спектрі зразка із співвідношенням органічної та неорганічної складової 90/10 (%), наведеного на рис. 2, характеристичні смуги коливань ізоціануратних циклів збігаються зі смугами коливань, характерними для карбонільних груп і проявляються в області 1650–1800  $\text{cm}^{-1}$  складним контуром. При розділенні піків методом Гауса (див. вставку на рис. 2) виділені піки при 1712  $\text{cm}^{-1}$  та одиничний пік в області 1410  $\text{cm}^{-1}$  однозначно вказують на наявність у полімері ізоціануратного циклу [10, 14, 15]. Поява в системі смуги поглинання триізоціануратних циклів при 1712  $\text{cm}^{-1}$  між смугами поглинання уретанових (1730  $\text{cm}^{-1}$ ) та сечовинних (1640  $\text{cm}^{-1}$ ) груп приводить до накладання цих смуг та утворення складного контуру [14, 15]. Водночас відсутність смуги валентних коливань  $\text{C}=\text{O}$  уретидинового кільця в області 1790  $\text{cm}^{-1}$  підтверджує відсутність димерів діізоціанатів [8].

Таким чином, згідно з отриманими результатами можна зробити висновок, що у процесі формування органо-неорганічних композицій на основі макродіізоціанату та силікату натрію:

по-перше, в органічній складовій за умов помірних температур (до 80 °С), але при наявності каталізатора, який разом зі сполуками, що супроводжують формування системи в цілому (наприклад, карбоксилатом натрію) та можуть складати селективні каталітичні системи, утворюються складні топологічні сітчасті структури, зокрема фрагменти ізоціануратної сітки, що зумовлює поділ органічної складової на фази — на це вказує поява високотемпературного релаксаційного переходу;

по-друге, фазова морфологія отриманих композитів, яка властива двофазовим системам, і формування в них значних за обсягом міжфазових областей (про що свідчить наявність релаксаційних переходів у температурному інтервалі від 70 до 150 °С), імовірно, зумовлені не тільки структурно-топологічними особливостями органічної складової, а й присутністю неорганічної фази та міжфазовою взаємодією між органічною та неорганічною фазами.

1. Давиденко В. В., Будзинская В. Л., Сировець А. П. и др. Реокинетика отверждения полимерных органо-неорганических композиций, содержащих алюмофосфаты // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 1. – С. 63–68.
2. Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедев Є. В. та ін. Механічні властивості органо-неорганічних полімерних систем на основі уретанових олігомерів // Там само. – 2009. – **31**, № 1. – С. 51–57.
3. Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедев Є. В., Іщенко С. С. Термомеханічні та електричні властивості гібридних органо-неорганічних полімерних систем на основі ізоціанатовмісних олігомерів // Там само. – 2007. – **29**, № 2. – С. 100–105.
4. Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедев Є. В. та ін. Сорбційні властивості гібридних органо-неорганічних систем на основі уретанових олігомерів і силікату натрію // Там само. – 2008. – **30**, № 1. – С. 37–42.
5. Лебедев Є. В., Гомза Ю. П., Іщенко С. С. та ін. Структура органо-неорганічних композитів на основі неорганічних олігомерів і ізоціанатів // Там само. – 2006. – **28**, № 1. – С. 11–16.
6. Castelvetro V., Ciardelli F., De Vita C. Hybrid Nanocomposite Films from Mono – and Multi-functional POSS Copolyacrylates in Miniemulsion // Macromol. Rapid Com. – 2006. – **27**, No 8. – P. 619–625.
7. Іщенко С. С., Придатко А. Б., Новикова Т. И., Лебедев Е. В. Взаимодействие изоцианатов с водными растворами силикатов щелочных металлов // Высокомолек. соединения. – 1996. – **38А**, № 5. – С. 786–791.
8. Тигер Р. П., Сарыгина Л. И., Энтелис С. Г. Полимеризация изоцианатов // Успехи химии. – 1972. – **41**, вып. 9. – С. 1672–1695.
9. Saunders J. H., Frisch K. C. Polyurethanes: Chemistry and Technology. Chemistry. – New York: Interscien. Publ., 1962. – 368 p.
10. Житинкина А. К., Шибанова Н. А., Тараканов О. Г. Кинетика и механизм каталитической циклотримеризации и полициклотримеризации изоцианатов // Успехи химии. – 1985. – **54**, вып. 11. – С. 1866–1898.
11. Жижарева Н. А., Григорьева С. В., Бакирова И. Н. и др. Спектральный метод идентификации и количественной оценки изоциануратных циклов в полиуретанах // Высокомолек. соединения. – 1990. – **32 Б**, № 4. – С. 288–292.
12. Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. – Москва: Науч. мир, 1999. – 544 с.
13. Аскадский А. А., Сузов Г. В., Панкратов В. А. и др. Механические свойства разномодульных полимерных стекол // Высокомолек. соединения. – 1990. – **32 А**, № 7. – С. 1517–1534.
14. Преч Є., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – Москва: Мир, БИНОМ, 2006. – 436 с.
15. Semsarzadeh, M. A., Navarchian A. H. Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure, thermal stability, and crosslink density of poly(urethane-isocyanurate) // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – **90**. – P. 963–972.

**А. А. Бровко, Л. А. Горбач, Е. Д. Луцки, Л. М. Сергеева,**  
академик НАН Украины **Е. В. Лебедев**

### **Вязкоупругие свойства органо-неорганических композитов на основе силиката натрия**

*Методом динамического механического анализа изучено вязкоупругое поведение органо-неорганических композитов на основе макродиизоцианата и силиката натрия с разным соотношением компонентов. Установлено, что на температурных зависимостях модуля упругости и коэффициента механических потерь имеют место два релаксационных перехода. Предполагали, что переход в области температур 150–220 °С связан с наличием в структуре уретаномочевинной сетки триизоциануратных циклов, образование которых было подтверждено результатами ИК спектроскопии с преобразованием Фурье.*

**O. O. Brovko, L. A. Gorbach, O. D. Lutsyk, L. M. Sergeeva,**  
Academician of the NAS of Ukraine **E. V. Lebedev**

### **Viscoelastic properties of organic-inorganic composites based on sodium silicate**

*The viscoelastic behavior of organic-inorganic composites synthesized from diisocyanate oligomer and sodium silicate (water glass) under variation of their ratio is studied by dynamical mechanical analysis. Two relaxation transitions are found to take place on the temperature curves of the elasticity modulus and the loss tangent. The transition in the temperature range 150–220 °C is assumed to be related to triisocyanurate cycles formation in curing the urethane-urea network. FTIR-spectroscopy data confirmed the assumption being done.*

И. И. Волобаев, З. Р. Ульберг

## Нанобиофлокулянты, используемые для извлечения ультрадисперсного золота

*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. М. Уваровым)*

*Рассмотрена проблема извлечения ультрадисперсного золота при помощи специальных методов обогащения. Исследования проводились на техногенных отложениях, вмещающих в своем составе частицы золота крупностью 80–100 нм, с использованием биофлокулянтов на основе клеток микроводорослей *Chlorella vulgaris* и наночастиц оксидов железа. Определена флотационная активность биокомпозита путем измерения равновесных краевых углов смачивания. Установлено наиболее подходящее для флотации золота содержание железа в биофлокулянте. Методом ИК спектроскопии изучен механизм формирования биоагрегатов. При помощи комбинации гравитационно-флотационного обогащения, а также флотации и магнитной сепарации с применением нанобиофлокулянтов значительно улучшены показатели извлечения золота. Доказано, что при использовании нанобиофлокулянтов в процессе обогащения упорных золотосодержащих руд в лабораторных условиях существенно повысилась эффективность обогащения за счет извлечения в концентрат ультрадисперсных частиц, неизвлекаемых традиционными методами.*

В последние годы появляется все большее количество данных, свидетельствующих о том, что в процессы добычи золота включены россыпные месторождения [1–3]. Например, в России с конца прошлого века соотношение объемов добычи золота из россыпных и рудных месторождений составляет 4 : 1. Средняя крупность золота в россыпях за этот период уменьшилась в 2,5–3 раза, что естественно вызвало увеличение доли высокодисперсного золота до 40%, а в отдельных россыпях до 94% [1]. Разработка россыпных месторождений по запасу металла (100–400 мг/т) и крупности его частиц приравнивается к месторождениям с техногенными образованиями — отходами золотоизвлекательных фабрик. Лишь при наличии современных технологий эти, по сути, новые виды сырья могут комплексно перерабатываться. Ранее [4] в рудах различного минералогического состава были обнаружены частицы золота размером 50–500 нм, для их извлечения в качестве флокулянтов в процессах флотации использовались металлофильные интактные клетки бактерий и микроводорослей. С применением метода биофлокулярной флотации оказалось возможным перевести наноразмерные частицы золота в концентрат [4]. Дальнейшее развитие этой идеи состояло в введении в структуру клетки, или образуемый ими агрегат, наноразмерных частиц железа. При этом предполагалось использовать два обстоятельства: повышенное геохимическое сродство железа к золоту способствует взаимодействию последнего с клеткой и формируемым биокомпозитом, а также извлечение образующихся при этом биокосных агрегатов может быть оптимизировано использованием магнитного поля в процессах флотации и седиментации.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов формирования биофлокулянта с магнитными свойствами на основе клеток микроводорослей, содержащих ультрадисперсные частицы соединений железа, и возможности использования его для извлечения золота.

---

© И. И. Волобаев, З. Р. Ульберг, 2013



**Экспериментальная часть.** Объектами исследования служили приготовленные по принятой методике [5] золи золота размером частиц 40–80 нм. В экспериментах использовали микроводоросли *Chlorella vulgaris* Lag 3, выращенные на среде Тамия [6], из коллекции Института биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины. В качестве золотосодержащего сырья брали отходы после первичного обогащения методом амальгамирования руд месторождения Мара (Танзания). Процесс реализовался путем извлечения золота из исходной руды ртутью. После такой обработки в остаточной минеральной дисперсии с содержанием 1000 мг/т остается высокодисперсное золото (70–100 нм), что составляет 25% всего золота.

Количество аккумулированного клетками железа определяли методом титрования, содержание золота — методом пробирного анализа. В качестве электролита для восстановления в клетках частиц железа использовали раствор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Величину флотуемости вычисляли путем измерения краевых углов смачивания капли флотационного биокомпозиата на полированной поверхности исследуемых сульфидных минералов. Измерение равновесных краевых углов смачивания проводилось путем фотографирования капель биокомпозиата на поверхности минерала с последующей компьютерной обработкой снимков. В процессе исследования была дана сравнительная оценка смачиваемости минеральной поверхности биокомпозиатами с различным содержанием железа, при этом явлением гистерезиса пренебрегали. Показатель флотуемости ( $F$ ,  $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$ ), характеризующий изменение поверхностной энергии системы при элементарном акте флотации, отнесенной к площади контакта поверхности твердое тело — газ, определяли по формуле:

$$F = \sigma_{\text{г-ж}}(1 - \cos \theta_{\text{р}}),$$

где  $\sigma_{\text{г-ж}}$  — удельная поверхностная энергия на границе раздела газ — жидкость (для воды 72,8),  $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $\theta_{\text{р}}$  — равновесный краевой угол смачивания, град.

Инфракрасные спектры продуктов взаимодействия клеток микроводорослей *Chlorella vulg.* с частицами железа, восстанавливаемыми в их внутренних структурах, получали с помощью однолучевого сканирующего ИК спектрометра с преобразованием Фурье “Spectrum В FT-IR” фирмы “Perkin Elmer”.

**Результаты и их обсуждение.** Биокомпозиаты, содержащие клетки микроводорослей и ультрадисперсные частицы железа различных концентраций, формировали методом восстановительной сорбции с использованием диффузионных и сорбционных свойств клеточной стенки, а также восстановительных свойств органических соединений — аминокислот, белков, ферментов для выделения дисперсной фазы [7]. Было показано, что в процессе сорбции имеет место восстановление металла с накоплением ультрадисперсных частиц внутри клетки и на ее поверхности [3, 8]. При этом отмечалась достаточно высокая адсорбционная активность клеток исследуемых микроводорослей в отношении ионов Fe. Так, величина сорбции достигала 107 мг/г сухой биомассы, эту величину можно увеличить до 163,3 мг/г при наложении слабого электрического поля 5 В/см в течение 30 мин контакта.

Для выяснения механизма связывания и последующего восстановления ионов Fe с формированием коллоидных частиц клетками микроводорослей были проведены спектроскопические исследования (рис. 1). В ИК-спектрах выделены полосы валентных колебаний, характеризующие исключительно исходные клетки, среди них: полосы СН в области частот 2800–3000  $\text{см}^{-1}$ ; колебания пептидной группы Амид А (около 3300  $\text{см}^{-1}$ ); ОН-групп углеводов и NH-групп аминокислот. Пептидные группы в белках характеризуются полосами Амид I (1670  $\text{см}^{-1}$ ), Амид II (1540  $\text{см}^{-1}$ ) и Амид III (1240  $\text{см}^{-1}$ ) [9]. Высокое содержание

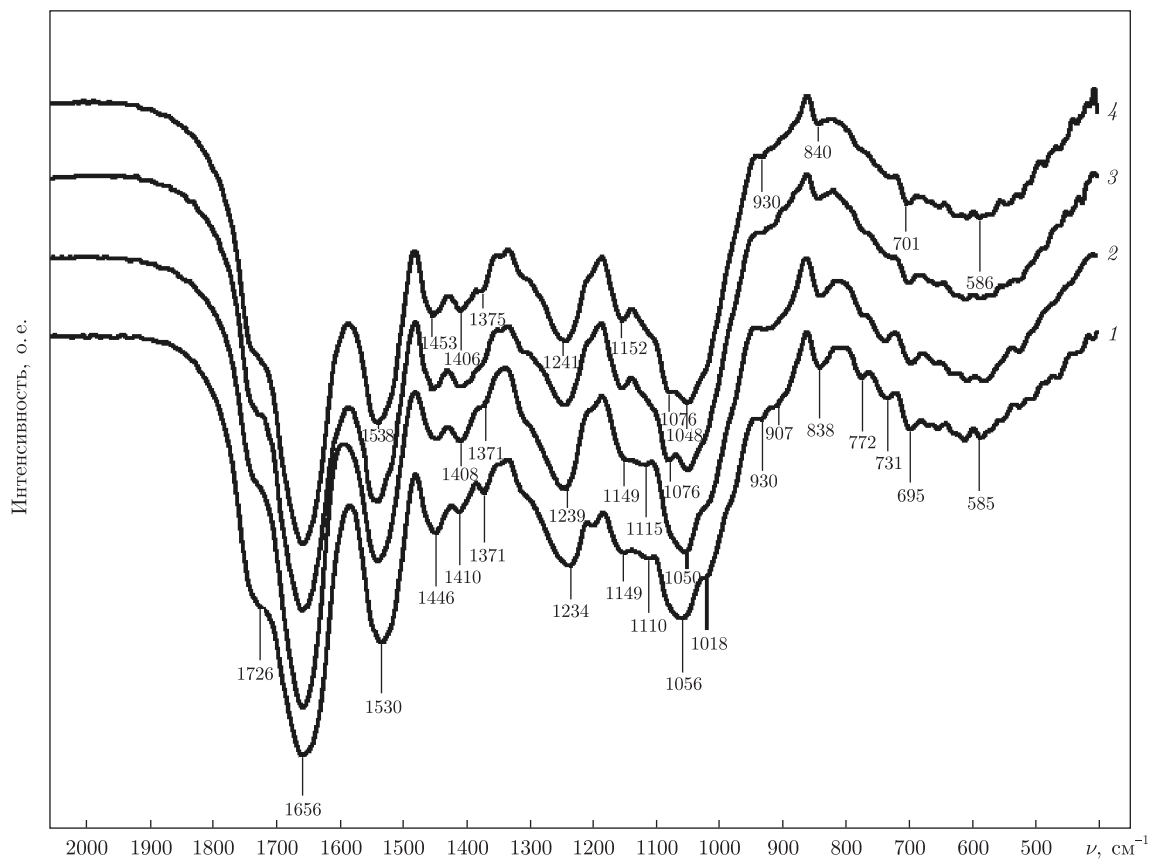


Рис. 1. ИК-спектры клеток *Chlorella Vulgaris* с различной концентрацией железа, %: 1 — 0,75; 2 — 0,47; 3 — 0,21; 4 — 0,0051

аминокислотных остатков в наружных белковых оболочках *Chlorella vulg.* дает основание предполагать наличие в этих структурах водородных связей нескольких типов в основном О...NHR и ОН...NR. Широкая полоса в области  $1150\text{--}900\text{ см}^{-1}$  характерна для нуклеиновых кислот и углеводов (колебания Р-Р-С, С-С, С-ОН).

В процессе сорбции клеткой ионов Fe происходит сдвиг полосы  $3300\text{ см}^{-1}$  в область  $3374\text{ см}^{-1}$ , при этом ее интенсивность снижается с повышением содержания в клетках металла. Такое изменение может быть обусловлено перераспределением типов водородных связей, вызванным взаимодействием катионов Fe с аминокислотными остатками. В области  $2900\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  лежат поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{C-H})$  ароматических и сопряженных систем. Положение этих полос в образцах 1–4 несколько изменяется, в частности наблюдается сдвиг полосы  $2925\text{ см}^{-1}$  в область  $2920\text{ см}^{-1}$  для образца с максимальным содержанием железа 0,75%. Более четко выраженным для этого образца становится плечо полосы  $1726\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса соответствует валентным колебаниям  $\nu(\text{C=O}) + \nu(\text{C=N})$ . Интенсивная полоса  $1670\text{ см}^{-1}$  характерна для колебаний ионизированных карбоксильных групп ( $\text{COO}^-$ ) и карбонильных групп ( $-\text{CO-NH}$ ). Ее интенсивность снижается в ряду исследуемых образцов по мере повышения в них содержания металла.

Как было показано нами ранее, взаимодействие ионов Fe с карбоксильными группами есть основной процесс связывания металла клеткой, который сопровождается восстановлением последнего с формированием ультрадисперсных частиц на поверхности клетки и

в отдельных ее компартаментах [10]. Это положение подтверждают обнаруженные изменения полосы валентных колебаний  $1540 \text{ см}^{-1}$ . При введении в клетки частиц железа имеет место ее сдвиг в низкочастотную область  $1530 \text{ см}^{-1}$ . Дополнительно полоса  $1453 \text{ см}^{-1}$  смещается в область  $1446 \text{ см}^{-1}$ , полоса  $1375 \text{ см}^{-1}$  — в область  $1370 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно в области поглощают колебания: деформационные (C–H) и валентные  $\nu(\text{O–NO})$ . Полоса при  $1241 \text{ см}^{-1}$  в спектре исходного образца сдвигается при взаимодействии с частицами железа в область  $1239 \text{ см}^{-1}$  при содержании железа  $0,47\%$  и в область  $1234 \text{ см}^{-1}$  при его содержании  $0,75\%$  соответственно. Эта область соответствует поглощению валентных колебаний одинарных связей  $\nu(\text{C–O})$ ,  $\nu(\text{S–O})$ ,  $\nu(\text{C–N})$ . Полоса при  $1150 \text{ см}^{-1}$  уширяется и смещает свой максимум в низкочастотную область за счет появления новой полосы при  $1115 \text{ см}^{-1}$  в образце с содержанием металла  $0,47\%$  или же в области  $1110 \text{ см}^{-1}$  для образца с содержанием железа  $0,76\%$ . Область  $1150\text{–}900 \text{ см}^{-1}$  характерна для нуклеиновых кислот и углеводов (колебания P–O–C, C–OH). И, наконец, полоса при  $1076 \text{ см}^{-1}$ , присутствующая в образцах с содержанием металла  $0,005$  и  $0,21\%$ , исчезает при переходе к образцам, включающих  $0,47$  и  $0,75\%$  металла. Это происходит за счет ее уширения и перекрывания с соседней полосой при  $1048 \text{ см}^{-1}$ , для которой, в свою очередь, наблюдается значительный высокочастотный сдвиг с увеличением содержания железа в клетке. Данное поглощение характерно для валентных колебаний  $\nu(\text{P=O})$ , в тех случаях, когда фосфорильная группа участвует в водородных связях или координирована к катиону *Me*. С увеличением содержания металла в области ниже  $800 \text{ см}^{-1}$  появляются полосы поглощения  $838$ ,  $695$  и  $585 \text{ см}^{-1}$ , при этом проявляются колебания связей *Me–O*, *Me–N*, *Me–C* и *Me–S*. Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что сорбция ионов *Me* и его восстановление внутри и на поверхности клетки имеет своим последствием взаимодействие ионов Fe с функциональными группами аминокислотных остатков наружных белковых оболочек, а также с находящимися в биологической среде анионными группами — карбоксильными, амидными, фосфатными, сульфгидрильными с образованием связей *Me–OOC*, *Me–N*, *Me–C*, *Me–S*. Это хорошо коррелирует с ранее полученными данными для серебра, ванадия, золота, восстанавливаемого клетками бактерий и микроводорослей из соответствующих растворов [10], согласно Н. Фридману (1957).

Возможность и эффективность использования полученных биокомпозитов на основе клеток *Chlorella vulg.* и ультрадисперсных частиц железа в процессах флотации золота определяются, главным образом, величиной  $\zeta$ -потенциала и гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхности. Ранее было показано, что минимальные значения  $\zeta$ -потенциала ( $-37 \text{ мВ}$ ) получены для образцов с содержанием железа  $0,47\%$  [7]. Гидрофильно-гидрофобные свойства исследуемых минералов по отношению к биокомпозитам с различным содержанием частиц железа нами характеризовались как величины краевых углов смачивания. На их основе рассчитаны показатели флотируемости *F*. В табл. 1 представлены эти данные, согласно которым следует, что максимальному значению показателя флотируемости

Таблица 1

Содержание Fe в клетках, %	$\zeta$ -потенциал, мВ	$\cos \theta_p$	<i>F</i> , мН · м <sup>-1</sup>
0,0051	40	0,77	17,09
0,21	55	0,93	4,73
0,47	35	0,74	18,80
0,75	40	0,75	18,14

Таблица 2

Стадия	Показатель извлечения золота, %	Реагент	Расход реагента, г/м
Гравитационное обогащение	55,3	—	—
Флотационное обогащение	73,7	Ксантогенат Т-66	200
Биофлокулярная флотация	79,2	Биокомпозит	75
Биомагнитная сепарация	84,6		150

соответствуют минимальные значения электрокинетического потенциала частиц биофлокулянта на основе клеток микроводоросли *Chlorella vulg.* и строго определенной концентрации железа в его составе (0,47%), а также минимальные значения краевого угла смачивания.

Формирование биофлокулянта, соответствующего сочетанию указанных оптимальных параметров, позволило получить достаточно высокие показатели процесса обогащения выбранной нами в качестве примера золотосодержащей руды. Эти данные с указанием реагентов и их используемых концентраций демонстрирует табл. 2.

Многостадийный процесс исследования включал: на первом этапе — гравитационное выделение крупного золота: после отделения концентрата руда подвергалась флотации с использованием промышленного флотореагента бутилового ксантогената калия, при этом степень извлечения суммарно составила 73,7%; оставшуюся после очередного удаления концентрата руду подвергали биофлокулярной флотации, что позволило увеличить степень экстракции металла до 79,2%; применение в магнитной сепарации биоконъюгата, содержащего частицы железа и адгезированные частицы золота, из руды (после двух процессов основной и контрольной флотации) позволило довести процесс обогащения до 84,6%.

Таким образом, применение комплекса “биофлокулярная флотация–магнитная сепарация”, реализуемого в результате использования в качестве флотореагента биоконъюгата на основе клеток микроводоросли *Chlorella vulg.* и наночастиц соединений железа, позволило повысить извлечение высокодисперсного металла из труднообогатимой руды с содержанием высокодисперсного золота 1 г/т, представляющей собой отходы после предварительной экстракции основной массы золота амальгамированием, на 10,9%. Такой показатель свидетельствует о высокой перспективности разрабатываемых процессов.

1. Кармазин В. В. Повышение извлечения мелкого и тонкого золота – основа золотодобычи в России в ближайшем будущем // Золотодобывающая пром-сть. – 2009. – № 6(36). – С. 29–33.
2. Пискунова Н., Камашев Д. Познание глуби минерального наномира // Весн. Ин-та геологии Коми ДВО РАН. – 2009. – № 6. – С. 1–6.
3. Овчаренко Ф. Д., Ульберг З. Р., Перцов Н. В. и др. Механизмы биогенного концентрирования металлов в шельфовых зонах дефицита насосов // Докл. АН УССР. Сер. геол., хим., биол. науки. – 1989. – № 1. – С. 19–22.
4. Ващенко А. А., Марочко Л. Г., Ульберг З. Р. Извлечение тонкодисперсного золота из руд методом биофлокулярной флотации // Коллоид. журн. – 2006. – № 4. – С. 455–452.
5. Лавров И. С. Практикум по коллоидной химии. – Москва: Высш. шк. – 1983. – 315 с.
6. Гузев В. С., Жарлекова Г. Г., Звягинев Д. Г. Изучение поверхности микробных клеток методом микроэлектрофореза // Микробиология. – 1972. – 41, № 4. – С. 723–728.
7. Волобаев И. И., Марочко Л. Г., Ульберг З. Р. Высокоселективные флокулянты для извлечения ультрадисперсных частиц золота // Коллоид. журн. – 2012. – 74. – С. 454–459.
8. Овчаренко Ф. Д., Ульберг З. Р., Перцов Н. В. и др. Избирательная металлофильность микроорганизмов // Докл. АН СССР. – 1987. – 292, № 1. – С. 199–203.
9. Чиргадзе Ю. Н. Инфракрасные спектры и структура полимеров и белков. – Москва: Наука, 1965. – 135 с.

10. Ульберг З. Р. Марочко Л. Г. Полищук Т. А. и др. Коллоиднохимический механизм связывания металлов миктоорганизмами // Коллоид. журн. – 1994. – 56, № 4. – С. 583–587.

Институт биологической химии  
им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 14.08.2012

**І. І. Волобаєв, З. Р. Ульберг**

### **Нанобіофлокулянти, використовувані для вилучення ультрадисперсного золота**

*Розглянуто проблему вилучення ультрадисперсного золота за допомогою спеціальних методів збагачення. Дослідження проводилися на техногенних покладах, які містили в своєму складі частинки золота крупністю 80–100 нм, з використанням біофлокулянтів на основі клітин мікроводоростей *Chlorella Vulgaris* та наночастинок оксидів заліза. Визначено флотаційну активність біокомпозита шляхом вимірювання рівноважних крайових кутів змочування. Встановлено найбільш оптимальний для флотації золота вміст заліза в біофлокулянті. Методом ІЧ спектроскопії вивчено механізм формування біоагрегатів. За допомогою комбінації гравітаційно-флотаційного збагачення, а також флотації та магнітної сепарації з використанням нанобіофлокулянтів значно покращено показники вилучення золота. Доведено, що при використанні нанобіофлокулянтів у процесі збагачення упорних золотовмісних руд у лабораторних умовах істотно підвищена ефективність збагачення за рахунок вилучення в концентрат ультрадисперсних частинок, які традиційними методами добути неможливо.*

**I. I. Volobaiev, Z. R. Ulberg**

### **Nanobiofloculants used for the extraction of ultradispersed gold**

*The paper considers the problem of extraction of ultradispered gold without special methods of enrichment. Studies were carried out on technogenic deposits, which had gold particles 80–100 nm in size in its composition, with the use of cell-based flocculants such as algae *Chlorella vulgaris* and iron oxide nanoparticles. The flotation biocomposite activity was determined by measuring the equilibrium wetting angles. The iron content in biocomposite that is the most suitable for the flotation of gold is found. By IR spectrometry, the mechanism of formation of bioaggregates is studied. Using a combination of gravity-flotation, as well as flotation and magnetic separation with the use of nanobiofloculants, could significantly improve the performance of the gold extraction. As a result, the studies have shown that the use of nanobiofloculants in the enrichment of refractory gold ores can significantly improve the effectiveness of enrichment, by extracting ultrafine particles into the concentrate that is not attained by conventional methods.*

В. И. Недоступ

## Внутренние и термические составляющие термодинамических свойств реального газа

(Представлено академиком НАН Украины Г. Л. Камаловым)

Рассмотрены вопросы представления термодинамических свойств — энтальпии, внутренней энергии, свободной энергии Гиббса и Гельмгольца в виде суммы внутреннего и термического составляющих, как это принято для давления. Показаны особенности проявления внутренних и термических составляющих свойств на термодинамической поверхности. Определены требования к уравнению состояния с точки зрения описания особенностей термодинамической поверхности, связанных с проявлениями термических и внутренних составляющих свойств.

Как известно (А. А. Брандт, Ч.2, 1922), давление может быть представлено в виде суммы двух составляющих — термического  $P_t$  и внутреннего  $P_i$ :

$$P = P_t + P_i. \quad (1)$$

Определение внутреннего давления  $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  и соответственно термического  $-P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  вытекает из термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (2)$$

В современных работах внутреннее давление жидкости рассчитывают также по уравнению (2) и связывают его со структурой жидкости, с теплотой фазовых переходов и с другими характеристиками, определяемыми межмолекулярным взаимодействием [1]. Многоконстантные эмпирические уравнения состояния, теоретические уравнения, приведенные через функции распределения, не позволяют в явном виде представить внутреннюю и термическую составляющие давления. Уравнение (1) содержится в уравнении состояния Ван дер Ваальса и его модификациях [2].

Наиболее характерным результатом существования внутренней и термической части свойства является наличие на термодинамической поверхности реального газа так называемых идеальных кривых — геометрических мест точек, где свойство реального газа совпадает со свойством идеального. Это относится, в частности, и к кривой, где реально-газовая часть термического давления равна и противоположна по знаку внутреннему, к так называемой кривой идеального газа (известны также кривые ZENÓ, Бачинского и др.) [3], в точках которой  $PV = RT$  или

$$\Delta PV = (P_t + P_i)V - RT = 0. \quad (3)$$

Здесь и в дальнейшем  $\Delta$  обозначает реально-газовую (конфигурационную) часть свойства, определяемую межмолекулярным взаимодействием.

Положение кривой идеального газа на термодинамической поверхности и ее конфигурацию обеспечивают закономерности поведения термического и внутреннего давлений. Эти закономерности и соотношения между ними могут быть учтены с помощью введения в уравнение (1) вспомогательной функции, по сути, определяющей зависимость  $T(\rho)$  на идеальной кривой [4]:

$$\theta = -\frac{P_i V}{P_t V / RT - 1}. \quad (4)$$

Очевидно, что с учетом формулы (3) на кривой идеального газа  $-P_i = \Delta P_t$  и  $\theta = RT_{\text{к.и.г}}(\rho)$ , следовательно:

$$PV = RT + \Delta P_t V \left(1 - \frac{\theta}{RT}\right), \quad (5)$$

$$PV = -P_i V \left(1 - \frac{RT}{\theta}\right). \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) представляют собой эквивалентные структурные формы уравнения состояния с введенной в него кривой идеального газа. Из формул (5), (6) непосредственно следуют уравнения связи термического и внутреннего давлений с измеряемым для изохоры малой кривизны, пересекающей кривую идеального газа в точке  $\Delta PV = 0$ :

$$\Delta P_t = T \frac{\Delta P}{T - T_{\text{к.и.г}}(\rho)}, \quad (7)$$

$$P_i = -T_{\text{к.и.г}}(\rho) \frac{\Delta P}{T - T_{\text{к.и.г}}(\rho)}. \quad (8)$$

Здесь важно отметить, что уравнение (7) есть дифференциальное соотношение  $T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ , записанное в конечных разностях для изохоры, пересекающей кривую идеального газа.

Выражение (8) не имеет очевидной связи с соотношением  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ , однако уравнение Ван дер Ваальса, содержащее в явном виде термическое и внутреннее давления, подтверждает его. Если термическое давление вандерваальсового газа описывается формулой

$$P_T = \frac{RT\rho}{1 - b\rho}, \quad (9)$$

а зависимость  $T_{\text{к.и.г}}(\rho)$ , как было показано Бачинским [5], — прямолинейна, то

$$T_{\text{к.и.г}}(\rho) = \frac{a}{Rb}(1 - b\rho), \quad (10)$$

где  $a/(Rb) = T_B$  — температура Бойля, определяемая условием  $B = 0$  ( $B$  — второй вириальный коэффициент). Отсюда из выражения (8) следует, что

$$P_i = -a\rho^2. \quad (11)$$

Прямолинейность кривой идеального газа, наблюдаемая у реальных газов в большом интервале плотностей [3], накладывает жесткие условия на взаимосвязь термического и внутреннего давлений, определяемую соотношением (4). При этом обнаружено, что замена ван-дерваальсовой радиальной функции распределения  $g(\sigma) \sim 1/(1 - b\rho)$  современными формами сохраняет линейную зависимость температуры от плотности  $T_{к.и.г}(\rho)$ . Справедливо и обратное утверждение: введение точной зависимости  $g(\sigma)$  в термическое давление уравнения Ван дер Ваальса (9) при сохранении прямолинейности кривой идеального газа приводит к той же зависимости для внутреннего давления  $P_i \sim a\rho^2$ . Поэтому различные модификации уравнения Ван дер Ваальса, сделанные без учета прямолинейности кривой идеального газа, не могут повысить точность описания свойств в широком диапазоне параметров.

Далее покажем, как применить полученные результаты к другим термодинамическим свойствам. Из уравнения Гиббса–Гельмгольца

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (12)$$

учитывая, что  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P_i$ , а  $\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$ , следует, что внутренняя энергия есть действительно внутренняя составляющая свободной энергии Гельмгольца:

$$\Delta F_i = \Delta U, \quad (13)$$

а термическая часть, согласно уравнению (2), описывается соотношением

$$\Delta F_t = T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -T \Delta S. \quad (14)$$

Для свободной энергии Гиббса используем такую запись:

$$\Delta \Phi = \Delta F + \Delta PV = \Delta U + \Delta P_i V - T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V + \Delta P_t V, \quad (15)$$

$$\Delta \Phi_i = \Delta U - \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial V} \right)_T V, \quad (16)$$

$$\Delta \Phi_t = T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V + T \left( \frac{\partial \Delta P}{\partial T} \right)_V V = -T \Delta S + P_t V. \quad (17)$$

Из выражений (16) и (17) следуют значения внутренней и термической энтальпии

$$\Delta H_i = \Delta U - \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial V} \right)_T V, \quad (18)$$

$$\Delta H_t = T \left( \frac{\partial \Delta P}{\partial T} \right)_V V, \quad (19)$$

т. е. внутренняя энергия и ее производная и для энтальпии является внутренней составляющей;  $\Delta H_i$  — внутренняя составляющая свободной энергии Гиббса, а  $\Delta P_t V$  — термическая часть энтальпии.



Аналогично функции (4) введем для кривой  $\Delta F = 0$  вспомогательную функцию  $\theta_F$ , имеющую тот же смысл, что и в (4), т. е. зависимость  $T(\rho)$  на кривой  $\Delta F = 0$ :

$$\theta_F = -\frac{\Delta F_i}{\Delta F_t/RT}, \quad (20)$$

т. е. при  $\Delta F = 0$ ,  $\Delta F_i = \Delta F_t$ ,  $\theta_F = RT_{\Delta F}(\rho)$ , где  $T_{\Delta F}(\rho)$  зависимость температуры от плотности на идеальной кривой свободной энергии Гельмгольца. С помощью введенной функции получим выражения для термической и внутренней составляющих  $\Delta F$ :

$$\Delta F_t = T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = \frac{RT \Delta F}{RT - \theta_F}, \quad (21)$$

$$\Delta F_i = \Delta U = -\frac{\theta_F \Delta F}{RT - \theta_F}, \quad (22)$$

где  $\Delta F_t$  — уравнение, аналогичное (16), представленное в конечных разностях.

Подобно тому, как это было сделано для давления, выпишем выражения для термической и внутренней составляющих энтальпии и внутренней энергии через функции  $\theta$ .

$$\Delta H_t = T \left( \frac{\partial \Delta P}{\partial T} \right)_V = \frac{T \Delta H}{T - T_{\Delta H}(\rho)}, \quad (23)$$

$$\Delta H_i = \Delta U + \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial V} \right)_T = -\frac{T_{\Delta H}(\rho) \Delta H}{T - T_{\Delta H}(\rho)}. \quad (24)$$

Существование кривой  $\Delta U = 0$  также обеспечивается соотношением между термической и внутренней составляющими внутренней энергии, которые по аналогии с выражениями (23), (24) представим в виде:

$$\Delta U_t = \frac{T \Delta U}{T - T_{\Delta U}(\rho)}, \quad \Delta U_i = -\frac{T_{\Delta U}(\rho) \Delta U}{T - T_{\Delta U}(\rho)}, \quad (25)$$

При  $T = 0$  термические составляющие свойства стремятся к нулю, а конфигурационные свойства стремятся к внутренним. Представим себе непрерывную экстраполяцию термодинамической поверхности гомогенной системы реального газа в температуру, равную нулю, без учета скачков свойств, вызванных фазовыми переходами. Состояние системы на так называемой холодной изотерме, являющейся метастабильной, переохлажденной до 0 К жидкостью, определяется только межмолекулярным взаимодействием. Свойства на этой кривой обозначаются индексом  $x$  —  $U_x(\rho_K)$  и  $P_x(\rho_K)$ , где  $P_x = -dU_x/dV_x$ .

Утверждение, что термические свойства определяются отталкиванием, внутренние — притяжением, является условным. Такое деление выполняется для уравнений состояния вандерваальсового типа и для теории возмущений, опирающейся на модель твердых сфер. По-видимому, в общем случае правильно говорить о преимущественном вкладе отталкивания в термическое давление, а о преимущественном вкладе притяжения во внутреннее давление и т. д.

Расчеты показали, что для реальных газов зависимость термических свойств от плотности подобна зависимости соответствующих термодинамических свойств твердых сфер: свойства монотонно возрастают с ростом плотности. Для реальных газов и жидкостей

обнаруживается зависимость от температуры, полностью учитывающаяся в теориях возмущений зависимостью от температуры диаметра твердых сфер. Это относится как к термическому давлению, так и к термической составляющей свободной энергии Гельмгольца:  $T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -T \Delta S$ , где монотонный рост предопределен самим содержанием энтропии и т. д.

Внутренние составляющие свойств обнаруживают экстремумы, перемены знака, так как существенно более чувствительны к деталям межмолекулярного взаимодействия. Например, по данным акустических измерений [6], молекулярно-динамических экспериментов [7] и расчетов на основании ячеечных теорий [8, 9] внутреннее давление имеет максимумы, которые с понижением температуры растут и смещаются в область высоких плотностей.

Наличие максимумов  $P_i$  связано с идеальной кривой  $\left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T = 0$  на термодинамической поверхности. Кроме этого, в области более высоких параметров расположена кривая инверсии внутреннего давления (кривая Джоуля), где  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P_i = 0$ . До этой кривой внутреннее давление было отрицательным, так как является растягивающим.

Все идеальные кривые, отражающие перечисленные выше особенности термических и внутренних составляющих термодинамических свойств реального газа, на своем продолжении в  $T = 0$  входят в соответствующие точки холодной изотермы. Кривые  $\Delta U = 0$  и  $\Delta F = 0$  входят в точку  $U_x = 0$ ,  $P_i = 0$ , в точку  $P_x = 0$ ,  $\left( \frac{\partial P_i}{\partial V} \right)_T = 0$ , в точку  $\frac{d^2 U_x}{dV_x^2} = 0$  и др.

Таким образом, идеальные кривые являются продолжением нулей холодной изотермы, которые, в свою очередь, определяются нулями межмолекулярного взаимодействия. Предложенные рассуждения позволяют получить полезные рекомендации в первую очередь для разработки так называемых широкодиапазонных уравнений состояния, охватывающих всю область термодинамической поверхности (от  $T = 0$  до  $\rho = 0$ ) и высоких температур, и давлений.

1. *Moelni V.* Internal pressure of sodium, potassium and rubidium fluids at difference temperatures // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – **55**, No 12. – P. 5673–5680.
2. *Недоступ В. И., Галькевич Е. П.* Расчет термодинамических свойств газов и жидкостей методом идеальных кривых. – Киев: Наук. думка, 1986. – 196 с.
3. *Недоступ В. И.* Использование кривой идеального газа для термодинамических исследований // Журн. физ. химии – 1970. – **44**, № 1. – С. 9–12.
4. *Бурштейн А. И., Векслер Л. С., Шохирев Н. В.* О происхождении и положении экстремумов межмолекулярного взаимодействия в простых жидкостях // Журн. структур. химии. – 1977. – **18**, № 3. – С. 477–496.
5. *Бачинский А. И.* Избранные труды. – Москва: Изд-во АН СССР, 1960. – 274 с.
6. *Dzida M.* Heat capacity and internal pressure of cyclopentanol at pressures up to 100 MPa determined by the acoustic method // Acta phys. pol. A. – 2008. – **114**, No 6. – P. 75–80.
7. *Gonarshadi E., Morsali A., Mansoori S.* A molecular dynamic study on the role of attractive and repulsive energy, internal pressure and structure of dense fluid // Chem. Phys. – 2007. – **331**, No 1. – P. 332–338.
8. *Бурштейн А. И.* Внутреннее давление в простых жидкостях // Журн. физ. химии. – 1974. – **48**, № 11. – С. 2639–2646.
9. *Недоступ В. И.* Внутреннее давление и уравнение состояния жидкости // Там же. – 1983. – **57**, № 6. – С. 1554–1555.

Физико-химический институт  
им. А. В. Богатского НАН Украины, Одесса

Поступило в редакцию 10.08.2012

**В. І. Недоступ**

**Внутрішні і термічні складові термодинамічних властивостей  
реального газу**

*Розглянуто питання зображення термодинамічних властивостей — ентальпії, внутрішньої енергії, вільної енергії Гіббса і Гельмгольца у вигляді суми внутрішнього і термічного складових, як це прийнято для тиску. Показано особливості прояву внутрішніх і термічних складових властивостей на термодинамічній поверхні. Визначено вимоги до рівняння стану з точки зору описування особливостей термодинамічної поверхні, зв'язаних з проявами внутрішніх та термічних складових властивостей.*

**V. I. Nedostup**

**Internal and thermal constituents of the thermodynamic properties of  
real gases**

*The problem of representation of the thermodynamic properties — enthalpy, internal energy, the Gibbs and Helmholtz free energies as the sum of the internal and thermal components, as is customary for the pressure, is discussed. Specific features of a manifestation of internal and thermal properties on the thermodynamic surface are indicated. The requirements to the equation of state for the description of details of a thermodynamic surface associated with the manifestation of internal and thermal properties are presented.*

Член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко, И. М. Ткаченко,  
А. В. Сидоренко, О. В. Шекера

## Синтез и свойства азобисфенолов, содержащих в своем составе октафторбифениленовые ядра

*Диазотированием изомерных диаминов, содержащих в своем составе октафторбифениленовые фрагменты, с последующим азосочетанием с фенолом, получены соответствующие азобисфенолы. Рассчитаны значения молекулярной гиперполяризуемости синтезированных азосодержащих бисфенолов, а также изучена их термоокислительная стабильность.*

Одним из перспективных направлений макромолекулярной химии является получение полимерных материалов с нелинейно-оптическими (НЛО) свойствами второго порядка [1, 2]. НЛО свойства полимеров достигаются путем введения в их состав хромофорных групп, способных к внутримолекулярному переносу заряда по системе сопряжения от электронодонора  $D$  к электроноакцептору  $A$  (система типа  $D-\pi-A$ ) [2–4]. Среди таких групп широкое применение нашли азогруппы, введение в полимерную цепь которых осуществляется, как правило, за счет использования азосодержащих мономеров [1–6].

Синтез азосодержащих мономеров включает в себя варьирование в их структуре акцепторных и донорных заместителей [2–5, 7], изменение расположения функциональных групп [2, 7], увеличение длины сопряжения [3, 5, 8], введение изолирующих групп [1, 7, 9]. В зависимости от подхода к дизайну хромофоров, в качестве которых используют реакционноспособные азокрасители [1–5, 7–10], азогруппы в состав полимеров можно вводить в боковую [1–3, 5, 7, 8, 11] или в основную цепь полимера [1, 6, 9], а также получать шитые полимеры [4].

Молекулярная гиперполяризуемость ( $\beta$ ) хромофорсодержащих соединений служит одним из основных критериев их отбора для синтеза НЛО активных полимеров [7, 10]. Высокое значение коэффициента  $\beta$  является необходимым условием создания полимерного материала, обладающего НЛО характеристиками второго порядка [7, 10]. Данное условие можно реализовать при синтезе новых азосодержащих бисфенолов, так называемых мономеров V-типа, в которых электроноакцепторная составляющая находится между электронодонорными группами (система  $D-\pi-A-\pi-D$ ) [6]. Введение в состав данных азобисфенолов октафторбифениленового фрагмента (электроноакцепторная составляющая) должно способствовать эффективному смещению заряда в мономерах [3]. К тому же введение перфторированных бензольных фрагментов в состав полимеров позволяет улучшить их термостабильность и уменьшить значения коэффициента преломления и оптических потерь [12], что важно при создании НЛО систем.

Исходя из изложенного, цель настоящего исследования — разработка способа получения новых мономеров для синтеза полимеров с НЛО свойствами — азосодержащих бисфенолов V-типа с октафторбифениленовым фрагментом в качестве акцепторной составляющей, а также оценка их молекулярной гиперполяризуемости.

**Экспериментальная часть.** *Материалы.* Исходные диамины 4,4'-бис(аминофениловый)эфир октафторбифенила (**Ia**), 3,3'-бис(аминофениловый)эфир октафторбифенила (**Ib**)

и 2,2'-бис(аминофениловый)эфир октафторбифенила (**Ic**) синтезировали, согласно методу, описанному в статье [13]. Фенол, NaNO<sub>2</sub>, HCl (36%), NaOH применяли марки "х. ч.". Используемые в работе растворители были очищены известными методами.

*Синтез 4,4'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-[окси-4,1-фенилен(E) диазен-2,1-диил]}бисфенола (IIIa)*. К 1 г (0,001952 моль) диамина **Ia** прибавляли 1,77 мл (0,009759 моль) раствора соляной кислоты (18%). Полученную суспензию охлаждали до 0 °С и в течение 1,5 ч обрабатывали 1,56 мл 2,5 моль/л (0,0039 моль) раствором NaNO<sub>2</sub>. Затем при интенсивном перемешивании прибавляли полученную соль диазония к раствору 0,37 г (0,0039 моль) фенола в 3,9 мл 2 н NaOH (0,00781 моль), следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5 °С и pH раствора оставался щелочным. Смесь перемешивали 1 ч, реакцию среды доводили до pH ≤ 7 18%-м раствором HCl и отфильтровывали выделившийся продукт. Выход 88%.

<sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д.: 10,32 (с, 2H, OH); 7,89 (д, 4H, J = 8,8 Гц, Ph); 7,8 (д, 4H, J = 8,31 Гц, Ph); 7,46 (д, 4H, J = 8,32 Гц, Ph); 6,97 (д, 4H, J = 8,8 Гц, Ph); 6,7 (д, 1H, J = 7,34 Гц, Ph). <sup>19</sup>F ЯМР, δ, м. д.: -156,24 (д, 4F, Ph); -154,26 (д, 4F, Ph). ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3600–3100 (OH); 3066, 2929 (CH); 1649 (Ph-F); 1589 (аромC=C); 1487 (Ph); 1201 (Ph-O-Ph); 980 (C-F). УФ-спектр: λ<sub>макс</sub> = 361 нм. Масс-спектр: m/z = 723 (M<sup>+</sup> + 1).

*Синтез 4,4'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-[окси-3,1-фенилен(E) диазен-2,1-диил]}бисфенола (IIIb)*. Данный бисфенол получали аналогично мономеру **IIIa**, исходя из диамина **Ib**. Выход 85%.

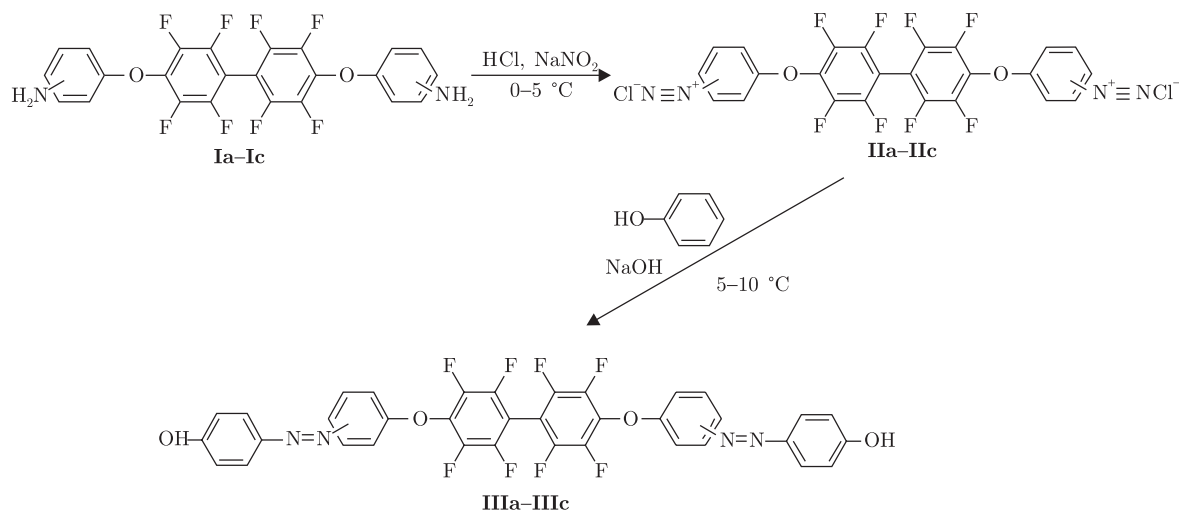
<sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д.: 6,97 (д, 4H, J = 8,8 Гц, Ph); 7,42 (д, 2H, J = 7,8 Гц, Ph); 7,64 (м, 4H, Ph); 7,67 (д, 2H, J = 7,8 Гц, Ph); 7,82 (д, 4H, J = 8,8 Гц, Ph); 10,41 (с, 2H, OH). <sup>19</sup>F ЯМР, δ, м. д.: -157,49 (д, 4F, Ph); -152,31 (д, 4F, Ph). ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3600–3100 (OH), 3070, 2926 (CH), 1649 (Ph-F), 1591 (аромC=C); 1489 (Ph); 1232 (Ph-O-Ph); 978 (C-F). УФ-спектр: λ<sub>макс</sub> = 362 нм. Масс-спектр: m/z = 723 (M<sup>+</sup> + 1).

*Синтез 4,4'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-[окси-4,1-фенилен(E) диазен-2,1-диил]}бисфенола (IIIc)*. Данный бисфенол получали аналогично мономеру **IIIa**, исходя из диамина **Ic**. Выход 78%.

<sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д.: 6,89 (д, 4H, J = 8,3 Гц, Ph); 7,37 (т, 2H, J = 7,3 Гц, Ph); 7,56 (м, 8H, Ph); 7,66 (д, 2H, J = 7,8 Гц, Ph); 10,43 (с, 2H, OH). <sup>19</sup>F ЯМР, δ, м. д.: -154,15 (д, 4F, C-F); -157,48 (д, 4F, C-F). ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3600–3100 (OH), 3070, 2926 (CH); 1649 (Ph-F); 1593 (аромC=C); 1489 (Ph); 1204 (Ph-O-Ph); 982 (C-F). УФ-спектр: λ<sub>макс</sub> = 368 нм. Масс-спектр: m/z = 723 (M<sup>+</sup> + 1).

*Методы исследования.* Спектры <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F ЯМР полученных в работе бисфенолов сняты на приборе "Bruker Avance DRX 500" в растворе ДМСО-d<sub>6</sub>. В качестве внутреннего стандарта были использованы тетраметилсилан и CFCl<sub>3</sub> соответственно. ИК-спектры соединений регистрировали на ИК спектрометре с преобразованием Фурье "TENSOR 37" в области поглощения 400-4000 см<sup>-1</sup>. Масс-спектры фторсодержащих изомерных бисфенолов записывали на приборе "Agilent LC/MSD 1100 SL" (масс-анализатор типа ионная ловушка) с ионизацией пробы электрораспылением при атмосферном давлении. УФ-спектры синтезированных образцов сняты на приборе "Specord 210" (Analytikjena) в диметилацетамиде. Термостабильность бисфенолов исследовали методом термогравиметрического анализа на приборе "Du Pont Instruments model 951TGA" на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин, навеска образца составляла 500 мг.

Квантово-химические расчеты гиперполяризуемости (β) хромофоров **IIIa–IIIc** производили с помощью полуэмперических AM1/FF (Austin Model-1/finite field) расчетов в про-



Ia, Pa, Sha: *para*-положение; Ib, Pb, Shb: *meta*-положение; Ic, Pc, Shc: *ortho*-положение.

Рис. 1. Схема синтеза азобисфенолов IIIa–IIIc

граммном пакете HyperChem 7,0, согласно уравнению, приведенному в работе [14]. Значение силы применяемого электрического поля составило 0,001 а.е. Для указанных расчетов молекулы исследуемых хромофоров оптимизированы в программе HyperChem 7,0 с использованием полуэмперического метода AM1 и алгоритма Полака–Рибера (сопряженных градиентов) с RMS градиента 0,001 ккал/(нм · моль). Для сокращения времени, необходимого для минимизации энергии методом AM1, использовалась предварительная оптимизация геометрии с помощью метода молекулярной механики (ММ+).

**Результаты и их обсуждение.** Разработанный нами способ синтеза изомерных азобисфенолов IIIa–IIIc, содержащих перфторированный бифениленовый фрагмент, основан на реакции диазотирования соответствующих диаминов Ia–Ic с последующим азосочетанием полученных диазониевых солей IIa–IIc с фенолом (рис. 1).

Бисфенолы IIIa–IIIc, в которых азогруппы находятся в *para*-, *meta*- и *ortho*-положении соответственно, представляют собой окрашенные порошки, хорошо растворимые в большинстве органических растворителях (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, диоксан, тетрагидрофуран, ацетон). Температура разложения таких соединений ниже температуры их плавления.

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР (рис. 2) бисфенолов IIIa–IIIc соответствуют предложенным структурам. Все они содержат синглет в слабом поле в области 10,32–10,43 м.д., который соответствует двум протонам гидроксильных групп (*a*). Остальные химические сдвиги в <sup>1</sup>H ЯМР спектрах указывают на присутствие ароматических протонов, при этом для каждого мономера наблюдается разная картина распределения сигналов, что связано с изомерным расположением азогрупп в этих соединениях. Отметим, что в результате взаимодействия атомов фтора бисфенола IIIa с протонами (на рис. 2 обозначены буквой *e*) оксифениленового фрагмента наблюдается частичное смещение последних в сильную область (синергетический эффект).

В спектрах <sup>19</sup>F ЯМР соединения IIIa–IIIc содержат по два дублета от четырех эквивалентных атомов фтора, находящихся в *meta*- и *ortho*-положении октафторбифениленового фрагмента соответственно.

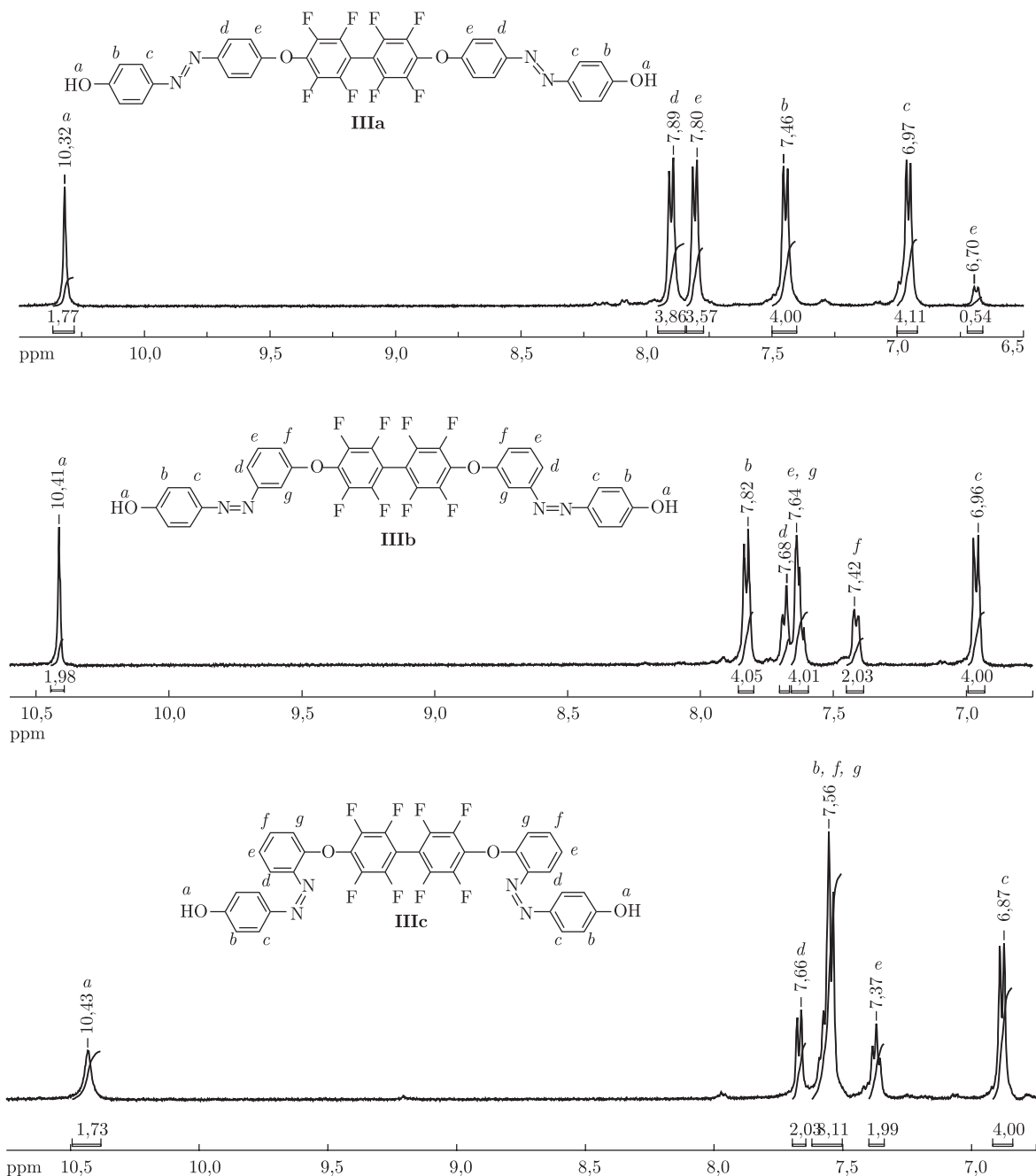


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры изомерных фторсодержащих азобисфенолов **IIIa–IIIc**

Характеристические полосы поглощения на ИК-спектрах исследованных образцов при  $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии гидроксильных групп, входящих в состав синтезированных соединений.

Спектры поглощения в УФ-области для синтезированных азобисфенолов **IIIa–IIIc** иллюстрирует рис. 3, из которого видно, что все спектры имеют максимумы полос поглощения  $\lambda_{\text{max}}$  в диапазоне  $361\text{--}368\text{ нм}$ , которые соответствуют  $\pi\text{--}\pi^*$  электронным переходам азобензольных хромофоров. Следует ожидать, что аналогичные спектральные характеристики

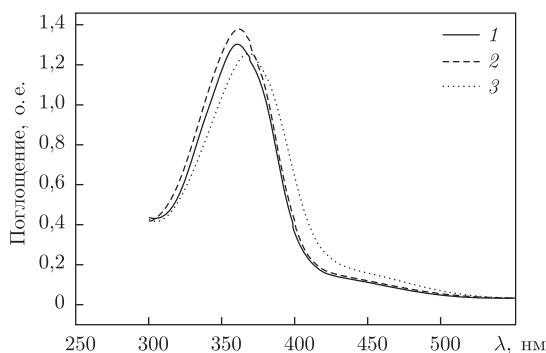


Рис. 3. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области для фторсодержащих азобисфенолов **IIIa** (1), **IIIb** (2), **IIIc** (3)

будут иметь и полимеры на основе исследуемых мономеров. Это связано с тем, что ковалентное присоединение хромофора к полимеру не оказывает существенного влияния на положение максимума полосы поглощения хромофорного фрагмента в его УФ-спектре по сравнению с индивидуальным азономером [1, 5].

Квантово-химическими методами были рассчитаны значения молекулярной гиперполяризуемости полученных азобисфенолов **IIIa–IIIc**. Проведенные расчеты показали, что все синтезированные мономеры характеризуются достаточно высокими значениями  $\beta$  и тем самым могут быть перспективны для получения на их основе полимеров с НЛО свойствами. Так, значения коэффициентов  $\beta$  для всех хромофоров практически одинаковы. Для **IIIa** он составляет  $21 \cdot 10^{-30}$  эсе, тогда как для **IIIb** и **IIIc** —  $20 \cdot 10^{-30}$  эсе. Согласно литературным данным, молекулярная гиперполяризуемость азосодержащих мономеров, которые применяются для синтеза полимеров с НЛО свойствами, лежит в интервале значений  $(10\text{--}65) \cdot 10^{-30}$  эсе [5, 10, 15].

Как видно из приведенных данных, изомерия азобисфенолов **IIIa–IIIc** практически не влияет на значения их молекулярной гиперполяризуемости. Очевидно, разное изомерное расположение азогрупп в соединениях **IIIa–IIIc** будет сказываться на процессах создания ассиметричной структуры и свойствах уже конечного полимерного материала [3], так как дополнительными условиями создания высокоактивных полимеров на основе хромофоров является плотность упаковки последних в полимерной матрице [1] и их взаимная ориентация [1, 8].

С целью оценки возможности применения синтезированных бисфенолов, при получении полимеров методом высокотемпературной поликонденсации, была изучена их термоокислительная деструкция. По этим данным хромофору **IIIa–IIIc** не подвергаются разложению вплоть до  $260^\circ\text{C}$ . Однако уже в диапазоне температур от  $265$  до  $330^\circ\text{C}$  бисфенолы быстро теряют около 10% массы, что связано с разложением азогрупп [11]. Вторая стадия интенсивной потери массы азобисфенолов происходит выше  $450^\circ\text{C}$  в результате разрушения эфирных ароматических связей.

Таким образом, разработан способ синтеза новых изомерных азосодержащих бисфенолов V-типа с фрагментами октафторбифенила в качестве электроноакцепторной составляющей. Показано, что полученные азохромофору характеризуются достаточными значениями  $\beta$  коэффициента, что открывает возможность получения на их основе широкого спектра поликонденсационных полимерных материалов с азогруппами в основной цепи, в том числе и методом высокотемпературной поликонденсации, для применения в качестве НЛО сред.



1. Li Z., Wu W., Ye C. et al. Two types of nonlinear optical polyurethanes containing the same isolation groups: syntheses, optical properties, and influence of binding mode // J. Phys. Chem. B. – 2009. – **113**, No 45. – P. 14943 – 14949.
2. Xin Z., Sanda F., Endo T. Synthesis of chromophore-embedded polyurethanes for electrooptical materials // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2001. – **39**, No 15. – P. 2620 – 2624.
3. Caruso U., Casalboni M., Fort A. et al. New side-chain polyurethanes with highly conjugated push-pull chromophores for second order NLO applications // Opt. Mater. – 2005. – **27**, No 12. – P. 1800–1810.
4. Boogers J. A. F., Klaase P. T. A., de Vlieger J. J. et al. Crosslinked polymer materials for nonlinear optics. 2. Polyurethanes bearing azobenzene dyes // Macromolecules. – 1994. – **27**, No 1. – P. 205–209.
5. Xie H.-Q., Liu Z.-H., Huang X.-D. et al. Synthesis and non-linear optical properties of four polyurethanes containing different chromophore groups // Eur. Polym. J. – 2001. – **37**, No 3. – P. 497–505.
6. Wu Y., Natansohn A., Rochon P. Photoinduced birefringence and surface relief gratings in novel polyurethanes with azobenzene groups in the main chain // Macromolecules. – 2001. – **34**, No 22. – P. 7822–7828.
7. Li Z., Li Z., Di C. et al. Structural control of the side-chain chromophores to achieve highly efficient nonlinear optical polyurethanes // Ibid. – 2006. – **39**, No 20. – P. 6951 – 6961.
8. Carella A., Casalboni M., Centore R. et al. Different nonlinear optical performances of polymers containing benzimidazole chromophores // Opt. Mater. – 2007. – **30**, No 3. – P. 473 – 477.
9. Li Q., Li Z., Ye C. et al. New indole-based chromophore-containing main-chain polyurethanes: architectural modification of isolation group, enhanced nonlinear optical property, and improved optical transparency // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**, No 16. – P. 4928 – 4933.
10. Jecs E., Kreicberga J., Kampars V. et al. Novel azobenzene precursors for NLO active polyurethanes: synthesis, quantum chemical and experimental characterization // Opt. Mater. – 2009. – **31**, No 11. – P. 1600–1607.
11. Sava I., Resmerita A.-M., Lisa G. et al. Synthesis and photochromic behavior of new polyimides containing azobenzene side groups // Polymer. – 2008. – **49**, No 6. – P. 1475 – 1482.
12. Kang J.-W., Kim J.-P., Lee W.-Y. et al. Low-loss fluorinated poly(arylene ether sulfide) waveguides with high thermal stability // J. Lightwave Technol. – 2001. – **19**, No 6. – P. 872 – 875.
13. Бородин А. Е., Маличенко Б. Ф. Ароматические фторированные диамины // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1978. – № 8. – С. 710–712.
14. Thanthiriwatte K. S., Nalin de Silva K. M. Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives – ab initio quantum chemical calculations // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2002. – **617**, No 1–3. – P. 169 – 175.
15. Гойфман М. Я., Субботина Л. И., Ромашкова К. А. и др. Синтез и свойства сополимеров глицидил-метакрилата с боковыми хромофорными группами // Высокомолек. соединения. Сер. А. – 2007. – **49**, № 7. – С. 1170–1180.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 06.07.2012

Член-корреспондент НАН України **В. В. Шевченко, І. М. Ткаченко, О. В. Сидоренко, О. В. Шекера**

### **Синтез та властивості азобісфенолів, що містять у своєму складі октафторбіфеніленові ядра**

*Діазотуванням ізомерних діамінів, які містять у своєму складі октафторбіфеніленові фрагменти, з подальшим їх азосполученням з фенолом, отримано відповідні азобісфеноли. Розраховано значення молекулярної гіперполяризованості синтезованих азовмісних бісфенолів, а також досліджено їх термоокиснювальну деструкцію.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Shevchenko, I. M. Tkachenko, A. V. Sidorenko, O. V. Shekera**

**Synthesis and properties of azobisphenols containing fragments of octafluorobiphenyl in their structure**

*By diazotization of isomeric diamines containing fragments of octafluorobiphenyl in their structure followed by the azocoupling with phenol, the corresponding azobisphenols are obtained. The values of molecular hyperpolarizabilities of the synthesized azocontaining bisphenols are calculated, and their thermal stability is investigated.*

**В. І. Штомпель, С. П. Бененко, В. І. Унрод, Т. А. Поліщук,**  
член-кореспондент НАН України **Ю. Ю. Керча**

## **Особливості структури поліелектролітних комплексів на основі хітозану і поліметакрилової кислоти**

*За допомогою методів ІЧ спектроскопії, широко- й малокутового розсіювання рентгенівських променів показано утворення поліелектролітних комплексів у сумішах хітозану і поліметакрилової кислоти, а також досліджено структуру цих полімерних систем. Встановлено утворення в об'ємі поліелектролітних комплексів аморфно-кристалічної структури нового типу та визначено параметри їх мікрогетерогенної структури.*

В останні два десятиріччя одним із основних напрямів дослідження полімерів є поліелектролітні комплекси (ПЕК), що отримані на основі слабких або сильних аніонного і катіонного поліелектролітів (ПЕ), роль яких відіграють відповідно полімерні кислоти та луѓи або їх солі [1]. Важливість досліджень процесів комплексоутворення в сумішах двох протилежно заряджених ПЕ полягає насамперед у тому, що подібні процеси проходять у біологічних об'єктах, а також у широкому застосуванні цих полімерних систем, зокрема водорозчинних ПЕК у ролі флокулянтів, а осади нерозчинних ПЕК (на основі сильних ПЕ) — у ролі напівпроникних мембран [1, 2].

Незважаючи на значну кількість наукових публікацій, присвячених переважно, встановленню факту утворення ПЕК (у сумішах двох протилежно заряджених ПЕ) та вивченню їх фізико-хімічних властивостей, на сьогодні в літературі відсутні детальні дослідження структури та властивостей цих полімерних систем [1], за винятком лише наших власних досліджень [3–5].

У зв'язку з цим було поставлено за мету дослідити структурну організацію нестехіометричних ПЕК на основі катіонного та аніонного поліелектролітів природного і синтетичного походження.

Для проведення досліджень використовували:

катіонний ПЕ — хітозан (ХТЗ) — продукт фірми “Sigma-Aldrich”, ступінь діацетилювання 75%, ММ= 100000–200000;

аніонний ПЕ — поліметакрилова кислота (ПМК) — продукт фірми “Fluka”, ММ= 40 000–70 000.

Формування ПЕК виконували шляхом додавання (при змішуванні) ХТЗ, який знаходився у воді, взятий у кількості 5%-го водного розчину, 5 %-го водного розчину ПМК (рН 5,7–6,0), при цьому, на відміну від утворення нестехіометричних ПЕК змішаного типу на основі Na-солі карбоксиметилцелюлози і поліетиленіміну [4], при змішуванні ХТЗ і ПМК практично миттєво відбувалися процеси “молекулярного упізнання” і самозбирання протилежно заряджених ПЕ, які мали прояв в утворенні згустків з подальшим їх частковим осіданням. Слід відзначити, що утворення таких згустків та їх подальше осідання спостерігалось переважно при формуванні стехіометричних ПЕК [4, 5]. Після витримки цієї суміші впродовж 1 год при 60 °С утворювались чіткі осади, які промивали водою до рН 6,8–7,0

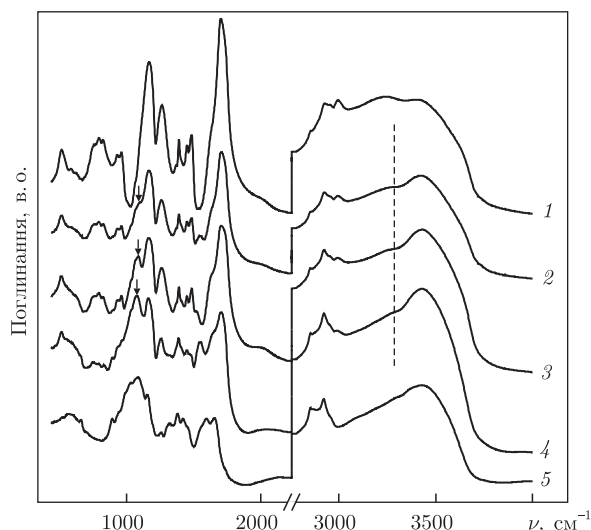


Рис. 1. ІЧ спектри Фур'є ПМК (1), ХТЗ (5) та ПЕК, мольна частка катіонного ПЕ в яких становить: 0,33 (2), 0,50 (3) та 0,67 (4)

і сушили на склі впродовж 6 год при  $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ , а потім при  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$  до постійної маси. Мольні співвідношення ХТЗ:ПМК становили 5 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 і 1 : 5 відповідно.

Ідентифікацію отриманих сумішей ХТЗ і ПМК виконували методом ІЧ-спектроскопії за допомогою ІЧ спектрометра Фур'є "Tensor 37" фірми "Bruker".

Дослідження особливостей аморфної і аморфно-кристалічної структури вихідних ПЕ і нестехіометричних ПЕК проводили методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, юстировка якого виконана на проходження первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок.

Структуру ПЕК на нанорозмірному рівні досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів із використанням рентгенівської камери КРМ-1 зі щільним коліматором, виконаним методом Краткі.

Усі рентгеноструктурні дослідження проводили в  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, при  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

При зіставленні ІЧ-спектрів Фур'є (рис. 1) отриманих сумішей ХТЗ й ПЕК виявлено появу двох смуг поглинання: перша має прояв при частотах 1090, 1084 й 1078  $\text{cm}^{-1}$  (вказані стрілкою) при зростанні в сумішах мольної частки ХТЗ від 0,33 до 0,50 і 0,67 та при  $\nu = 3280 \text{ cm}^{-1}$  (позначено пунктирною лінією). Якщо смуга поглинання, що знаходиться в інтервалі частот від 1090 до 1078  $\text{cm}^{-1}$ , характеризує насамперед полісахаридний скелет ХТЗ [6], то прояв смуги при  $\nu = 3280 \text{ cm}^{-1}$  є наслідком існування електростатичних взаємодій між аніонами ( $-\text{COO}^-$ ) іонних груп і протонами  $-\text{N}^+\text{H}_3$ -груп [3], які знаходяться в протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгах, а отже є доказом, що суміші ХТЗ і ПМК — ПЕК.

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм ПЕК (рис. 2) встановлено, що ці полімерні системи (при вмісті в їх складі мольної частки ХТЗ від 0,33 до 0,67 (ПМК від 0,67 до 0,33)), мають аморфно-кристалічну структуру, яка відрізняється від структури чистих аніонного і катіонного ПЕ. Так, прояв на рентгенівській дифрактограмі ПМК двох дифракційних максимумів дифузного типу (аморфних гало), кутове по-

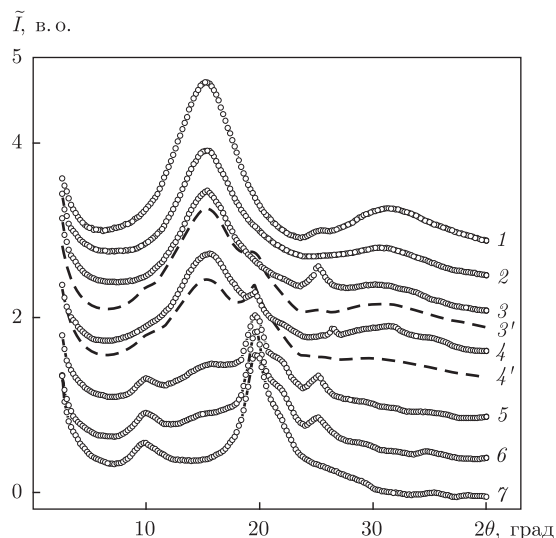


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПМК (1), ХТЗ (7) та ПЕК, мольна частка ХТЗ в яких становить: 0,17 (2), 0,33 (3), 0,50 (4), 0,67 (5) й 0,83 (6).  
Криві: 1–7 — експериментальні дані; 3'; 4' — розрахункові дані

ложення ( $2\theta_m$ ) яких становить  $15,2$  й  $35,4^\circ$  (див. криву 1 на рис. 2), вказує на аморфну структуру цього слабкого аніонного ПЕ. На основі аналізу кількості атомів (електронів) в основних макроланцюгах та їх бокових відгалуженнях, зробили висновок, що головне за інтенсивністю аморфне гало характеризує близький порядок при трансляції в просторі -COOH-груп та фрагментів основних макроланцюгів, тоді як менш інтенсивне аморфне гало — переважно -CH<sub>3</sub>-груп. У свою чергу, ХТЗ має аморфно-кристалічну структуру (рівень кристалічності близько 60%, ефективний розмір кристалітів — 4,5 нм [7]), про що свідчить прояв на рентгенівській дифрактограмі цього слабкого катіонного ПЕ (на фоні уявного аморфного гало з вершиною при  $2\theta_m \approx 20^\circ$ ) одного мультиплетного дифракційного максимуму при  $2\theta_m = 9,8^\circ$  та двох основних за інтенсивністю дифракційних максимумів дискретного типу при  $2\theta_m = 19,6^\circ$  і  $2\theta_m = 21,8^\circ$ .

Відзначимо, що при мольній частці 0,17 катіонного ПЕ (0,83 аніонного ПЕ) у складі ПЕК останній має аморфну структуру, близьку до структури ПМК (криві 1, 2 на рис. 2). На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі цього зразка ПЕК двох аморфних гало при  $2\theta_m = 15,2^\circ$  і  $2\theta_m = 30,8^\circ$ , співвідношення інтенсивностей яких є аналогічним із тим, яке має місце на дифрактограмі ПМК. Однак при зростанні мольної частки ХТЗ до 0,33 (зменшенні на відповідну величину вмісту ПМК) у складі ПЕК на дифрактограмі цього зразка ПЕК (див. криву 3 на рис. 2) має місце прояв одного дифракційного максимуму дискретного типу при  $2\theta_m = 25,1^\circ$ , який відсутній на дифрактограмі чистого ХТЗ. Цей максимум вказує на появу в об'ємі ПЕК мікрообластей (кристалітів), які виявляють далекий порядок при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макроланцюгів ПЕ. Ці кристаліти мають структуру, що відрізняється від структури кристалітів в об'ємі чистого ХТЗ. Проведена методом Шеррера [3] оцінка ефективного розміру  $L$  цих кристалітів показала, що  $L \approx 5,5$  нм. Рентгенівська дифрактограма зразка ПЕК із еквімольним співвідношенням у його складі катіонного і аніонного ПЕ відображає дифрактограми обох ПЕ у вихідному стані, при цьому має місце прояв і малоінтенсивного дискретного максимуму при  $2\theta_m = 26,4^\circ$ .

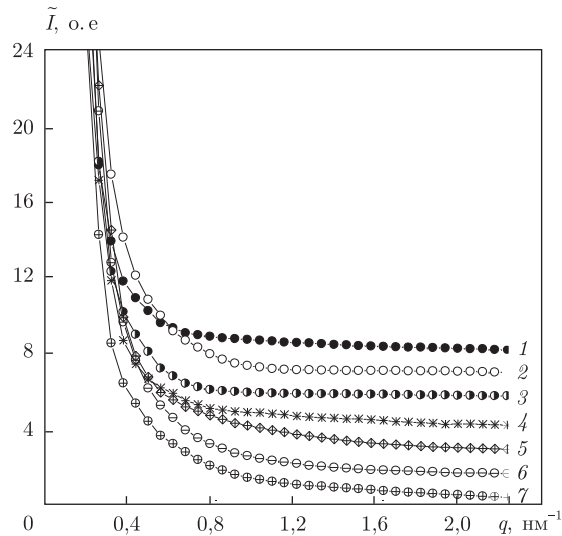


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів ПМК (1), ХТЗ (7) та ПЕК, мольна частка ХТЗ в яких становить: 0,17 (2), 0,33 (3), 0,50 (4) та 0,67 (5) й 0,83 (6)

Зразки ПЕК, у складі яких мольна частка катіонного ПЕ (ХТЗ) становить 0,67 і 0,83, мають практично однакові рентгенівські дифрактограми, що відображають аморфно-кристалічну структуру ХТЗ, однак на них має місце також прояв, основний за інтенсивністю дифракційний максимум дифузного типу ( $2\theta_m \approx 15,2^\circ$ ), що характеризує аморфну структуру ПМК. Крім того, на рентгенівських дифрактограмах цих зразків ПЕК має місце і дифракційний максимум дискретного типу ( $2\theta_m = 25,1^\circ$ ), що спостерігався на дифрактограмі зразка ПЕК, у складі якого мольна частка ХТЗ становила 0,33. Саме цей максимум характеризує існування аморфно-кристалічної структури в об'ємі ПЕК, утвореної внаслідок кооперативних електростатичних взаємодій між його компонентами.

Аналіз профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних зразків полімерних систем, наведених, в одному випадку, у вигляді залежності  $I$  від  $q$  (рис. 3), а в іншому — у вигляді графіка Руланда [8] —  $s^3 I = f(s^3)$  ( $I$  — інтенсивність розсіювання при щільній колімації первинного пучка випромінювання;  $s$  й  $q$  — пряме значення хвильового вектора у просторі зворотної ґратки ( $s = \lambda^{-1} 2 \sin \theta$ ,  $q = 2\pi s$ )), показує, що (за винятком ПМК) всі ПЕК і ХТЗ характеризуються існуванням мікрообластей гетерогенності в їх об'ємі.

Проведення оцінки ефективного розміру мікрообластей гетерогенності в об'ємі ПЕК виконували методом Руланда [8], шляхом визначення такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності  $l_p$ . Параметр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром мікрообластей гетерогенності у двофазовій системі ( $\langle l_1 \rangle$  й  $\langle l_2 \rangle$ ):

$$l_p = \phi_2 \langle l_1 \rangle = \phi_1 \langle l_2 \rangle,$$

де  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  — об'ємні частки мікрообластей ( $\phi_1 + \phi_2 = 1$ ). Встановлено, що найменші за розміром мікрообласті гетерогенності має зразок ПЕК, мольна частка ХТЗ у складі якого становить 0,83 (табл. 1).

Ще однією важливою структурною характеристикою для полімерних систем є відносний рівень гетерогенності їх структури. Для його визначення провели розрахунок інваріанта

Таблиця 1. Параметри мікрогетерогенної структури ПЕК на основі хітозану і поліметакрилової кислоти

Склад ПЕК, моль ч.		$l_p$ , нм	$Q'$ , в. о.
ПМК	ХТЗ		
1	0	—	3,3
0,83	0,17	—	6,8
0,67	0,33	70	7,2
0,50	0,50	30	4,5
0,33	0,67	10	6,0
0,17	0,83	20	5,6
0	1	65	6,2

Порода  $Q'$  [3] для щільної колімації первинного пучка випромінювання:

$$Q' = \int_0^{\infty} q\tilde{I}(q) dq,$$

величина якого є інваріантною щодо форми мікробластей гетерогенності та пропорційною середньоквадратичній флуктуації електронної густини ( $\langle\Delta\rho^2\rangle$ ) в об'ємі псевдодвофазової системи. Із наведених в табл. 1 значень структурного параметра видно, що він не має певної концентраційної залежності.

Таким чином, проведені дослідження структури зразків ПЕК виявили існування в їх об'ємі нового типу аморфно-кристалічної структури, яка утворена в результаті кооперативної електростатичної взаємодії аніонного і катіонного ПЕ. Показано, що всі зразки ПЕК, у складі яких мольна частка катіонного ПЕ  $\geq 0,33$ , характеризуються мікрогетерогенною структурою з ефективним розміром мікробластей гетерогенності 70–10 нм.

1. Кабанов В. А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. – 2005. – **74**, № 1. – С. 5–23.
2. Zhao Q., Qian J., An Q. et al. Synthesis and characterization of soluble chitosan/sodium carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complexes and the pervaporation dehydration of their homogeneous membranes // J. Membr. Sci. – 2009. – **333**, No 1. – /2. – P. 68.
3. Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248 с.
4. Саса Б. С., Штомпель В. И., Рябов С. В. та ін. Структура та властивості слабких поліелектролітичних комплексів на основі Na-карбоксиметилцелюлози та поліетиленіміну // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 2. – С. 111–116.
5. Штомпель В. И., Саса Б. С. Формування наноструктур в об'ємі поліелектролітичних комплексів на основі Na солі карбоксиметилцелюлози та полі-4-вінілпіридинхлориду // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Сер. фіз.-мат. науки. – 2011. – Вип. № 2. – С. 229–232.
6. Rosca C., Popa M. I., Lisa G., Chitanu G. C. Interaction of chitosan with natural or synthetic anionic polyelectrolytes. I. The chitosan-carboxymethylcellulose complex // Carbohydr. Polym. – 2005. – **62**, No 1. – P. 35–41.
7. Рябов С. В., Штомпель В. И., Кобылинский С. Н. и др. Особенности формирования структуры в смесях полиуретанового катиономера и хитозана // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 2. – С. 131–136.
8. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode fur die Röntgen-kleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z.; Z. Polym. – 1971. – **В. 247**. – S. 835–843.

Інститут хімії високомолекулярних  
сполук НАН України, Київ  
Черкаський державний технологічний університет

Надійшло до редакції 17.07.2012

**В. И. Штомпель, С. П. Бененко, В. И. Унрод, Т. А. Полищук,**  
член-корреспондент НАН Украины **Ю. Ю. Керча**

**Особенности структуры полиэлектролитных комплексов на основе хитозана и полиметакриловой кислоты**

*С помощью методов ИК спектроскопии, широко- и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показано формирование полиэлектролитных комплексов в смесях хитозана и полиметакриловой кислоты, а также исследована структура этих полимерных систем. Установлено образование в объеме полиэлектролитных комплексов аморфно-кристаллической структуры нового типа и определены параметры их микрогетерогенной структуры.*

**V. I. Shtompel, S. P. Benenko, V. I. Unrod, T. A. Polischuk,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. Yu. Kercha**

**Structure peculiarities of polyelectrolyte complexes based on chitosan and polymethacrylic acid**

*The formation of polyelectrolyte complexes in mixtures of chitosan and polymethacrylic acid is shown using the methods of IR spectroscopy, wide- and small-angle X-ray scattering. The structure of these polymeric systems is investigated. The formation of polyelectrolyte complexes of the amorphous-crystalline structure of a new type is established, and the parameters of their microheterogeneous structure are determined.*





УДК 542.05:678.746:577.164.1

**И. Б. Демченко, Н. А. Галатенко, Л. В. Макеева, Р. А. Рожнова,  
Л. Ф. Наражайко, И. И. Гладырь**

## **Биологическая активность фолат-конъюгированного ферроцена**

*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. И. Вовком)*

*Исследована биологическая активность фолат-конъюгированного ферроцена методом тканевой культуры. Установлено, что фолат-конъюгированный ферроцен, внесенный в тканевую культуру, стимулирует рост фибробластических и гистиоцитарных элементов на всех этапах культивирования.*

Получить представление об эффективности, т. е. о положительном комплексе запрограммированного воздействия на организм новых биологически активных соединений можно только в результате многочисленных, зачастую весьма длительных экспериментов. На основе общепринятых методов исследований на лабораторных животных определить возможность использования новых химических соединений нередко затруднительно в связи с мобилизацией защитных систем организма. Поэтому большое значение приобретают исследования влияния различных факторов на клеточном уровне. В настоящее время клеточные и тканевые культуры широко применяются в различных отраслях медицины и биологии, а именно для определения степени токсичности биологически активных веществ [1–4], полимерных материалов, в том числе медицинского назначения [5–10], лекарственных препаратов [11–13] и так далее.

Спектр используемых клеточных и тканевых культур весьма разнообразен. Нами для оценки биологической активности нового химического соединения — фолат-конъюгированного ферроцена (ФКФ), была использована подкожная клетчатка белых крыс, которая имеет ряд преимуществ: высокая чувствительность и воспроизводимость, а также надежность контроля качества проведения исследований.

ФКФ синтезирован с целью получения эффективного биологически активного вещества, обладающего, прежде всего, иммуностимулирующими свойствами. Известно использование ферроцена в медицинской практике как магниточувствительного материала в гипертермии злокачественных новообразований. Конъюгация ферроцена фолиевой кислотой позволит получить соединение, которое в дальнейшем может быть использовано в хирургии для

---

© И. Б. Демченко, Н. А. Галатенко, Л. В. Макеева, Р. А. Рожнова, Л. Ф. Наражайко, И. И. Гладырь, 2013

селективного транспорта магниточувствительной частицы к опухолевым клеткам, что повысит эффективность локальной гипертермии.

В настоящей работе приведены результаты исследования биологической активности ФКФ методом тканевой культуры.

Синтез ФКФ проводили в три стадии [14] путем функционализации ферроцена через стадию синтеза ферроценкарбоновой кислоты по методу [15] (схема 1).

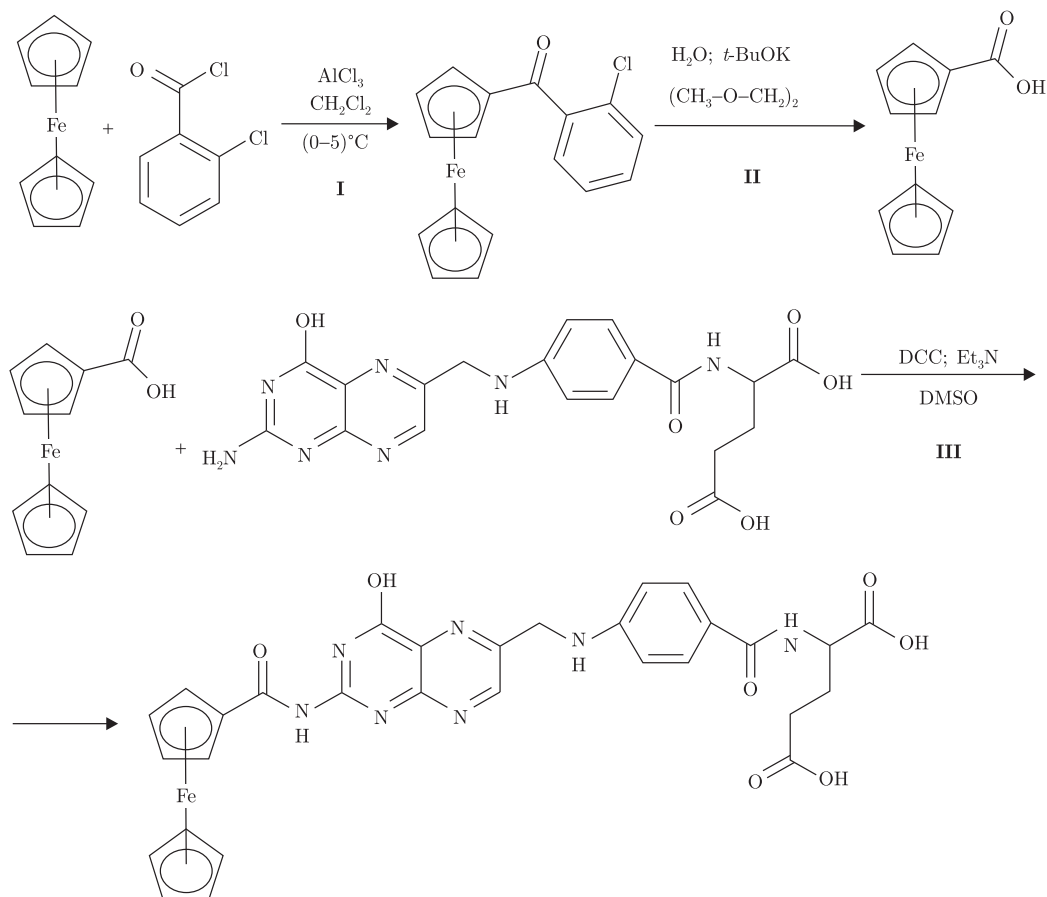


Схема 1. Синтез фолат-конъюгированного ферроцена

ФКФ был получен (выход продукта — 48,5%) в виде нерастворимых в воде коричневых кристаллов, которые и являлись материалом для исследования в тканевой культуре.

В зависимости от условий культивирования, состава питательной среды, эксплантируемого материала, возраста животных, выбранных для экспериментов, изменяются время прохождения основных фаз развития культуры клеток, а также характер формирования площадей зон роста. Поэтому в начале эксперимента были изучены и установлены общие закономерности роста и развития клеточных элементов подкожной клетчатки белых крыс для использования их в качестве контроля при различных воздействиях на данную культуру.

В качестве основного способа культивирования был использован метод эксплантации в сгустке плазмы (твердая фаза) во флаконах Карреля с добавлением питательной смеси (жидкая фаза). Эксплантируемым материалом служила подкожная клетчатка белых беспородных крыс обоего пола 3-месячного возраста [11]. Культуры инкубировали при  $37^\circ\text{C}$ . Смену жидкой фазы питательной среды проводили каждые 3 сут.

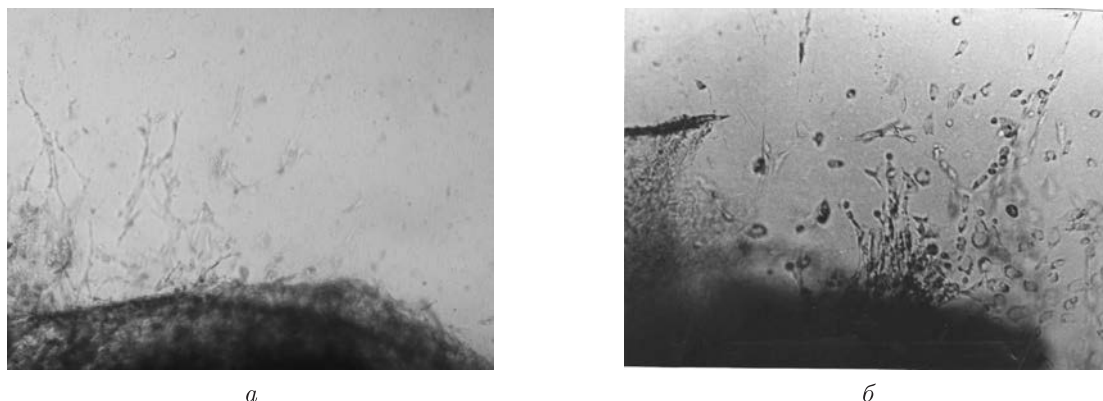


Рис. 1. Миграция фибробластических элементов на 3-и сутки культивирования в контроле (а) и при внесении в среду ФКФ (б).  $\times 100$

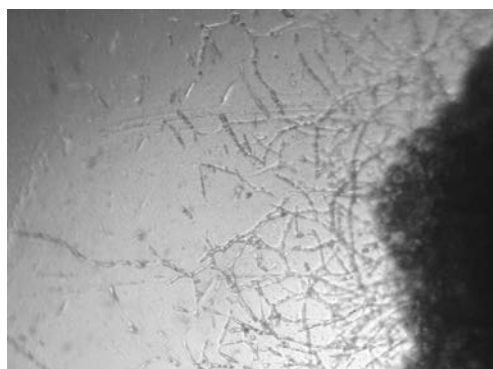
Наблюдения за тканевыми культурами показали, что в большинстве случаев латентный период (время, необходимое для адаптации эксплантата к условиям культивирования до начала миграции клеток) длился в среднем 2–2,5 сут. На 3-и сутки после эксплантации отмечалась миграция единичных фибробластических элементов, которые имели в основном веретенообразную форму и в некоторых участках формировали тяжи, состоящие из 3–4 клеток (рис. 1, а). В этот период наблюдалась также довольно активная миграция в питательную среду единичных макрофагальных элементов, представленных более крупными, чем фибробласты, клетками неправильной, нередко полигональной формы. Некоторые из них смещались на более значительное расстояние от эксплантата, остальные располагались близко к нему. Как правило, рост фибробластов и миграция гистиоцитарных элементов происходили примерно с одинаковой интенсивностью по всему периметру эксплантата. Однако в некоторых случаях рост клеточных элементов наблюдался только с одной стороны кусочка культивируемой ткани. Иногда рост клеток вокруг эксплантата не обнаруживался на протяжении всего периода инкубации культур.

На 5-е сутки вокруг эксплантатов отмечалось разделение зон роста на две части: компактную и сетевидную. Компактная зона состояла из клеток веретенообразной и полигональной формы, плотно прилегающих друг к другу. Здесь кроме фибробластических элементов встречались фибробластоподобные клетки более крупных размеров неправильной формы. За компактной зоной формировались пучки и тяжи клеток, располагающихся сетевидно. Здесь отмечалось значительное количество делящихся клеток (рис. 2, а).

На 7-е сутки зона роста отчетливо разделялась на три: компактную, сетевидную и зону единичных мигрирующих клеток. Строение первых двух к этому времени существенно не изменялось, лишь увеличивалось количество клеток. В отличие от предыдущего срока наибольшее количество делящихся клеток отмечено в третьей зоне.

На 10-е сутки после эксплантации во всех трех зонах обнаруживались признаки дегенеративных изменений как фибробластических элементов, так и фибробластоподобных клеток. Эти изменения проявлялись в виде усиленной вакуолизации из цитоплазмы, округления тел клеток с исчезновением отростков, в результате чего происходило разобщение клеток сетевидной зоны (рис. 3, а). Дегенеративные изменения были более выражены в компактной зоне.

На 14-е сутки популяция клеток вступала в стадию выраженной дегенерации, проявляющейся в резкой вакуолизации цитоплазмы и зернистом ее перерождении (рис. 4, а). Зна-

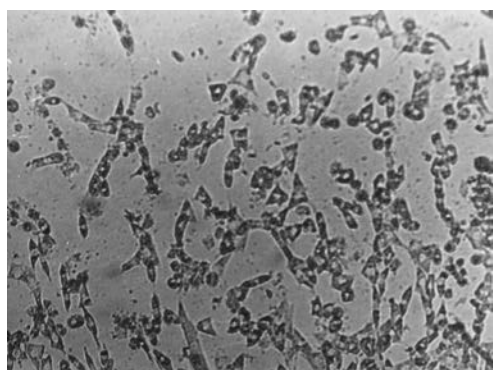


*a*

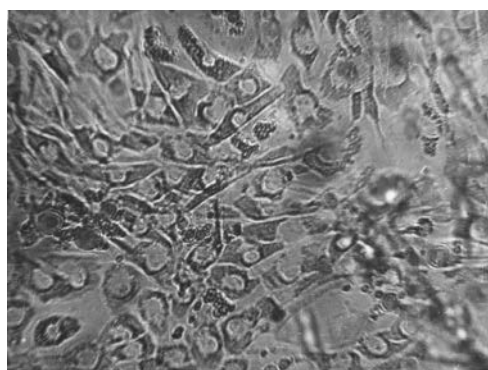


*б*

Рис. 2. Компактная и сетевидная зоны роста фибробластических элементов на 5-е сутки культивирования в контроле (*a*;  $\times 100$ ) и тканеподобный рост клеток при внесении в среду ФКФ (*б*;  $\times 100$ )

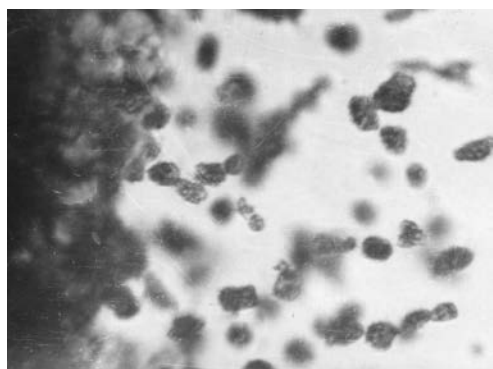


*a*

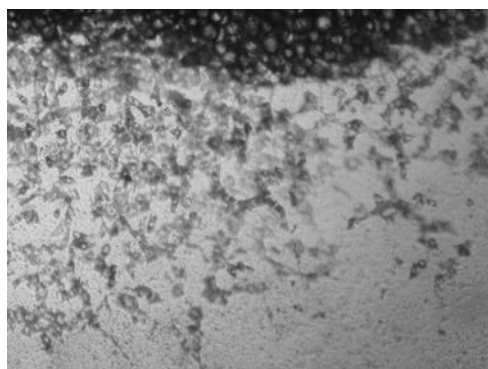


*б*

Рис. 3. Разобщение клеток сетевидной зоны роста фибробластических элементов на 10-е сутки в контроле (*a*;  $\times 150$ ) и компактная зона роста фибробластоподобных клеток полигональной формы при внесении в среду культивирования ФКФ (*б*;  $\times 200$ )



*a*



*б*

Рис. 4. Зернистое перерождение цитоплазмы клеток на 14-е сутки в контроле (*a*;  $\times 150$ ) и начало дегенеративных изменений в компактной зоне роста при внесении в среду ФКФ (*б*;  $\times 100$ )

чительно увеличилось также количество гистиоцитарных элементов, утративших обычную структуру. Кроме того, окончательно нарушилась архитектура компактной и сетевидной зон роста.

Представленные данные о характере роста и превращениях клеточных элементов подкожной соединительной ткани белых беспородных крыс в основном сходны с результатами, полученными другими исследователями при использовании других вариантов питательных сред, условий культивирования и животных различного возраста [12, 13].

ФКФ вносили в жидкую фазу культуральной среды при эксплантации в начале культивирования в количестве 0,1%. Наблюдения за тканевыми культурами с ФКФ показали, что миграция фибробластических элементов, так же как и в контроле, начиналась на 3-и сутки в виде тяжей и единичных клеток, расположенных в основании перпендикулярно к поверхности эксплантата. Следует отметить большую вариабельность клеточных форм от веретеновидных до полигональных и большее количество изолированно лежащих клеток полигональной формы в отдалении от эксплантата (см. рис. 1, б).

На 5–7-е сутки культивирования во флаконах Карреля, так же как и в контроле, формировались три зоны роста: компактная, сетевидная и зона единичных мигрирующих клеток. Следует отметить, что зоны роста клеток были значительно шире по сравнению с контролем. В сетевидной зоне в некоторых случаях появлялись участки роста клеток полигональной формы, плотно прилегающие друг к другу. Наблюдался так называемый тканеподобный рост (см. рис. 2, б). Зона роста единичных мигрирующих клеток была более обширной, чем в контроле, и отличалась большим разнообразием клеточных форм.

На 10-е сутки исследования дегенеративные изменения в компактной и сетевидной зонах роста клеток не обнаружены. Значительно увеличилась площадь тканеподобного роста клеток полигональной формы (см. рис. 3, б). Также расширилась зона роста единичных клеток.

На 14-е сутки культивирование зоны роста клеточных элементов во флаконах с ФКФ значительно отличалось от контрольных культур. Характерным было отсутствие выраженных дегенеративных изменений в виде вакуолизации и зернистого перерождения цитоплазмы фибробластических и гистиоцитарных элементов. Зоны роста были представлены широкими полями клеток полигональной формы, в основном макрофагальными элементами. Отмечалась зона роста единичных мигрирующих клеток в виде фибробластов веретеновидной формы.

На 21-е сутки в контроле наблюдалась полная дегенерация зон роста, в то же время в опытных флаконах только наступала фаза дегенерации в компактной зоне роста, наряду с продолжениями миграции фибробластических элементов в зоне роста единичных мигрирующих клеток (см. рис. 4, б).

Анализируя результаты исследования, можно сделать заключение о том, что ФКФ, внесенный в тканевую культуру, стимулирует рост фибробластических и гистиоцитарных элементов на всех этапах культивирования. На поздних этапах культивирования происходит значительный рост макрофагальных и гистиоцитарных элементов, что свидетельствует о биологической активности синтезированного соединения в условиях тканевой культуры. Таким образом, можно со всей определенностью утверждать, что ФКФ будет проявлять биологическую активность при использовании на целостном организме.

1. Ильницкий А. П. Некоторые вопросы тканевых культур в токсикологическом эксперименте // Гигиеническая оценка химических факторов внешней среды. – Москва, 1966. – С. 41–45.
2. Wemborg A., Hasselgren G., Tronstad L. A method for toxicity screening of biomaterials using cells cultured on Millipore filters // J. Biomed. Mater. Res. – 1979. – **13**, No 1. – P. 109–120.
3. Ekwall B. Screening of toxic compounds in tissue culture // Toxicology. – 1969. – **17**, No 12. – P. 127–142.

4. Галатенко Н. А., Кулеш Д. В., Пінчук В. Д., Нарожайко Л. Ф., Карпик Е. Н. Аналіз біосумісності силіконових ендопротезів методом культури тканин та за допомогою імплантаційного тесту // Доп. НАН України. – 2011. – № 12. – С. 132–137.
5. Кулеш Д. В., Зленко А. Б., Демченко І. Б., Галатенко Н. А. Аналіз кваліфікаційних випробувань гідрофільного гелю “Aquafilling” // Там само. – 2012. – № 7. – С. 153–157.
6. Галатенко Н. А., Кебуладзе І. М., Нарожайко Л. Ф. Изучение биосовместимости нового полиакриламидного геля “Ринапласт” // Пласт. та реконструкт. хірургія. – 2009. – № 2(13). – С. 49–54.
7. Moynard I. R., Heckman C. A., Pitlick N. A. et al. Association of tissue factor activity with the surface of cultured cells // J. Clin. Invest. – 1975. – **55**, No 4. – P. 814–824.
8. Sisco R. L. Responses of epithelial-like cells in tissue culture to implant materials // J. Dental Research. – 1967. – No 46. – P. 248–252.
9. Имшенецкий А. А., Касатки И. Д., Солнцева Л. И. и др. Применение метода культуры тканей для определения токсичности фибролитических препаратов // Изв. АН СССР. – 1977. – № 4. – С. 36–38.
10. Rena S. D., Hughes R. S. Fibronectin-plasmamembrane interactions in the adhesion and speeding of hamster fibroblasts // Nature. – 1978. – **276**, No 5683. – P. 70–83.
11. Токсиколого-гігієнічні та доклінічні дослідження полімерних матеріалів і виробів на їх основі медичного призначення. Методичні вказівки. – Київ: Наук. думка. – 2009. – 98 с.
12. Культуры животных клеток. Методы / Под ред. Р. Фрешни. – Москва: Мир, 1989. – 326 с.
13. Залкинд Р. Я., Юрская Г. Б. Проблемы дифференцировки и детерминации культивируемых вне организма клеток // Успехи соврем. биологии. – 1970. – № 4. – С. 85–106.
14. Макеєва Л., Гладир І., Рожнова Р., Демченко І. Синтез фолат-кон'югованих фероценів // IV наук.-техн. конф. “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”: Зб. тез доповідей, Львів, 25–28 квітня 2012 р. – Львів, 2012. – С. 230.
15. Reeves P. C. Carboxylation of aromatic compounds: ferrocenecarboxylic acid // Org. Synth. – 1988. – **6**. – P. 625.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 09.07.2012*

**І. Б. Демченко, Н. А. Галатенко, Л. В. Макеєва, Р. А. Рожнова,  
Л. Ф. Нарожайко, І. І. Гладир**

### **Біологічна активність фолат-кон'югованого фероцену**

*Досліджено біологічну активність фолат-кон'югованого фероцену методом культури тканин. Встановлено, що фолат-кон'югований фероцен, введений до культури тканин, стимулює ріст фібробластичних і гістіоцитарних елементів на усіх етапах культивування.*

**I. B. Demchenko, N. A. Galatenko, L. V. Makeieva, R. A. Roznova,  
L. F. Narazhayko, I. I. Gladyr**

### **Bioactivity of folate-ferrocene conjugate**

*Bioactivity of folate-ferrocene conjugate is investigated by the tissue culture method. It is established that folate-ferrocene conjugate, which is introduced into tissue culture, stimulates the growth of fibroblastic and histiocytaric elements during all stages of the cultivation.*

М. О. Зикова, член-кореспондент НАН України І. О. Дудка

## Морфологія спор представників оперкулятних дискосміцетів із Західного Полісся (Україна)

Аскоспори 9 видів оперкулятних дискосміцетів з родів *Gyromitra*, *Hudnotrya* (родина *Discinaceae*), *Peziza*, *Plicaria* (родина *Pezizaceae*), *Aleuria*, *Otidea*, *Anthracobia*, *Neottiella* (родина *Pyronemataceae*) були досліджені під сканувальним електронним мікроскопом. Поверхнева орнаментация аскоспор досліджених видів була визначена як хвилясті рівномірно розділені випинання або видовжені, нерівномірно розташовані гребені (родина *Discinaceae*), зрізано-шипувата або розсіяно-бородавчаста (родина *Pezizaceae*), гребенеподібна сітчаста, злегка зім'ята або бородавчаста (родина *Pyronemataceae*). Показано, що структура поверхні аскоспор може бути використана для розмежування видів оперкулятних дискосміцетів, належних до одного роду і подібних між собою за макроморфологічними ознаками (*Peziza echinospora* і *P. violacea*, *Neottiella vivida* і *N. rutilans*).

Традиційна таксономія і класифікація грибів базуються на морфологічних ознаках різних структур, серед яких важливе значення має будова спор. Не є винятком і дискосміцети — сумчасті гриби (відділ *Ascomycota*), для яких характерне ендогенне закладання спор у сумках. Дискосміцети нараховують близько 5000 видів у світовій мікобіоті і близько 2000 видів у мікобіоті Європи [1]. В Україні зараз відомо близько 150 видів оперкулятних дискосміцетів [2, 3]. Згідно із сучасними даними, дискосміцети не є окремим таксоном: під цією назвою об'єднані декілька еволюційно незалежних груп, яким властиве утворення дископодібних, блюдцеподібних або чащоподібних плодових тіл (аском) [4, 5]. Аскоми складаються з кількох шарів: гіменія — де розміщені аски (сумки), в яких утворюються спори, а також стерильні елементи — парфізи; субгіменія — шару клітин, що дають початок сумкам та парафізам; ексципула — м'ясистого шару аскоми. Через специфічну форму плодових тіл, аскоми дискосміцетів, вони мають назву апотеціїв. Плодові тіла деяких видів дискосміцетів розділені на шапинку і ніжку. Відповідно до способу відкривання сумки дискосміцети поділяються на дві групи: іноперкулятні, у яких звільнення спор відбувається при розриві (розтріскуванні) стінок сумки в будь-якому місці, та оперкулятні, у яких сумка відкривається кришечкою на верхівці з утворенням отвору для виходу спор [1, 6–8].

Представники оперкулятних дискосміцетів характеризуються значною мінливістю макрота-мікроморфологічних структур, що ускладнює вирішення проблем систематики та філогенії групи і потребує пошуку додаткових діагностичних ознак. Однією з таких ознак є тонка морфологія спор окремих видів оперкулятних дискосміцетів.

Відомості про морфологічні особливості оперкулятних дискосміцетів численні [6, 7, 9], проте узагальнені характеристики спор окремих представників цієї групи грибів ґрунтуються здебільшого на результатах їх світлової мікроскопії [10, 11]. Використання методів світлової мікроскопії в переважній більшості випадків унеможливило виявлення тонкої орнаментации спор дискосміцетів, що є важливою діагностичною ознакою на рівні видових, а інколи і родових таксонів. Особливості морфології цих мікроструктур допомагає виявити метод сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). Спеціальному вивченню морфології

спор оперкулятних дискоміцетів з використанням СЕМ присвячені роботи різних дослідників [12–14].

Метою нашого дослідження було вивчення тонкої морфології поверхні спор деяких видів оперкулятних дискоміцетів для з'ясування таксономічної значущості будови оболонки спор цих грибів.

Для дослідження вибрані представники трьох родин оперкулятних дискоміцетів — Discinaceae, Pezizaceae, Pyrenomataceae — порядку Pezizales класу Pezizomycetes відділу Ascomycota, зразки яких були зібрані в різних екотопах лісових фітоценозів Західного Полісся України.

Як об'єкти дослідження були визначені: типовий гумусовий сапротроф *Gyromitra infula* (Schaeff.) Quél. та гіпогейний з підземними аскомами сапротроф *Hydnотrya tulasnei* (Berk.) Berk. & Broome (родина Discinaceae); пірофільні (такі, що розвиваються на місці вогнищ) сапротрофи *Peziza echinospora* P. Karst., *Peziza violacea* Pers. та *Plicaria endocarpoides* (Berk.) Rifai (родина Pezizaceae) та *Anthracobia maurilabra* (Cooke) Boud. (родина Pyrenomataceae); ґрунтові сапротрофи *Aleuria aurantia* (Pers.: Fr.) Fuckel та *Otidea mirabilis* Bolognini & Jamoni та бріюфільний сапротроф *Neottiella vivida* (Nyl.) Dennis (родина Pyrenomataceae).

Дослідження тонкої морфології спор зазначених видів оперкулятних дискоміцетів проводились під сканувальним електронним мікроскопом Jeol JSM-35C (Японія) в лабораторії електронної мікроскопії Інституту ботаніки ім. М. Г. Холодного НАН України. Препарати готували таким чином: на металічні столики циліндричної форми ( $d = 1$  см,  $h = 1$  см) з гладенькою поверхнею наносили клейку речовину (двосторонній скотч), на яку вміщували тонкий зріз апотеція, розправляючи його препарувальною голкою для забезпечення виходу спор з асків. Після цього препарати напилювали тонким шаром золота у вакуумі. В процесі вивчення препаратів робили цифрові фотографії їх спор. Описи поверхневої структури спор здійснювали з використанням загальноприйнятої термінології.

Досліджені зразки за мікроморфологією поверхневої оболонки спор умовно розділили на дві групи: ті, поверхнева структура яких під сканувальним мікроскопом не відрізняється від їх структури під світловим мікроскопом, і ті, що мають чіткі відміни. До першої групи ввійшов лише один представник *Anthracobia maurilabra* (Pyrenomataceae), що має гладенькі спори (рис. 1, а).

У представників родини Discinaceae методом СЕМ виявлені деякі особливості скульптури спор, що недостатньо виразні при світловій мікроскопії. Орнаментация спор *Gyromitra infula* в діагнозах, які базуються на даних світлової мікроскопії, взагалі не спостерігається. Результати СЕМ показали, що оболонка спор цього виду має хвилеподібні нерівності, які розташовані рівномірно по всій поверхні витягнуто-еліпсоїдальної спори (рис. 2, а). У *Hydnотrya tulasnei*, згідно з даними світлової мікроскопії, спори неправильно округлої форми з нерівними краями. Електроннограма виявила характер нерівностей, що мають вигляд видовжених, помітно виступаючих гребенів, хаотично розміщених по всій поверхні спори (див. рис. 2, б).

Серед досліджених представників родини Pezizaceae (*Peziza echinospora*, *P. violacea* та *Plicaria endocarpoides*) найбільш характерна архітектура поверхні спор виявлена методом СЕМ у *Plicaria endocarpoides*. Кулясті спори цього виду вкриті великими, чітко виокремленими один від одного шипиками, з пласкою вершиною (рис. 3, а). Електроннограми оболонок спор двох інших представників родини Pezizaceae також показали їх специфічну орнаментацию. Еліпсоїдальні спори *P. echinospora* вкриті численними бородавчастими виростами, що розташовані хаотично, недозрілі спори мають орнаментацию у вигляді широ-



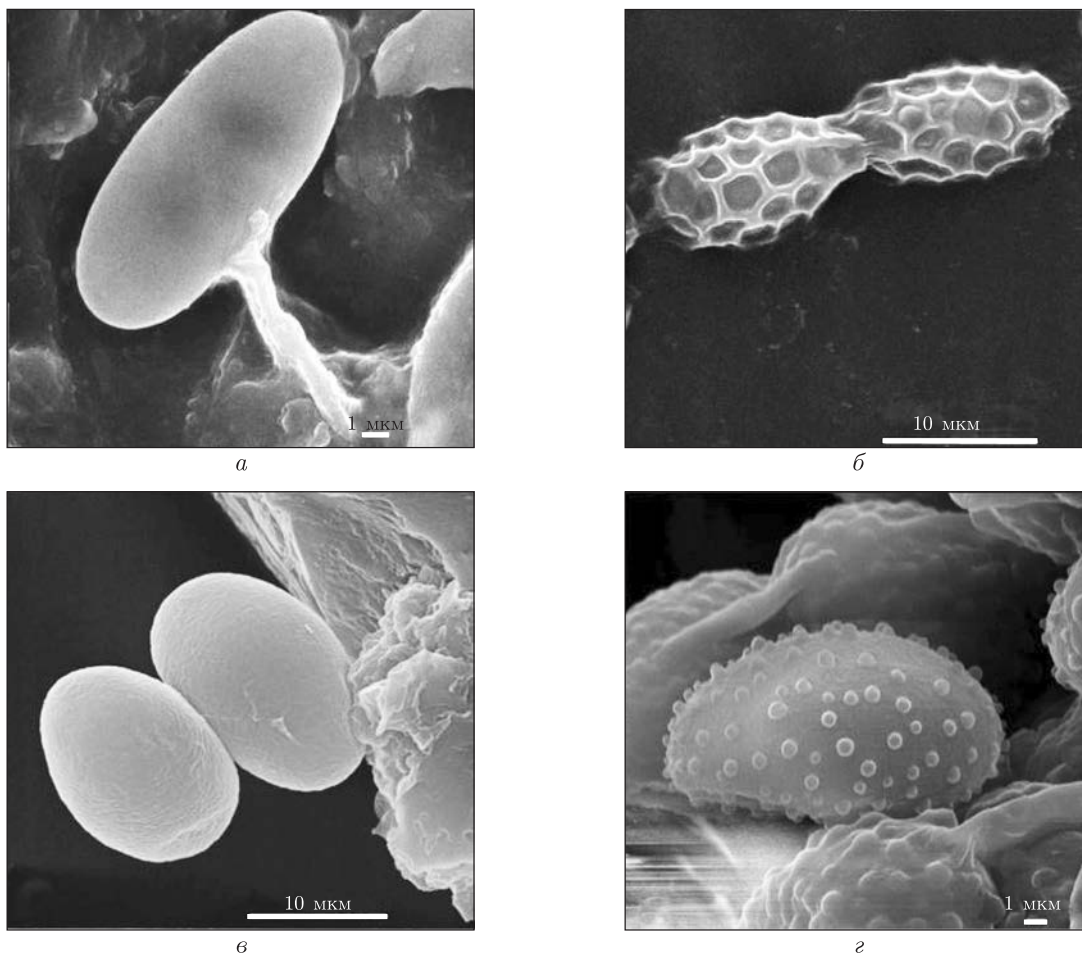


Рис. 1. Поверхнева структура та форма спор представників родини Ругонематацеае: *Anthracobia maurilabra* (а), *Aleuria aurantia* (б), *Otidea mirabilis* (в) та *Neottiella vivida* (г)

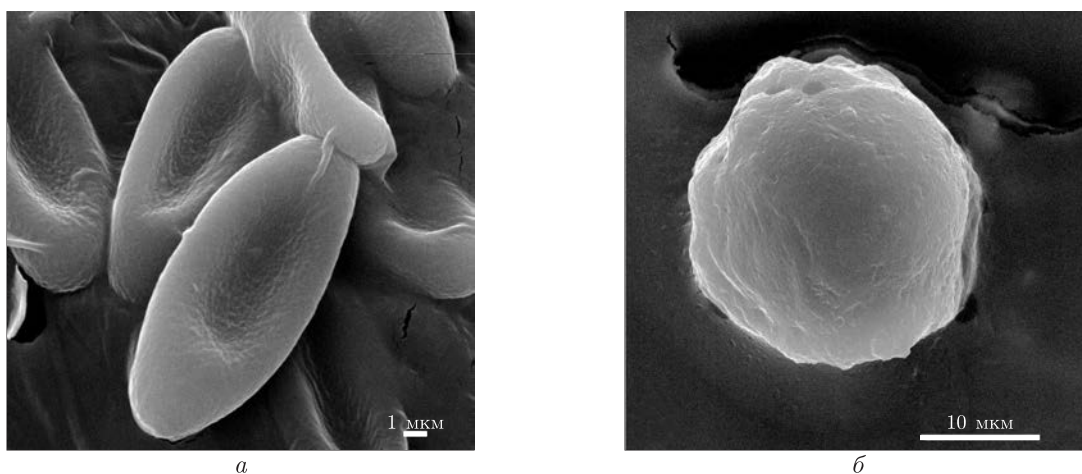


Рис. 2. Поверхнева структура та форма спор представників родини Дисцинацеае: *Gyromitra infula* (а) та *Hydnotrya tulasnei* (б)

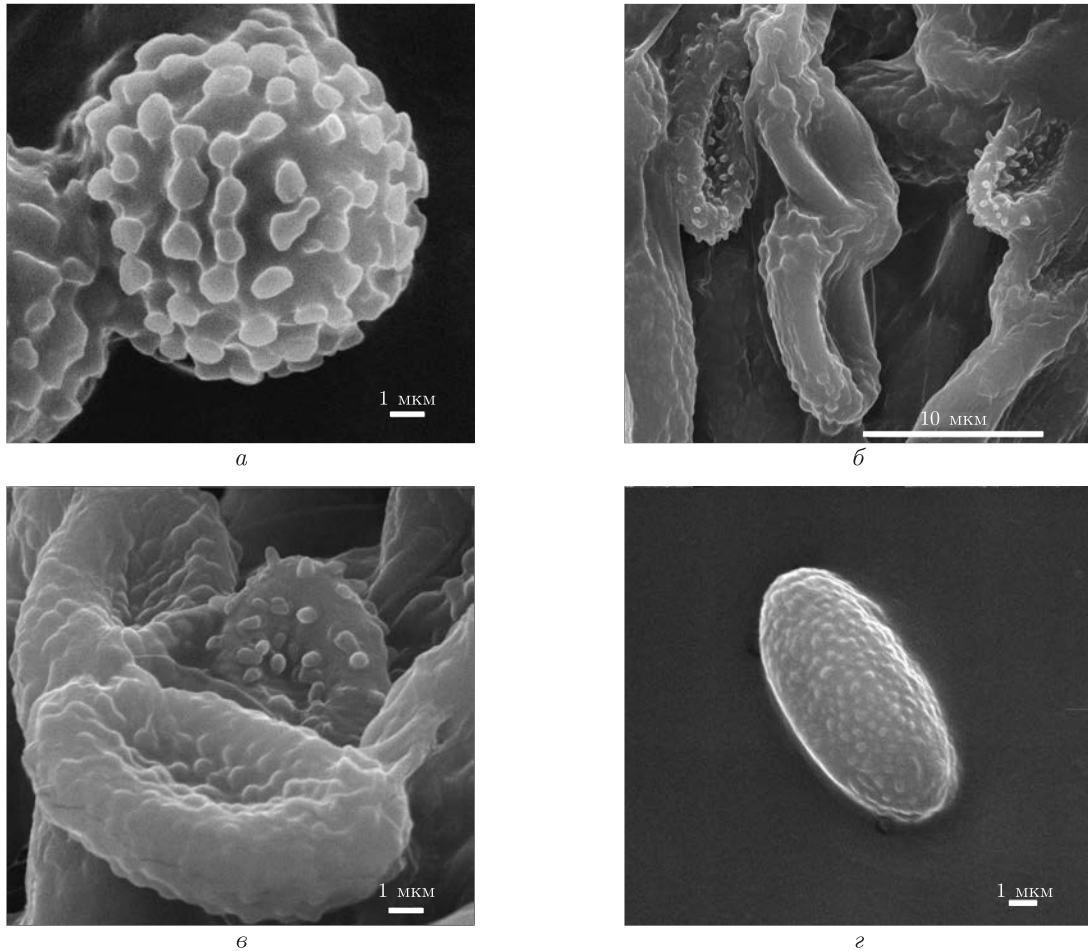


Рис. 3. Поверхнева структура та форма спор представників родини Pezizaceae: *Plicaria endocarpoides* (а), *Peziza echinospora* (б, в) та *Peziza violacea* (г)

ких округлих бородавочок на оболонці (див. рис. 3, б). При виготовленні препарату для СЕМ, а також при подальшій роботі з ним спори дискосмітетів зазнають змін у своїй будові, зокрема часто утворюється велика западина в середині спори, що пов'язано з меншою щільністю оболонок у цих місцях (див. рис. 3, в). Особливо помітний такий однобічний колапс спор при використанні сухого гербарного матеріалу [15]. Такі зміни в будові оболонки *P. echinospora* спостерігаються також при дослідженні зразків під світловим мікроскопом. Оболонка витягнуто-еліпсоїдальних спор *P. violacea* хаотично вкрита численними дрібними округлими виростами, що за формою нагадують невисокі, але широкі бородавочки (див. рис. 3, г).

Найбільш оригінальною орнаментацією спор на електроннограмах характеризуються деякі представники родини Ругонематацеае. Спори *Aleuria aurantia* мають чітко виражену гребінчасто-сітчасту структуру, утворену багатокутними комірками, що оточені масивним валиком (гребенем) (див. рис. 1, б). Під світловим мікроскопом орнаментация спор даного виду простежується, але має вигляд ледь помітної сітки на оболонці. Широкоеліпсоїдальні спори *Otidea mirabilis* мають злегка складчасту структуру (див. рис. 1, в). Новий для України вид бріофільного дискосміцета *Neottiella vivida* за макроморфологічними ознака-

ми подібний до *N. rutilans* (Fr.) Dennis, який неодноразово знаходили в різних регіонах України. Суттєва відмінність між цими видами, яка полягає в тому, що у *N. vivida* спори бородавчасті, у *N. rutilans* — сітчасті, виявляється за допомогою СЕМ. На електроннограмах добре помітно, що бородавочки на поверхні спор *N. vivida* розташовані більш або менш рівномірно, на певній відстані одна від одної (див. рис. 1, з). За даними літератури, для спор *N. rutilans* характерна сітчаста орнаментация [5, 9].

Отримані дані свідчать про велику різноманітність тонкої структури поверхні спор не тільки в межах однієї родини, а навіть в межах одного роду. Дослідження методом СЕМ виявили істотні відміни скульптури оболонки спор у *Peziza echinospora* і *P. violacea*, *Neotitiella vivida* і *N. rutilans*, що дає підстави вважати орнаментацию поверхні спор важливою діагностичною ознакою, яка дозволяє диференціювати таксони оперкулятних дискоміцетів на рівні виду і є особливо цінною у випадку дискусійних видів, близьких за іншими морфологічними ознаками. Вивчення особливостей зовнішньої архітектури спор дискоміцетів методом СЕМ дає змогу визначити характеристики додаткових ознак видового рівня, які неможливо виявити за допомогою світлової мікроскопії.

1. *Ainsworth and Bisby's Dictionary of the Fungi*. – 10th ed. / Ed. P. M. Kirk et al. – Wallingford (UK): CAB International, 2008. – 485 p.
2. *Смицкая М. Ф.* Флора грибов Украины. Оперкулятные дискомицеты. – Киев: Наук. думка, 1980. – 222 с.
3. *Fungi of Ukraine: A preliminary Checklist* / Ed. by D. W. Minter, I. O. Dudka. – Egham: CAB International; Kiev: M. G. Kholodny Institute of Botany, 1996. – 361 p.
4. *Hibbet D. S., Binder M., Bischoff J. F. et al.* A higher-level phylogenetic classification of the Fungi // *Mycol. Res.* – 2007. – **111**. – P. 509–547.
5. *Hansen K., Læssøe T., Pfister D. H.* Phylogenetic diversity in the core group of *Peziza* inferred from ITS sequences and morphology // *Mycol. Res.* – 2002. – **106**. – P. 879–902.
6. *Dennis R. W. G.* *British Ascomycetes*. – 2nd edition. – Vaduz: J. Cramer, 1978. – 485 p.
7. *Nordic Macromycetes. Vol. 1. Ascomycetes* / Ed. L. Hansen, H. Knudsen. – Copenhagen: Nordsvamp, 2000. – 308 p.
8. *Korf R. P.* Synoptic key to the genera of the Pezizales // *Mycologia*. – 1972. – **64**. – P. 937–994.
9. *Fungi of Switzerland. Vol. 1. Ascomycetes* / Ed. J. Breitenbach, F. Kranzlin. – Luzern: Mycologia, 1984. – 310 p.
10. *Le Gal M.* Recherches sur les ornements sporales des Discomycètes operculés // *Ann. Sci. nat. (Bot.)* XI. – 1947. – **8**. – P. 73–297.
11. *Seaver F. J.* Photographs and descriptions of cup-fungi – XXVII. *Pezicula* on *Cornus* // *Mycologia*. – 1937. – **29**. – P. 334–337.
12. *Berthet P.* Les ornements sporales meconnues de cinq especes de Discomycetes opercules // *Bull. mens. Soc. linn. Lyon*. – 1970. – **39**. – P. 203–205.
13. *Harmaja H.* Amendments of the limits of the genera *Gyromitra* and *Pseudorhizina*, with the description of a new species, *Gyromitra Montana* // *Karstenia*. – 1973. – **13**. – P. 48–58.
14. *Schumacher T.* The genus *Scutellinia* (*Pyronemataceae*) // *Opera Bot.* – 1990. – **101**. – P. 5–105.
15. *Baral H. O.* Vital versus herbarium taxonomy: morphological differences between living and dead cells of Ascomycetes, and their taxonomic implications // *Mycotaxon*. – 1992. – **44**. – P. 333–390.

М. А. Зыкова, член-корреспондент НАН Украины И. А. Дудка

### Морфология спор представителей оперкулятных дискомицетов из Западного Полесья (Украина)

Аскоспоры 9 видов оперкулятных дискомицетов из родов *Gyromitra*, *Hydnotrya* (семейство *Discinaceae*), *Peziza*, *Plicaria* (семейство *Pezizaceae*), *Aleuria*, *Otidea*, *Anthracobia*, *Neottiella* (семейство *Pyronemataceae*) были исследованы под сканирующим электронным микроскопом. Поверхностная орнаментация аскоспор исследованных видов была идентифицирована как волнистые равномерно распределенные выпячивания или удлиненные неравномерно расположенные гребни (семейство *Discinaceae*), усеченно-шиповатая или рассеянно-бородавчатая (семейство *Pezizaceae*), гребневидно-сетчатая, слегка смятая или бородавчатая (семейство *Pyronemataceae*). Показано, что структура поверхности оболочки аскоспор может быть использована для дифференциации видов оперкулятных дискомицетов, принадлежащих к одному роду и сходных между собой на основе макроморфологических признаков (*Peziza echinospora* и *P. violacea*, *Neottiella vivida* и *N. rutilans*).

М. О. Zykova, Corresponding Member of the NAS of Ukraine I. O. Dudka

### Spore morphology of operculate discomycetes from the Western Polissya (Ukraine)

Ascospores of 9 operculate discomycetous species from the genera *Gyromitra*, *Hydnotrya* (family *Discinaceae*); *Peziza*, *Plicaria* (family *Pezizaceae*), *Aleuria*, *Otidea*, *Anthracobia*, *Neottiella* (family *Pyronemataceae*) are studied using a scanning electron microscope (SEM). The undulating evenly distributed projections or elongated unequally distributed ridges (family *Discinaceae*), truncately spinulate or dispersly warted (family *Pezizaceae*), cristulo-reticulate, slightly folded or warted (family *Pyronemataceae*) superficial ornamentation are identified for operculate discomycetous ascospores investigated under SEM. It is shown that the surface structure of an ascospore wall may be used for the differentiation of operculate discomycetous species belonging to the same genus and similar to each other on the base of macromorphological characters (*Peziza echinospora* and *P. violacea*, *Neottiella vivida* and *N. rutilans*).

З. Ю. Ткачук, С. М. Левченко, А. В. Ребрієв, Л. В. Ткачук

## Вивчення взаємодії між олігоаденілатами та інтерфероном методом мас-спектрометрії

*(Представлено членом-кореспондентом НАН України Д. М. Говоруном)*

*Встановлено, що 2',5'-олігоаденілат та його епоксиданалог 2',5'-ероАз здатні приєднуватися до  $\alpha$ -інтерферону в кількості від 1 до 5 молекул. Подібні властивості по відношенню до  $\alpha$ -інтерферону мають 3',5'-олігоаденілати з різною кількістю аденілатів. В той же час інсулін, за винятком 3',5'-А<sub>5</sub>, не має такої здатності. Ці дані дають можливість розглядати  $\alpha$ -інтерферон як один із цільових білків для "корових" олігоаденілатів, які беруть участь у механізмі противірусного захисту клітини.*

Вивчення механізму противірусного захисту організму все більше наближає нас до розуміння функціонування цієї системи, завдяки чому стає можливим створення нових противірусних препаратів. Відомо, що основними активаторами противірусної системи є одноланцюгові трифосфати 2',5'-олігоаденілатів, які контролюють систему інтерферону, через активацію рибонуклеази L. Дуже мало відомостей, про механізм дії інших олігоаденілатів, які в достатніх кількостях є в клітині. Це, насамперед, "корові" 2',5'-триолігоаденілати, які вивільняються після активації рибонуклеази L, а також 2',5'-олігоаденілати з більшою кількістю аденозинів. Наприклад, встановлено, що п'ятичленні 2',5'-олігоаденілати можуть контролювати активність топоізомераз [1]. Зовсім немає даних про механізм дії 3',5'-олігонуклеотидів, які також здатні впливати на систему противірусного захисту.

Зараз відомо про три цільові білки, які є важливими для функціонування механізму противірусного захисту. Це насамперед ендорибонуклеаза L, яка розщеплює односпіральні вірусні РНК [2], протейніназа R, яка контролює синтез вірусних білків [3], та білок МХ, який відповідає за особливу дію проти вірусу грипу [4]. Однак головна роль у противірусному захисті клітини належить інтерферонам, які не тільки індують експресію генів, включених у противірусну дію клітини, але, як показали досліді Сільвермана, можуть активуватись олігорибонуклеотидами, продуктами розщеплення ендорибонуклеази L [5]. Ці односпіральні олігорибонуклеотиди, зв'язуючись з RIG-I, стимулюють його АТФазну активність, що приводить до сигналізації гена ІФН- $\beta$ , продукт якого, у свою чергу, індуює активність 2',5'-олігоаденілатсинтетази та синтез трифосфатів 2',5'-олігоаденілатів. Отже, односпіральні кінцеві продукти гідролізу вірусних РНК можуть викликати активацію синтезу інтерферону. У той же час виникає запитання, чи можуть "корові" 2',5'-олігоаденілати та 3',5'-олігоаденілати зв'язуватись безпосередньо з інтерфероном і таким чином впливати на його функції.

Дослідження здатності різних олігоаденілатів зв'язуватись з інтерфероном може дати додаткову інформацію про головні білкові мішені, які задіяні в противірусному механізмі захисту клітин. На основі отриманих даних можна провести моніторинг нових противірусних препаратів. Тому ми ставили за мету вивчити здатність олігоаденілатів та їх аналогів нековалентно взаємодіяти з деякими білками, в першу чергу рекомбінантним  $\alpha$ -інтерфероном.

---

© З. Ю. Ткачук, С. М. Левченко, А. В. Ребрієв, Л. В. Ткачук, 2013

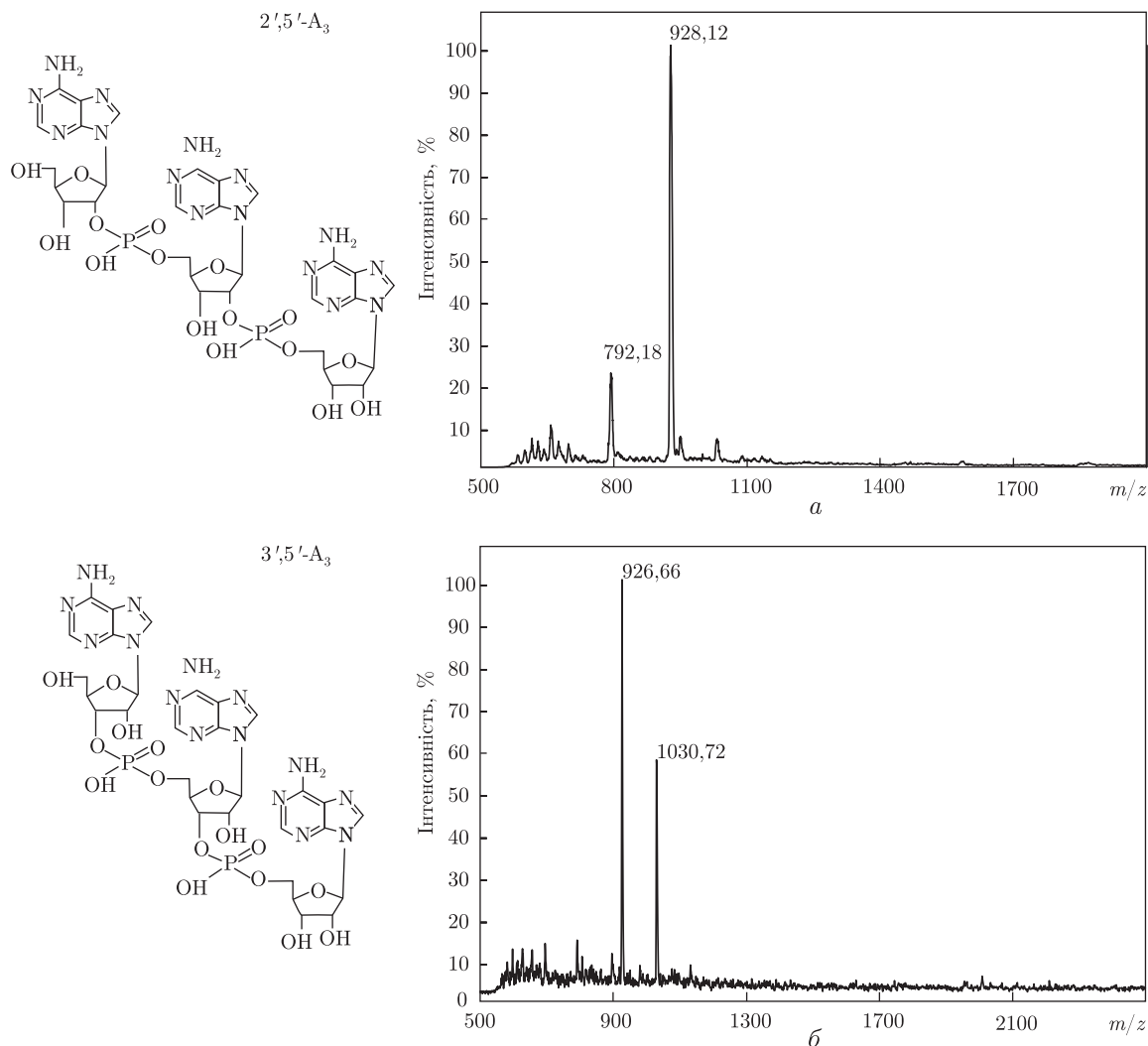


Рис. 1. Структурні формули та мас-спектри досліджуваних олігонуклеотидів

**Матеріали та методи.** У досліджах використовували 2',5'-олігоаденілат (2',5'-A<sub>3</sub>) та його епоксианалог (2',5'-epoA<sub>3</sub>), які синтезували як описано раніше [6] (рис. 1), тричленний (3',5'-A<sub>3</sub>) та п'ятичленний (3',5'-A<sub>5</sub>) 3',5'-олігоаденілати, синтезовані твердофазним фосфітамідним методом на синтезаторі нуклеїнових кислот ASM-800 Biosset (Росія),  $\alpha$ -інтерферон людини ("Інтерфармбіотек", Україна), інсулін ("Фармак", Україна). Застосовували водні розчини препаратів. Інкубацію водних розчинів олігоаденілатів та протеїнів проводили при температурі 37 °С протягом 10 хв. Концентрація речовин в монорозчинах та сумішах становила:  $C_{2',5'-A_3} = 10^{-4}$  М,  $C_{3',5'-A_3} = 10^{-4}$  М,  $C_{3',5'-A_5} = 0,6 \cdot 10^{-4}$  М,  $C_{2',5'-epoA_3} = 10^{-4}$  М,  $C_{ІФН} = 10^{-5}$  М,  $C_{інсулін} = 3,5 \cdot 10^{-5}$  М.

Мас-спектрометричний аналіз проводили на MALDI-TOF спектрометрі Voyager DE PRO ("Applied Biosystems", США). Застосовували H<sup>+</sup>-матричну іонізацію поліпептидів та олігонуклеотидів за допомогою синапінової кислоти ("Sigma-Aldrich") під дією лазерного опромінення. Молекулярну масу визначали шляхом віднімання від значення m/z однозарядженого іона одиниці (молекулярна маса H<sup>+</sup> становить 1,007 Да). Концентрація синапі-

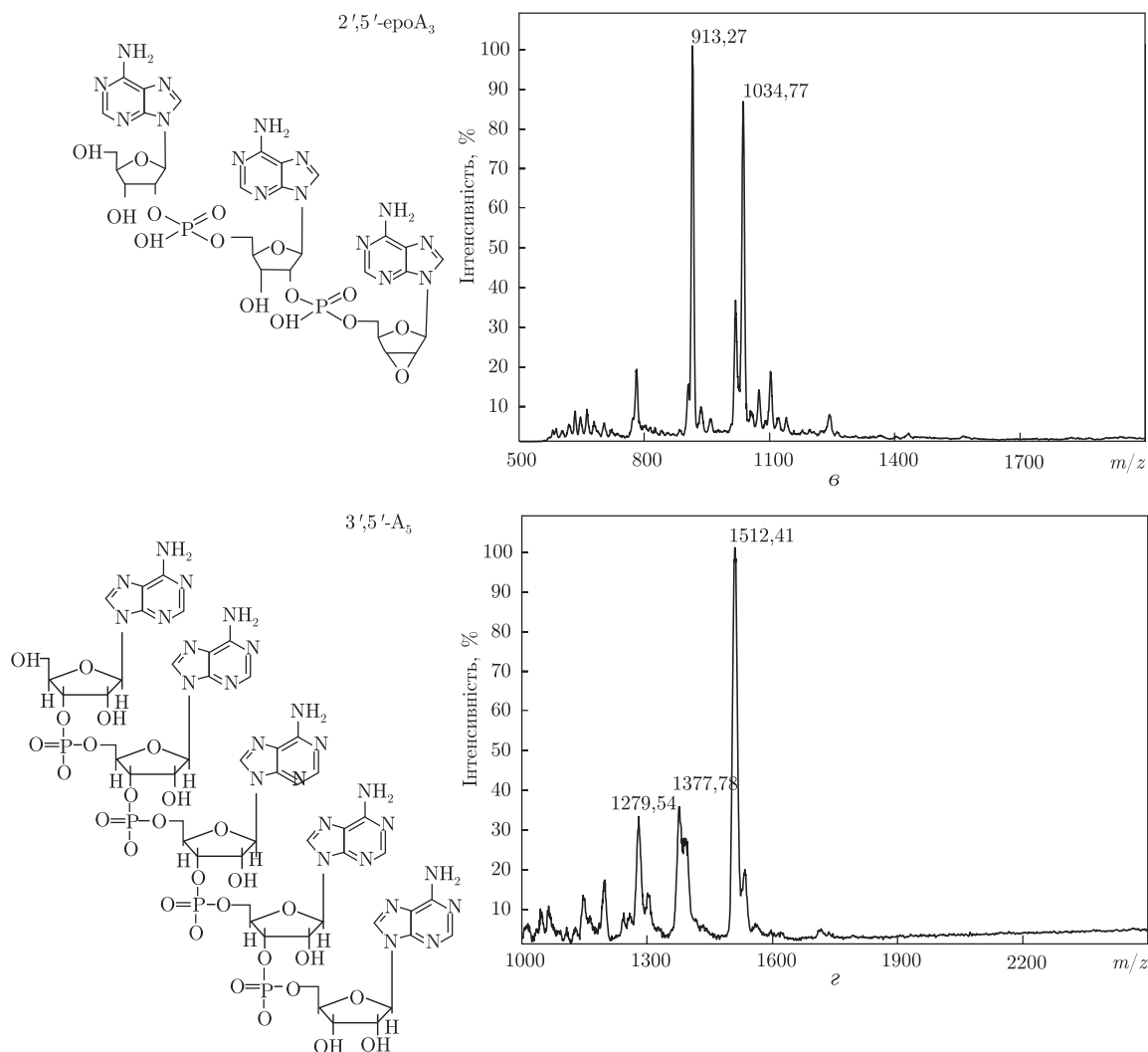


Рис. 1. Продовження

нової кислоти у матричному реагенті становила 10 мг/мл, реактив розчиняли у розчині, що складався з однакових об'ємів ацетонітрилу ("Sigma-Aldrich") та 0,1% водного розчину трифтороцтової кислоти ("Sigma-Aldrich"). Співвідношення матричного реагенту до досліджуваного зразка — 1 : 1 (об'єм), кількість суміші, що використовувалась для одного нанесення, — 1,5–2 мкл. Застосовували лінійний режим роботи часопрольотного детектора мас-спектрометра, прикладена напруга становила 25 кВ. Паспортна точність вимірювання мас — 0,05%. Діапазон мас, що визначаються приладом, — 500–300000 Да. Максимальна величина відгуку мас-спектрометра — 65000 (в пропріоритарних одиницях фірми-виробника). Коливання значення маси для однієї речовини на різних спектрах пояснюється зміною роздільної здатності приладу залежно від обраних параметрів під час запису спектрів та не повною відтворюваністю геометрії піків. Зменшення роздільної здатності призводить до розширення піків, внаслідок чого збільшується різниця між розрахованою масою та експериментальною.

Отримані спектри обробляли програмою Data Explorer 4.0 ("Applied Biosystems").

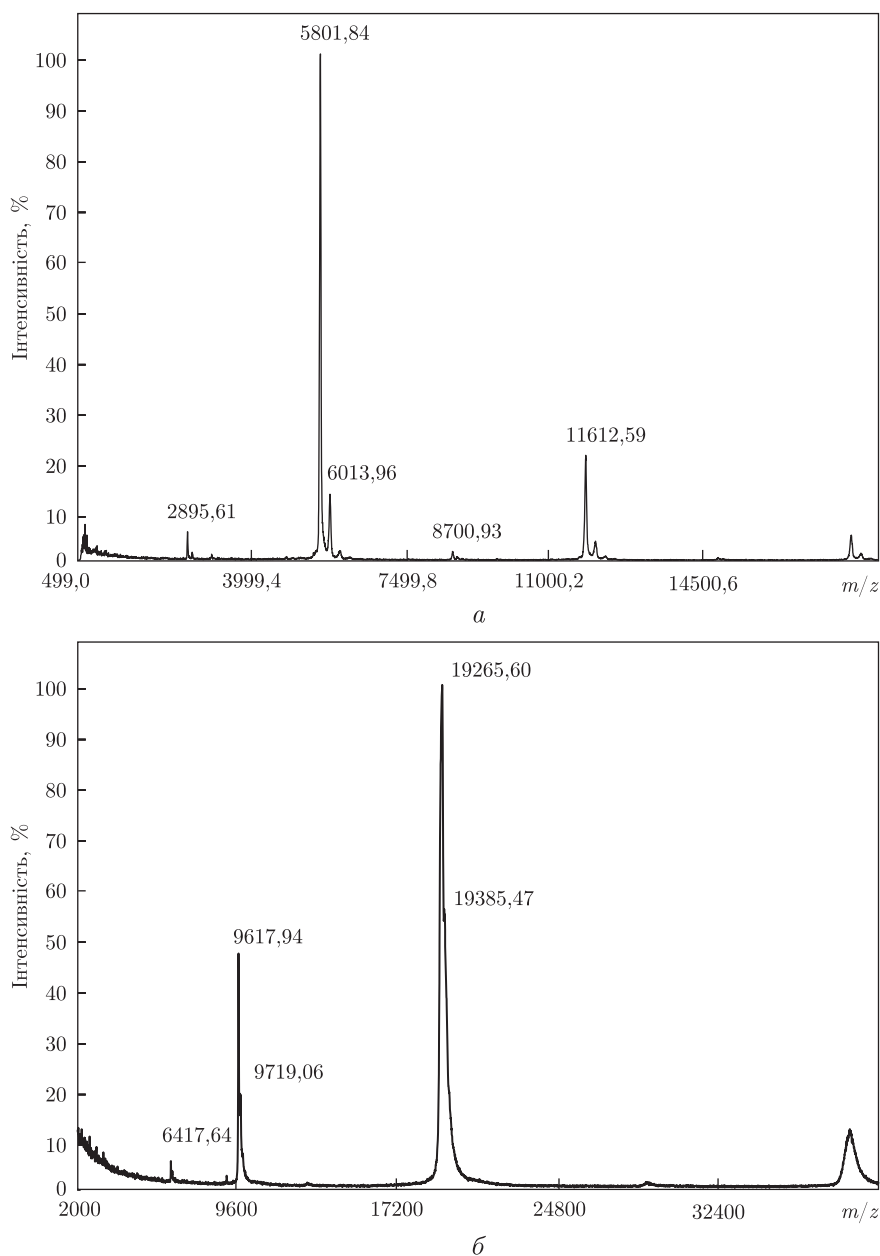


Рис. 2. MALDI мас-спектри білків інсуліну (а),  $\alpha$ -інтерферону (б) та їх сумішей з олігоаденілатом 2',5'-A<sub>3</sub> (в, г відповідно)

**Результати та їх обговорення.** На першому етапі досліджували взаємодію 2',5'-A<sub>3</sub> з низькомолекулярним білком — інсуліном, який достатньо вивчений. Було отримано спектри 2',5'-A<sub>3</sub> (див. рис. 1, а), препаративного інсуліну (рис. 2, а) та їх суміші (див. рис. 2, в). Експериментальні значення отриманої маси для інсуліну та 2',5'-A<sub>3</sub> становлять 5800,8 та 927,1 Да відповідно. Природу речовини, що відповідає піку  $m/z = 792,2$  на мас-спектрі 2',5'-A<sub>3</sub> (див. рис. 1, а), ми не вивчали. Поява даного піка може бути спричинена деградацією 2',5'-A<sub>3</sub>. Значення маси, отримане для інсуліну, узгоджується з даними інших дослідників [7].



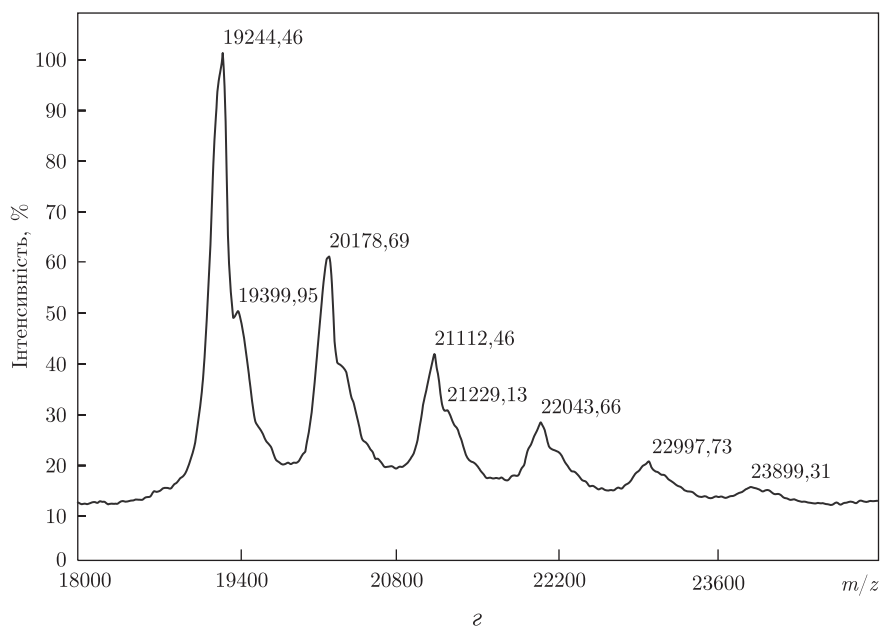
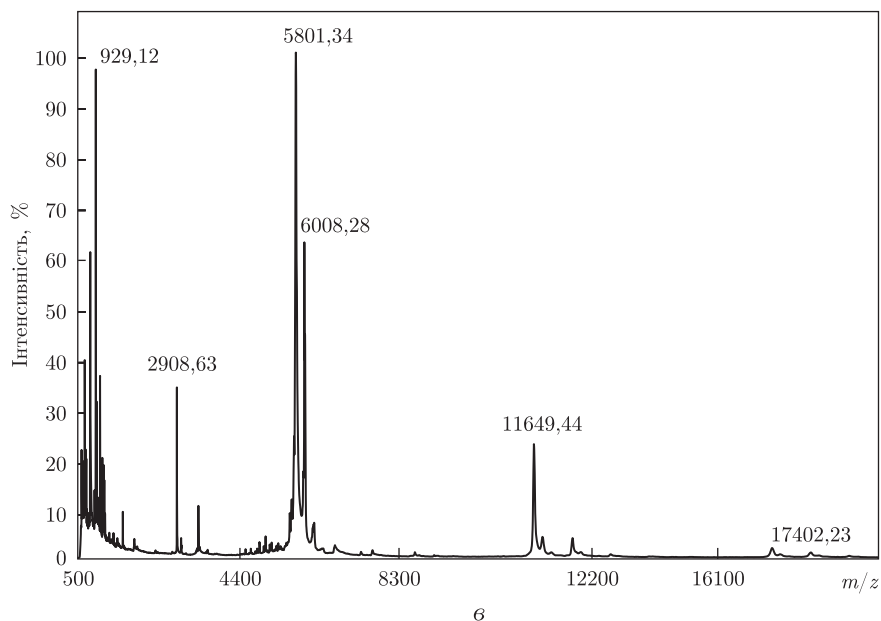


Рис. 2. Продовження

Піки  $m/z$  зі значеннями 11613 та 17411 відповідають однозарядним комплексам з двох та трьох молекул інсуліну відповідно (до двох чи трьох молекул приєднується іон водню  $H^+$ ), пік зі значенням 2895 — двозарядній молекулі інсуліну (одна молекула білка з двома іонами водню). Пік  $m/z = 6014$  — домішка в препараті, найімовірніше це попередник інсуліну, що містить зайві амінокислотні залишки.

На рис. 2, б подано мас-спектр суміші інсуліну з  $2',5'$ - $A_3$ . У спектрі присутні окремі піки  $m/z$  зі значеннями 929,1, 2908,6, 5801,3, 11649 та 17402, що відповідають вільним компонентам суміші ( $2',5'$ - $A_3$  та інсулін). Отже, взаємодія інсуліну з  $2',5'$ - $A_3$  нами не зафіксована.

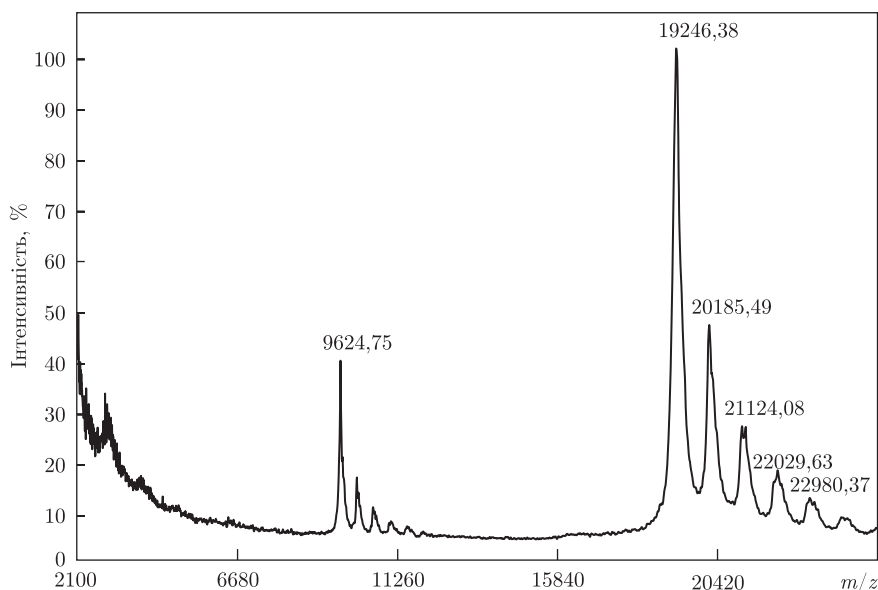


Рис. 3. MALDI мас-спектр суміші  $\alpha$ -інтерферону та олігоаденілату 3',5'-A<sub>3</sub>

У наступній серії експериментів використовували інший білок — інтерферон, який широко застосовується в медицині для лікування вірусних захворювань. На рис. 2, б показано спектр препарату інтерферону, на якому пік зі значенням  $m/z = 19265$  відповідає однозарядному іону. Піки  $m/z$  зі значеннями 9618 та 6417 відповідають дво- та тризарядним іонам інтерферону (значення маси до заряду в 2 та 3 рази менше однозарядного), пік зі значенням 38610 — комплексу з двох молекул інтерферону та одного H<sup>+</sup>.

На рис. 2, г зображено частину спектра суміші інтерферону та 2',5'-A<sub>3</sub>, яка відображає утворення комплексу інтерферону з однією або декількома молекулами 2',5'-A<sub>3</sub> (зафіксована взаємодія від 1 до 5 молекул). На відміну від суміші інсулін-2',5'-A<sub>3</sub>, мас-спектр якої складається лише з піків, що належать складовим компонентам розчину, додавання до інтерферону 2',5'-A<sub>3</sub> призвело до значних змін в мас-спектрі. Зокрема, в мас-спектрі системи інтерферон-2',5'-A<sub>3</sub> з'являються піки  $m/z$  зі значеннями 20179, 21112, 22044, 22998 та 23899. На нашу думку, вони відповідають комплексу з молекули інтерферону, від 1 до 5 молекул 2',5'-A<sub>3</sub> та H<sup>+</sup>. Приклад розрахунку теоретичної маси утвореного комплексу з однієї молекули інтерферону, однієї молекули 2',5'-A<sub>3</sub> та H<sup>+</sup>:  $(19244-1)+(929-1)+1 = 20172 \approx 20179$ . Оскільки даний комплекс зафіксовано після впливу лазерного випромінення під час іонізації, то його фіксація на мас-спектрах свідчить про досить сильну взаємодію молекул білка та 2',5'-A<sub>3</sub>. Слід зауважити, що комплексу білка з двома або декількома молекулами олігонуклеотиду важче утворитися, ніж з однією, та легше розпастися ще на етапі іонізації лазером (до реєстрації його приладом). Тому таке множинне утворення комплексів свідчить про міцну взаємодію інтерферону з досліджуваним олігонуклеотидом.

Надалі ми вивчали взаємодію інтерферону з іншим олігоаденілатом природного походження — 3',5'-A<sub>3</sub>, який відрізняється від попереднього внутрішньомолекулярними зв'язками. На рис. 1, б поданий його спектр, маса становить 925,7 Да. Речовина (або комплекс) з піком  $m/z = 1030,7$  не береться до уваги, оскільки при дослідженні 3',5'-A<sub>3</sub> з використанням іншої матриці (СНСА —  $\alpha$ -ціано-4-гідроксикорична кислота) даний пік зникає, тоді основний пік 926,7 Да залишається незмінним.

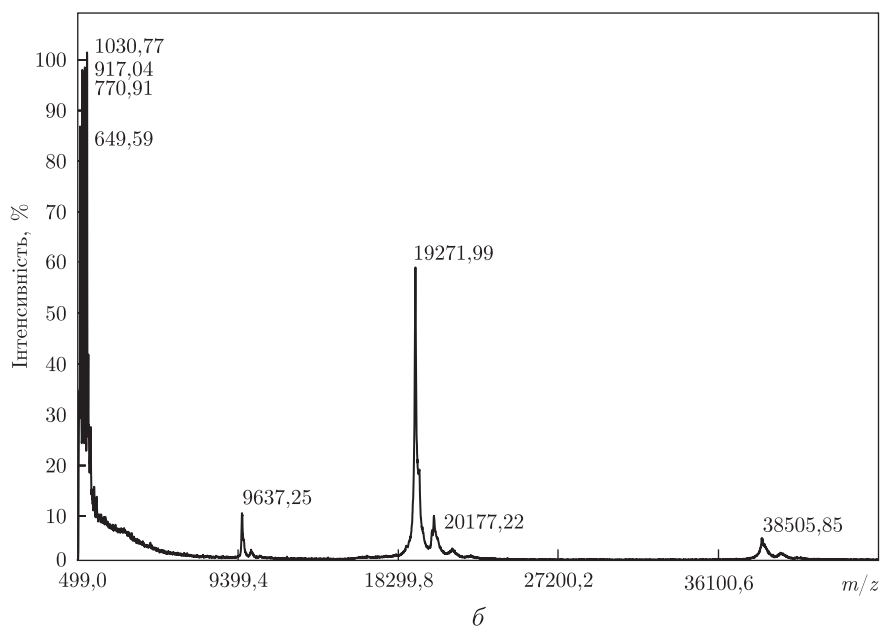
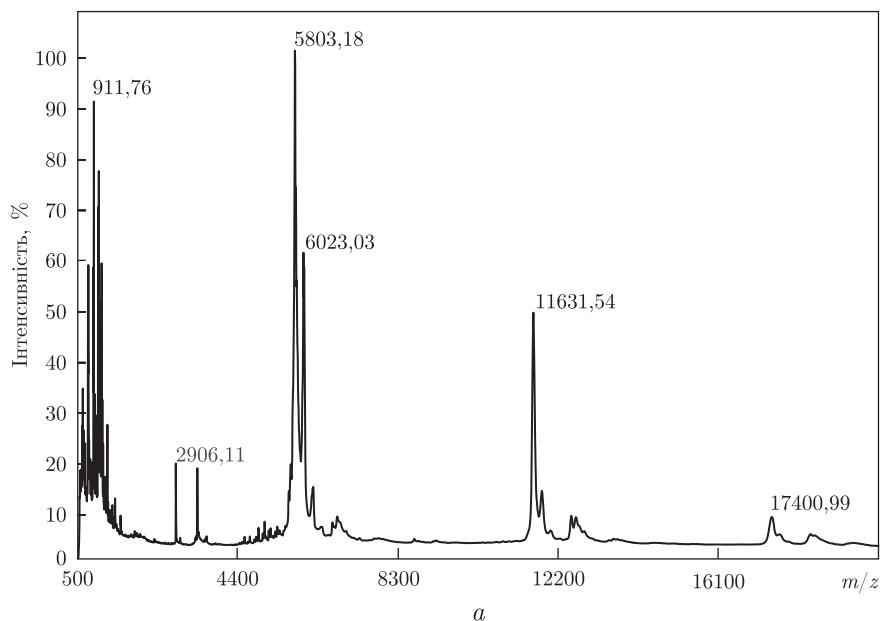


Рис. 4. MALDI мас-спектр суміші інсуліну,  $\alpha$ -інтерферону з 2',5'-ероA<sub>3</sub> (а, б) та 3',5'-A<sub>5</sub> (в, г відповідно)

На рис. 3 поданий спектр суміші інтерферону з 3',5'-A<sub>3</sub>, на якому показана множинна взаємодія молекули білка з однією або декількома молекулами олігоаденілату (до 5 мінімум).

Наступним об'єктом для дослідження було обрано 2',5'-ероA<sub>3</sub> — модифікований аналог 2',5'-олігоаденілату. Як показали попередні дослідження, навіть незначна зміна в структурі 2',5'-A<sub>3</sub> призводить до радикальної зміни його біологічної активності [8, 9].

Згідно з отриманими даними, молекулярна маса 2',5'-ероA<sub>3</sub> становить 912,3 Да (див. рис. 1, в). Спектр, що належить суміші інсуліну з 2',5'-ероA<sub>3</sub> складається з окремих піків, які належать 2',5'-A<sub>3</sub> та власне білку (рис. 4, а). Поява додаткових піків не спостерігається

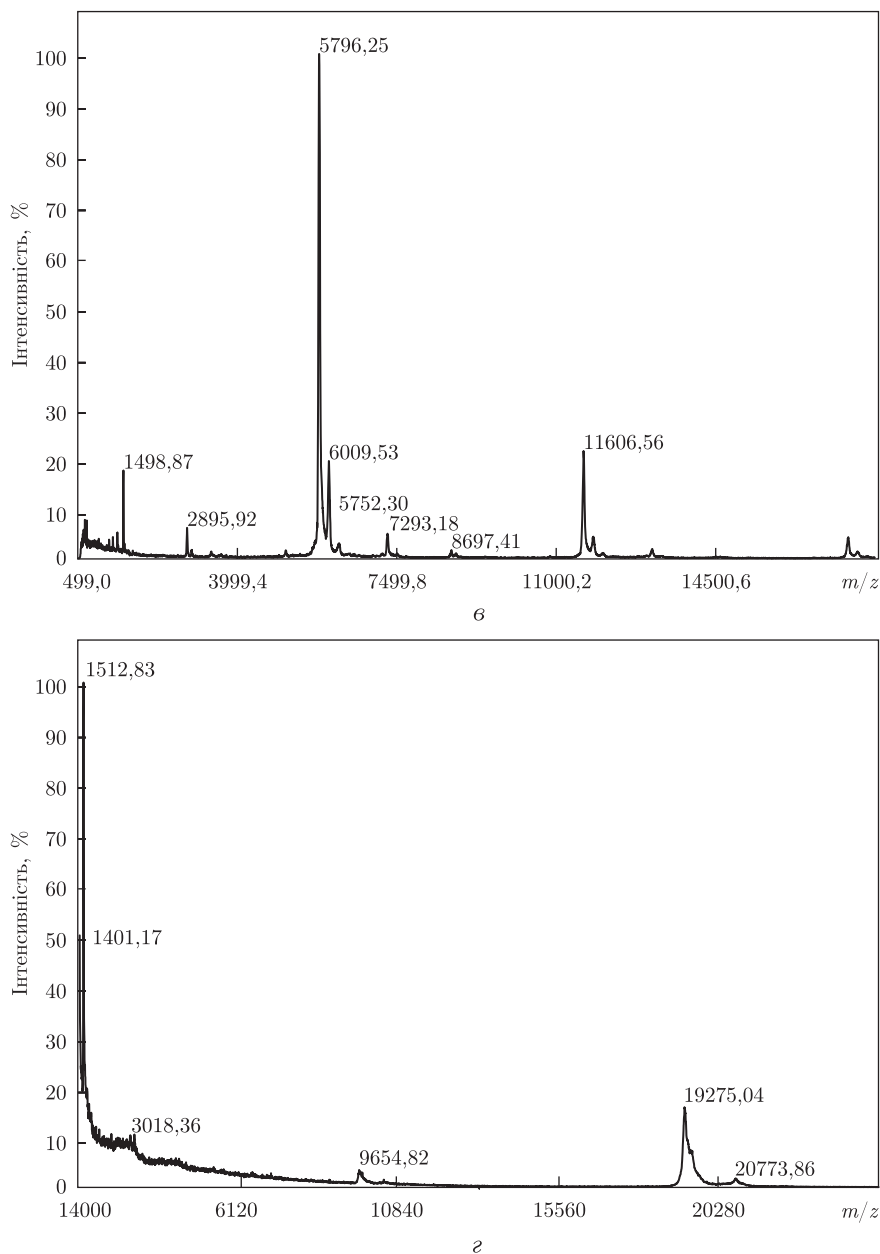


Рис. 4. Продовження

ся. Отже, як і у випадку тримеру  $2',5'$ - $A_3$ , взаємодія даного типу молекул з інсуліном не зафіксована.

Порівняння мас-спектрів суміші інтерферону та  $2',5'$ -еро $A_3$  (див. рис. 4, б) та мас-спектрів окремих компонентів суміші показало появу піка  $m/z = 20177$ , який, на нашу думку, свідчить про можливість взаємодії білка інтерферону з однією молекулою  $2',5'$ -еро $A_3$ . При масштабуванні спектра стають помітними ще два піки, які відповідають комплексам з однієї молекули інтерферону та відповідно двох і трьох молекул  $2',5'$ -еро $A_3$ .

Також в роботі досліджувалася наявність взаємодії інтерферону з  $3',5'$ - $A_5$ , який містить в своєму складі 5 ланок аденозину. Визначена нами молекулярна маса такого олігомеру

становить 1512 Да (див. рис. 1, з). Решта піків належать речовинам, які є продуктами розпаду 3',5'-А<sub>5</sub> в результаті відщеплення певних ланок та руйнування фосфатних зв'язків [10]. Дані, отримані нами для α-інтерферону, узгоджуються з даними інших дослідників [11].

На відміну від спектрів сумішей інсуліну з 2',5'-А<sub>3</sub> та 2',5'-ероА<sub>3</sub>, спектр інсуліну з доданим 3',5'-А<sub>5</sub> не є сукупністю окремих піків, що належать білку та олігоаденілату (див. рис. 4, в). У спектрі з'являється пік  $m/z = 7293$ , який належить комплексу з однієї молекули білка, Н<sup>+</sup> та однієї молекули 3',5'-А<sub>5</sub>, що свідчить про здатність інсуліну зв'язуватися принаймі з однією молекулою досліджуваного олігоаденілату.

Додавання до 3',5'-А<sub>5</sub> α-інтерферону, як і у випадку інших олігонуклеотидів, призвело до появи в мас-спектрі додаткового піка, а саме зі значенням  $m/z = 20774$ , який належить комплексу з молекули інтерферону, Н<sup>+</sup> та однієї молекули 3',5'-А<sub>5</sub> (див. рис. 4, з).

Як вже зазначалося, загальноприйнято протівірусні властивості 2',5'-олігоаденілатів пов'язувати з їх здатністю активувати індуковану інтерфероном рибонуклеазу, яка, в свою чергу, руйнує вірусну мРНК [2], проте дослідження показали що 2',5'-олігоаденілатам та їх аналогам притаманні лікувальні властивості, які не пояснюються вищевказаним механізмом. Зокрема, до таких властивостей належать запобігання відторгненню тканин після трансплантації, кардіопротекторна дія та ін. [12, 13]. З огляду на останнє стає зрозумілою необхідність пошуку нових механізмів, здатних пояснити біологічні властивості олігоаденілатів та їх аналогів. Одним з можливих пояснень може бути присутність в клітині цільових білків, взаємодія з якими й призводить до активації механізмів, які забезпечують лікувальні властивості олігоаденілатів. В попередніх роботах методом флуоресцентної спектроскопії було показано наявність зв'язування 2',5'-олігоаденілатів та їх модифікованих похідних з білками альбуміном, імуноглобуліном та інтерфероном [14]. У свою чергу, проведений аналіз олігоаденілатів, білків та систем олігоаденілат-білок за допомогою мас-спектрометрії дав можливість встановити наявність між ними взаємодій нековалентного типу та дослідити деякі її особливості.

Таким чином, у даній роботі показано, що природний 3',5'-А<sub>3</sub>, 2',5'-А<sub>3</sub> та його модифікований аналог 2',5'-ероА<sub>3</sub> з інсуліном не зв'язуються. Ситуація змінюється у випадку 3',5'-А<sub>5</sub>, який, на відміну від тричленних олігоаденілатів, виявляє здатність зв'язуватися з інсуліном. До інтерферону всі досліджувані олігоаденілати залежно від їх довжини та внутрішньомолекулярної будови здатні приєднуватися в кількості від 1 до 5 молекул.

1. Schröder H. C., Kelve M., Schäcke H. et al. Inhibition of DNA topoisomerase I activity by 2',5'-oligoadenylates and mismatched double-stranded RNA in uninfected and HIV – 1-infected H9 cells // Chem. Biol. Interact. – 1994. – **90**, No 2. – P. 169–183.
2. Clemens M. J., Vaquero C. M. Inhibitor of protein synthesis by double-stranded RNA in reticulocyte lysates: evidence for activation of an endoribonuclease // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 1978. – **83**. – P. 59–68.
3. Meurers E., Chong K., Galabru J. et al. Molecular cloning and characterization of the human double-stranded RNA – activated protein kinase induced by interferon // Cell. – 1990. – **62**. – P. 379–390.
4. Pavlovich J., Staeheli P. The antiviral potentials of Mx proteins // J. Interferon Res. – 1991. – **11**. – P. 215–219.
5. Malathi K., Saito T., Crochet N. et al. RNase L releases a small RNA from HCV RNA that refolds into a potent PAMP // RNA. – 2010. – **16**, No 11. – P. 2108–2119.
6. Ткачук З. Ю., Яковенко Т. Г., Семернікова Л. І. та ін. Вплив 2'-5' олігоаденілатів та їх аналогів на проліферацію стовбурових клітин кісткового мозку мишей *in vitro* та *in vivo* // Biopolymers and Cell. – 2007. – **23**, № 1. – С. 14–20.
7. Salih B. Determination of high molecular weight biomolecules and their non-covalent complexes in MALDI-TOF-MS // Proceedings Book, 4<sup>th</sup> AACD Congress. – 2004. – P. 352–354.

8. Ткачук З. Ю., Дубей І. Я., Яковенко Т. Г. та ін. Синтез 2'-5'-олігоаденілатів та їхній вплив на проліферацію і міграцію стовбурових клітин кісткового мозку мишей *in vitro* та *in vivo* // *Biopolymers and Cell*. – 2007. – **23**, № 1. – С. 14–20.
9. Філіппов І. Б., Ткачук З. Ю., Дубей І. Я. Механізми регуляції судинного тонусу 2'-5'-олігоаденілатами // *Доп. НАН України*. – 2010. – № 6. – С. 152–157.
10. Hettich R., Buchanan M. Structural Characterization of Normal and Modified Oligonucleotides by Matrix-assisted Laser Desorption Fourier Transform Mass Spectrometry // *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.* – 1991. – **2**. – Р. 402–412.
11. Guo-Hua Z., Guo-An L., Guo-Qing S. et al. Study on the quality of recombinant proteins using matrix-assisted laser desorption ionization time of flight mass spectrometry // *J. Gastroenterology*. – 1999. – **5**, No 3. – Р. 235–240.
12. Tkachuk Z., Kvasnyuk E., Matsuka G., Mikhaïlopulo I. (2'-5') Oligoadenylate analogues useful as inhibitors of host-vs-graft response // Patent US 5571799. – Publ. 05.11.96.
13. Сидорик Л. Л., Дубей І. Я., Бобык В. І. та др. Терапевтичні ефекти дії різних доз 2'-5'-олігоаденілата при експериментальному міозиніндукованому пошкодженні міокарда // *Доп. НАН України*. – 2001. – № 9. – С. 161–165.
14. Ткачук З. Ю., Дубей І. Я., Лосицький М. Ю. та ін. Вивчення взаємодії 2'-5'-олігоаденілатів та їх аналогів із протеїнами за допомогою флуоресцентної спектроскопії // *Укр. біохім. журн.* – 2011. – **83**, № 1. – С. 45–53.

*Інститут молекулярної біології  
і генетики НАН України, Київ  
Інститут біохімії ім. О. В. Палладіна  
НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 21.08.2012*

**З. Ю. Ткачук, С. Н. Левченко, А. В. Ребриєв, Л. В. Ткачук**

### **Исследование взаимодействия между олигоаденилатами и интерфероном методом масс-спектрометрии**

*Показано, что 2',5'-олигоаденилат и его эпоксианалог 2',5'-epoA<sub>3</sub> способны присоединяться к α-интерферону в количестве от 1 до 5 молекул. Подобными свойствами по отношению к α-интерферону обладают 2',5'-олигоаденилаты с разным количеством аденилатов. В то же время инсулин, за исключением 2',5'-A<sub>5</sub>, не обладает такой способностью. Полученные данные позволяют рассматривать α-интерферон как один из целевых белков для “коровых” олигоаденилатов, участвующих в механизме противовирусной защиты клетки.*

**Z. Yu. Tkachuk, S. M. Levchenko, A. V. Rebriyev, L. V. Tkachuk**

### **Studying the interaction between oligoadenylates and interferon by mass-spectrometry**

*It is shown that 2',5'-oligoadenylate and its epoxy analogue 2',5'-epoA<sub>3</sub> can bind to α-interferon in an amount from 1 to 5 molecules. 2',5'-oligoadenylates that contain a different number of adenylates have similar properties. At the same time, only 2',5'-A<sub>5</sub> shows the ability to bind to insulin. These data give the opportunity to consider α-interferon as one of the target proteins for “core” oligoadenylates that participate in the mechanism of antiviral defense of cells.*



УДК 577.175.1+579.841.3+632.35

Н. О. Леонова, Л. А. Данкевич, І. В. Драгатов,  
академік НААН України В. П. Патика,  
член-кореспондент НАН України Г. О. Іутинська

### Синтез позаклітинних фітогормонів-стимуляторів бульбочковими та фітопатогенними бактеріями сої

*Досліджено здатність до синтезу позаклітинних ауксинів і цитокінінів ризобіями сої та патогенними для цієї культури бактеріями. Показано різну фізіологічну спрямованість дії фітогормонів-стимуляторів при формуванні взаємовідношень цих мікроорганізмів з рослиною-хазяїном.*

Відомо, що синтез основних метаболітів, регуляція їх транспорту та, відповідно, спрямування морфогенетичних процесів у рослин відбувається за участю фітогормонів [1]. Серед асоційованих з рослиною мікроорганізмів здатність утворювати фітогормони-стимулятори властива як симбіотичним, так і патогенним бактеріям. Зокрема, синтез ауксинів бульбочковими бактеріями покращує колонізацію кореневої системи, стимулює нодуляцію, що у подальшому позитивно впливає на розвиток ефективної симбіотичної системи та підвищує урожайність [2, 3]. Натомість гіперсинтез ауксинів фітопатогенними мікроорганізмами призводить до порушення гормонального статусу рослини, виникнення та розвитку ряду захворювань і розглядається як один із ключових факторів їх патогенності [4, 5].

На думку багатьох дослідників, серед усіх класів фітогормонів роль сигнальних молекул, що регулюють взаємодію мікро- та макроорганізмів, зокрема у процесах симбіозу та патогенезу, відіграють саме ауксини та цитокініни [3–6].

Метою дослідження було порівняння здатності до синтезу ауксинів та цитокінінів різних за ефективністю мікросимбіонтів сої роду *Bradyrhizobium* і патогенних для даної культури бактерій родів *Pseudomonas*, *Xanthomonas*, *Pantoea* монофагової та поліфагової природи.

**Матеріали і методи дослідження.** Об'єктами досліджень були бульбочкові та фітопатогенні бактерії сої родів: *Bradyrhizobium*, *Pseudomonas*, *Xanthomonas* та *Pantoea*. Досліджено високоефективні штами ризобій сої *Bradyrhizobium japonicum* УКМ В-6023, *B. japonicum* УКМ В-6036 та неефективний штам *B. japonicum* 604к; фітопатогенні бактерії, що є класичними поліфагами: *Pseudomonas syringae* pv. *syringae* УКМ В-1027, що уражує понад 50 видів рослин, серед яких і бобові культури, *P. syringae* pv. *tabaci* 225, що викликає

© Н. О. Леонова, Л. А. Данкевич, І. В. Драгатов, В. П. Патика, Г. О. Іутинська, 2013

дикий опік сої та захворювання різних видів тютюну, *Pantoea agglomerans* 8490, що є причиною виникнення бактеріальної смугастості стебла сої та уражує інші види культурних рослин [7]; фітопатогенні бактерії монофагової природи: *Xanthomonas axonopodis* pv. *glycines* 8609 — збудник пустульного бактеріозу сої та *Pseudomonas savastanoi* pv. *glycinea* 8571 — збудник кутастої плямистості сої.

Культивування бульбочкових бактерій здійснювали в колбах об'ємом 750 мл на качалці (220 об/хв) при 26–28 °С та рН 6,6–7,0 протягом 72–96 год у рідкому поживному манітно-дріжджовому середовищі. Штами *P. savastanoi* pv. *glycinea* 8571, *P. syringae* pv. *tabaci* 225, *P. syringae* pv. *syringae* УКМ В-1027 та *P. agglomerans* 8490 культивували за тих самих умов протягом 24 год у рідкому мінеральному середовищі Омелянського з додаванням 1% триптофану, збудника пустульного бактеріозу (*X. axonopodis* pv. *glycines* 8609) — у рідкому поживному синтетичному середовищі Ліча. Для відділення біомаси від екзополімерів культуральні рідини центрифугували протягом 20 хв при 15 000 г та кімнатній температурі. Клітини бактерій відмивали від залишків екзополімерів фізіологічним розчином тричі, кожний раз центрифугуючи 20 хв при 5000 г та кімнатній температурі. Осад клітин висушували до постійної маси.

Позаклітинні фітогормони виділяли із супернатанту культуральних рідин бактерій методом перерозподілу у двох не змішуваних між собою фазах [8]. Подальше їх концентрування та очищення проводили методом препаративно-накопичувальної тонкошарової хроматографії. Визначення якісного та кількісного складу фітогормонів-стимуляторів здійснювали методом спектроденситометричної тонкошарової хроматографії [9]. Кількість позаклітинних фітогормонів-стимуляторів розраховували в мкг на 1 г абсолютно сухої біомаси (АСБ) продуцента.

**Результати та їх обговорення.** Всі досліджені симбіотичні штами ризобій сої здатні синтезувати індольні сполуки. Зокрема, здатність до синтезу ауксинів виявилась для ризобій штамомовою ознакою, що не завжди корелює з їх симбіотичною активністю (табл. 1). Неактивний штам *V. japonicum* 604к, що утворює велику кількість бульбочок з практично відсутньою нітрогеназною активністю, здатний синтезувати ауксини в значних кількостях. Штам синтезує різні індольні сполуки (індол-3-карбоксилу кислоту, індол-3-карбінол та індол-3-оцтової кислоти гідрозид), але не синтезує фізіологічно активного для рослин ауксину — індол-3-оцтової кислоти (ІОК). Сумарний рівень синтезу ауксинів є практично рівноцінним аналогічному показнику у високоефективного штаму *V. japonicum* УКМ В-6036, що також не синтезує ІОК. Інший високоактивний штам *V. japonicum* УКМ В-6023, хоча і має незначний рівень загального синтезу ауксинів, але на відміну від решти мікросимбіонтів сої синтезує ІОК.

Таблиця 1. Позаклітинні ауксини *V. japonicum*

Ауксини	Кількість ауксинів, мкг/г АСБ		
	<i>V. japonicum</i> 604к	<i>V. japonicum</i> УКМ В-6023	<i>V. japonicum</i> УКМ В-6036
ІОК	Слідові кількості	5,2	Слідові кількості
Індол-3-карбоксилу кислота	216,1	Слідові кількості	772,8
Індол-3-карбінол	442,3	39,1	369,7
Індол-3-оцтової кислоти гідрозид	408,9	9,8	598,5
Індол-3-карбоксалдегід	Слідові кількості	Слідові кількості	Слідові кількості
Загальна кількість ауксинів	1067,4	54,1	1222,2



Згідно з даними літератури, синтез ауксинів ризобактеріями пов'язаний переважно з початковими етапами інфікування рослини-хазяїна. Бульбочкові бактерії розглядають як “слабкі” патогени, адже первинні стадії формування симбіотичних взаємозв'язків є інфекційним процесом [10, 11]. Досліджувані штами *B. japonicum* мають високу вірулентність та нодуляційну активність, тому значний рівень синтезу ауксинів є цілком закономірним. В подальшому, при формуванні нодуляційного апарату, ризобіальні ауксини беруть участь в регуляції рослиноспецифічних метаболічних процесів: клітинного поділу, диференціації і формуванні судинного пучка [11]. Ці етапи морфогенезу є необхідними для ефективного розвитку кореневої системи і формування бульбочок. Але для активного функціонування симбіозу вирішальне значення має співвідношення гормонів стимулювальної дії, зокрема ауксинів та цитокінінів, що є визначальним сигналом для генетично детермінованих процесів росту і розвитку у рослин.

Аналогічно мікросимбіонтам сої фітопатогенні бактерії, що уражують цю культуру, також здатні до синтезу широкого спектра ауксинів. На відміну від ризобій, у фітопатогенних бактерій спостерігається чітка пряма кореляція між їх здатністю уражувати широкий чи, навпаки, вузький спектр рослин та загальним рівнем синтезу ауксинів. Зокрема, штами, що є класичними поліфагами, тобто крім сої уражують інші культурні рослини — *P. syringae* pv. *syringae* УКМ В-1027, *P. agglomerans* 8490 і *P. syringae* pv. *tabaci* 225, синтезують у 2–13 разів більше індолних сполук порівняно з монофагами, що викликають виключно захворювання сої — *P. savastanoe* pv. *glycinea* 8571 та *X. axonopodis* pv. *glycines* 8609 (табл. 2). Слід звернути увагу на те, що *P. syringae* pv. *syringae* УКМ В-1027, що уражує найбільшу кількість видів рослин, синтезує найширший спектр та найбільшу кількість ауксинів, перш за все комплексу ІОК та індол-3-карбоксілової кислоти. За даними літератури, у зазначеного фітопатогену синтез ІОК пов'язаний із синтезом одного з ключових його токсинів — сирингоміцину. Показано, що мутантні за синтезом ІОК штами *P. syringae* pv. *syringae* продукують значно менші кількості сирингоміцину порівняно зі штамами, здатними до синтезу цього ауксину [12]. Рядом дослідників встановлено, що даний токсин здатний змінювати трансмембранний транспорт  $K^+$ ,  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$  та  $Fe^{2+}$  у клітинах, що призводить до загибелі рослини. Крім того, зміна  $K^+/H^+$  трансмембранного обміну викликає порушення процесу поглинання клітинами рослин сахарози і підвищення в такий спосіб її концентрації в міжклітинному просторі, внаслідок чого чисельність бактерій на початкових етапах інфек-

Таблиця 2. Позаклітинні ауксини фітопатогенних для сої бактерій

Ауксини	Кількість ауксинів, мкг/г АСБ				
	<i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>syringae</i> УКМ В-1027	<i>Pantoea agglomerans</i> 8490	<i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>tabaci</i> 225	<i>Pseudomonas savastanoe</i> pv. <i>glycinea</i> 8571	<i>Xanthomonas axonopodis</i> pv. <i>glycines</i> 8609
ІОК + індол-3-карбоксілова кислота	826,13	688,00	586,00	216,93	147,38
Індол-3-карбінол	106,18	Слідові кількості	Слідові кількості	Слідові кількості	Слідові кількості
Індол-3-оцтової кислоти гідразид	1055,60	Слідові кількості	Слідові кількості	232,04	Слідові кількості
Індол-3-карбоксальдегід	Слідові кількості	636,00	362,80	6,12	Слідові кількості
Загальна кількість ауксинів	1987,91	1327,00	948,80	455,09	147,38

ційного процесу значно зростає [12, 13]. Таким чином, рівень синтезу ІОК опосередковано впливає на перебіг патогенного процесу, що спричиняє в рослинах *P. syringae* pv. *syringae*.

Решта досліджених поліфагів продукують дещо вужчий спектр індолних сполук. Штами *P. agglomerans* 8490 і *P. syringae* pv. *tabaci* 225 у найбільших кількостях синтезують комплекс ІОК та індол-3-карбоксилової кислоти (див. табл. 2). Достатньо високий рівень синтезу *P. agglomerans* 8490 саме цих ауксинів, ймовірно, може бути пов'язаний з функціонуванням поряд з основним шляхом біосинтезу ІОК (через індол-3-ацетамід) паралельного шляху (перетворення індоліл-3-піровиноградної кислоти або індоліл-3-оцтового альдегіду) [4, 6]. Крім того, цей вид може колонізувати усі компоненти філосфери, тому взаємодія з рослиною, у якій важливу роль відіграє ІОК, є особливою характеристикою його біології [3, 7].

Монофаги, що досліджувались нами, істотно відрізняються за здатністю до синтезу ауксинів. Так, *P. savastanoe* pv. *glycinea* 8571 синтезує комплекс ІОК та індол-3-карбоксилової кислот, індол-3-оцтової кислоти гідрозид та індол-3-карбоксальдегід. Збудник пустульного бактеріозу — *X. axonopodis* pv. *glycines* 8609 синтезує тільки комплекс ІОК та індол-3-карбоксилової кислоти.

Слід також зазначити, що загальна кількість позаклітинних ауксинів, синтезованих високоагресивними штамми фітопатогенних бактерій, дещо вища порівняно з аналогічним показником у високоактивних штамів бульбочкових бактерій сої. На думку дослідників, ауксини як бульбочкових, так і фітопатогенних бактерій беруть активну участь на початкових етапах інфікування рослин, після чого характер взаємовідношень з рослиною цих груп мікроорганізмів суттєво відрізняється: симбіотичні діазотрофи утворюють азотфіксувальний нодуляційний апарат, а фітопатогенні бактерії далі розвивають інфекційний процес, стимулюючи ріст рослинних клітин шляхом розтягнення і, відповідно, полегшують проникнення патогену в клітини рослини-хазяїна [1].

Характер синтезу цитокінінів ризобіями та фітопатогенними бактеріями сої відрізнявся від встановленого для ауксинів. Так, усі досліджені штамми мікросимбіонтів сої здатні синтезувати спектр цитокінінів, що відрізнявся як за якісним, так і кількісним складом.

Раніше нами було встановлено, що висока біологічна активність симбіотичних бактерій корелює з їх здатністю до синтезу фітогормонів цитокінінового типу [14]. На підставі цього було запропоновано застосовувати як біохімічну характеристику симбіотичної ефективності *B. japonicum* їх здатність синтезувати позаклітинні фітогормони цитокінінової природи. Також було висловлено припущення щодо гормонзалежного механізму адаптації цих бактерій до умов довкілля, що забезпечує формування ефективних взаємовідношень між ризобіями і рослинами [15].

Одержані результати підтвердили відмічену нами у попередній роботі [15] закономірність щодо прямої кореляції між симбіотичною ефективністю штамів ризобій та рівнем синтезу цитокінінів. Так, високоефективні штамми мікросимбіонтів сої — *B. japonicum* В-6023 та *B. japonicum* В-6036 продукували у значних кількостях цитокініни зеатин та зеатинрибозид (рис. 1). Обидва високоефективні штамми бульбочкових бактерій здатні до синтезу всього спектра цитокінінів. Неєфективний штам *B. japonicum* 604к синтезував дещо вужчий спектр цитокінінів (зеатин, зеатинрибозид, ізопентеніладенозин) у значно менших, порівняно з високоефективними штамми, кількостях. На думку багатьох дослідників, саме цитокініни відіграють важливу роль у формуванні бульбочок, оскільки саме вони стимулюють процеси проліферації, біосинтезу білка і РНК клітин рослинної тканини [2, 4, 5, 11].

Слід відзначити, що в найбільших кількостях усі досліджені штамми бульбочкових бактерій здатні синтезувати транспортну форму цитокінінів — рибозильований зеатин, що ві-

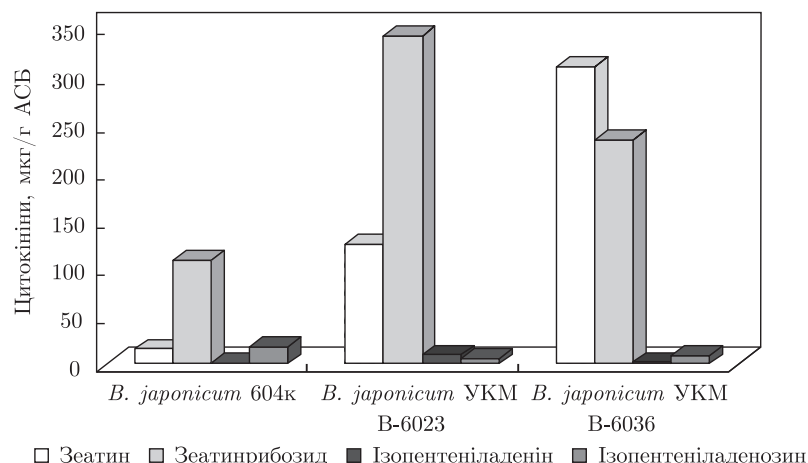


Рис. 1. Синтез позаклітинних цитокінінів ризобіями сої різної симбіотичної активності

діграє важливу роль у формуванні адаптивних взаємовідношень цих мікроорганізмів з рослиною-хазяїном [2, 4, 11].

Нами у досліджених фітопатогенних бактерій монофагової та поліфагової природи — збудників захворювань сої, виявлено дещо нижчий порівняно з ризобіями рівень і вузький спектр синтезу цитокінінів (табл. 3). Зокрема, усі досліджені штами роду *Pseudomonas* не синтезують фізіологічно активної форми цитокінінів — зеатину, що є важливим у регуляції клітинного метаболізму у рослин. Серед поліфагів найбільший спектр синтезованих позаклітинних цитокінінів та найвища їх кількість характерна для штаму *P. agglomerans* 8490. Цей штам синтезує найбільшу кількість транспортної форми цитокінінів — зеатинрибозид. На наш погляд, такий високий рівень синтезу зеатинрибозиду *P. agglomerans* 8490 пов'язаний з особливостями біології виду. Відомо, що цей вид як у епіфітному, так і в ендofітному стані є постійною складовою філосфери та ризосфери рослин. Залежно від умов навколишнього середовища мікроорганізм може перебувати в неагресивній або патогенній для рослин формі [7]. Крім того, як і у пухлиноіндукуючих видів, у представників *P. agglomerans* гени, відповідальні за синтез цитокінінів, локалізовані в плазмідах, а відтак і кількість їх

Таблиця 3. Позаклітинні цитокініни фітопатогенних для сої бактерій

Цитокініни	Кількість цитокінінів, мкг/г АСБ				
	<i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>syringae</i> УКМ В-1027	<i>Pantoea agglomerans</i> 8490	<i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>tabaci</i> 225	<i>Pseudomonas savastanoe</i> pv. <i>glycinea</i> 8571	<i>Xanthomonas axonopodis</i> pv. <i>glycines</i> 8609
Зеатин	Слідові кількості	31,51	Слідові кількості	Слідові кількості	15,60
Зеатинрибозид	13,70	1695,00	80,29	16,60	52,30
Ізопентеніладенін	62,71	Слідові кількості	113,71	58,70	3,27
Ізопентеніладенозин	Слідові кількості	187,00	Слідові кількості	Слідові кількості	15,50
Загальна кількість цитокінінів	76,41	1913,51	194,00	75,30	102,27

копій є значно більшою порівняно з видами, що мають геномне розташування аналогічних генів [3, 4].

Деякими дослідниками показано, що позаклітинні мікробні цитокиніни можуть пригнічувати репродукцію окремих патогенів, таким чином регулюючи процес колонізації рослин певними мікроорганізмами [4]. Слід також зазначити, що мікроорганізми здатні використовувати цитокиніни як додаткове джерело азоту (наприклад, для синтезу нуклеїнових кислот), що може стимулювати їх ріст і, таким чином, прискорювати розвиток інфекційного процесу [4, 5]. Останнє, напевно, значною мірою і пояснює наявність у решти не пухлиноіндукуючих штамів поліфагової та монофагової природи “базового” рівня синтезу цитокинінів, що при цьому не впливають на метаболізм рослинних клітин. Зокрема, збудник пустульного бактеріозу — *X. axonopodis* pv. *glycines* 8609 здатний синтезувати в невеликих кількостях усі чотири цитокиніна, в тому числі і зеатинрибозид (див. табл. 3). Натомість, ще один монофаг *P. savastanoe* pv. *glycinea* 8571 синтезує тільки ізопентеніладенін та рибозильовану форму зеатину.

Таким чином, синтез ауксинів і цитокинінів як бульбочковими, так і фітопатогенними бактеріями сої безпосередньо пов’язаний з етапами їхньої взаємодії з рослиною. Зокрема, у високоефективних мікросимбіонтів сої, на відміну від фітопатогенів, здатність до синтезу більш широкого спектра та великої кількості цитокинінів пов’язана з утворенням ефективного симбіозу з рослиною. Натомість, бактерії — збудники захворювань сої, здатні синтезувати більшу кількість та ширший спектр ауксинів, що можна розглядати як один із факторів їх патогенності. Тобто різні класи фітогормонів-стимуляторів у ризобій та фітопатогенів відіграють важливу роль при взаємодії цих мікроорганізмів з рослинами-хазяїнами.

1. *Plant hormones: biosynthesis, signal transduction, action!* / Ed. P. J. Davies. – Dordrecht: Kluwer, 2004. – 750 p.
2. Boiero L., Perrig D., Masciarelli O. et al. Phytohormone production by the strains of *B. japonicum* and possible physiological and technological implications // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2007. – **74**. – P. 874–880.
3. Spaepen S., Vanderleyden J., Remans R. Indole-3-acetic acid in microbial and microorganism-plant signaling // *FEMS Microbiol. Rev.* – 2007. – **31**. – P. 425–448.
4. Цавкелова Е. А., Климova С. Ю., Чердынцева Т. А., Нетрусов А. И. Микроорганизмы – продуценты стимуляторов роста растений и их практическое применение // *Прикл. биохимия и микробиология.* – 2006. – **42**, № 2. – С. 133–143.
5. *The rhizosphere: biochemistry and organic substances at the soil-plant interface.* – 2nd ed. / Ed. R. Pinton, Z. Varanini, P. Nannipieri. – Boca Raton, FL: CRC Press, 2007. – 472 p.
6. Patten Ch. L., Glik B. R. Bacterial biosynthesis of indole-3-acetic acid // *Can. J. Microbiol.* – 1996. – **42**, No 3. – P. 207–220.
7. Гвоздяк Р. І., Пасічник Л. А., Яковлева Л. М., Мороз С. М., Литвинчук О. О., Житкевич Н. В., Ходос С. Ф., Буценко Л. М., Данкевич Л. А., Гриник І. В., Патики В. П. Біологія. Фітопатогенні бактерії. Бактеріальні хвороби рослин / За ред. В. П. Патики. – Київ: ТОВ “НВП “Інтерсервіс”, 2011. – 444 с.
8. *Методические рекомендации по определению фитогормонов.* – Киев: Ин-т ботаники АН УССР, 1988. – 78 с.
9. Савинский С. В., Кофман И. Ш., Кофанов В. И., Стасевская И. Л. Методические подходы к определению фитогормонов с помощью спектроденситометрической тонкослойной хроматографии // *Фициология и биохимия культ. растений.* – 1987. – **19**, № 2. – С. 210–215.
10. Suslow T. V., Schroth M. N. Role of deleterious rhizobacteria as minor pathogens in reducing crop growth // *Phytopathology.* – 1982. – **72**, No 1. – P. 111–115.
11. Спайнк Г., Кондороши А., Хукас П. *Rhizobiaceae*. Молекулярная биология бактерий, взаимодействующих с растениями / Под ред. И. А. Тихоновича, Н. А. Проворова. – Санкт-Петербург: ИПК “Бионт”, 2002. – 568 с.

12. *Mazzola M., White F. F.* A mutation in indole-3-acetic acid pathway *Pseudomonas syringae* pv. *syringae* affects growth in *Phaseolus vulgaris* and syringomycin production // *J. Bacteriology*. – 1994. – **176**, No 5. – P. 1374–1382.
13. *Berner C. L., Alarcon-Chaidez F., Gross D. C.* *Pseudomonas syringae* phytotoxins: mode of action, regulation and biosynthesis by peptide and polyketide synthetases // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* – 1999. – **93**, No 2. – P. 266–292.
14. *Патент України на винахід UA 95878 МПК A01N 63/02 C05F 11/08.* Спосіб визначення біологічної активності штамів бульбочкових бактерій роду *Bradyrhizobium* / *І. В. Драговоз, Н. О. Леонова, Г. О. Іутинська, В. К. Яворська.* – Опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17.
15. *Драговоз І. В., Леонова Н. О., Біляєвська Л. О., Яворська В. К., Іутинська Г. О.* Продукування фітогормонів деякими вільноіснуючими та симбіотичними ґрунтовими мікроорганізмами // *Доп. НАН України.* – 2010. – № 12. – С. 154–159.

*Інститут мікробіології і вірусології  
ім. Д. К. Заболотного НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 20.06.2012*

**Н. О. Леонова, Л. А. Данкевич, І. В. Драговоз,**  
академик НААН України **В. Ф. Патыка,**  
член-корреспондент НАН України **Г. А. Иутинская**

### **Синтез внеклеточных фитогормонов-стимуляторов клубеньковыми и фитопатогенными бактериями сои**

*Исследована способность к синтезу внеклеточных ауксинов и цитокининов ризобиями сои и патогенными для этой культуры бактериями. Показана различная физиологическая направленность действия фитогормонов-стимуляторов при формировании взаимоотношений этих микроорганизмов с растением-хозяином.*

**N. O. Leonova, L. A. Dankevych, I. V. Dragovoz,**  
Academician of the NAAS of Ukraine **V. F. Patyka,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **G. O. Iutynska**

### **Synthesis of extracellular phytohormones-stimulators by nodule bacteria and bacteria phytopathogenic for soybean**

*The ability to synthesize extracellular phytohormones such as auxins and cytokinins by soybean rhizobia and bacteria pathogenic for soybean has been researched. The different physiological directions of phytohormones-stimulators at the formation of relationships between these microorganisms and host plant are demonstrated.*



УДК 535.343.3.577.323

В. А. Сорокин, В. А. Валеев, Е. Л. Усенко

## Термодинамика взаимодействия ионов $Zn^{2+}$ с природной ДНК в условиях $B \rightarrow t$ перехода

(Представлено академиком НАН Украины Н. Ф. Харченко)

*Методами видимой и дифференциальной УФ-спектроскопий изучена зависимость степени металлизации В-ДНК от ее концентрации при фиксированных концентрациях этидиума бромид (5 мкМ) и ионов  $Zn^{2+}$  (0,2 мМ) в тетраборатном буфере (рН 8,5), где имеет место ее переход ДНК в металлизированную ( $t$ ) форму. Рассчитаны константы связывания ионов  $Zn^{2+}$  с двухнитевой ДНК, соответствующие формированию межнитевых металлических мостиков. Установлена причина повышения температуры перехода спираль–клубок ДНК (до 10 °С) при образовании  $t$ -формы, а также сильного (до 30 °С) кооперативного понижения температуры перехода  $B \rightarrow t$ . Этидиум бромид уменьшает эффективность металлизации ДНК.*

Исследования последних лет показали, что в щелочных растворах (рН 8–9) ионы переходных металлов (в частности, ионы  $Zn^{2+}$ ) индуцируют переход В-ДНК в новую двухспиральную конформацию ( $t$ -форму), обладающую свойствами металлического проводника [1, 2] и даже (при  $T < 1$  К) сверхпроводника [3].

Наряду с технологическими задачами использования  $t$ -форм полинуклеотидов в качестве элементов нанoeлектроники [4], их особые свойства представляют интерес и для биофизики. Так, согласно [5], наиболее легко переходят в  $t$ -форму последовательности, состоящие из  $GC$ -пар. В то же время известно, что в теломерной ДНК, которой особенно много в сперме (рН 8,2 [5]), содержатся последовательности длиной  $(10 \div 15) \cdot 10^3$  пар на каждый хромосомный конец [6]. Поскольку репродуктивные клетки имеют повышенное содержание цинка (0,002 М в плазме спермы человека [7]), то переход  $B \rightarrow t$  в этих условиях вполне реален. Опубликованные в настоящее время экспериментальные данные [1–5, 8] не позволяют ответить на вопросы о термодинамической природе индуцируемых ионами  $Zn^{2+}$ : а) повышения термостабильности В-ДНК при ее переходе в  $t$ -форму [1, 5, 9]; б) обнаруженного нами ранее [9] кооперативного понижения температуры  $B \rightarrow t$  перехода. Наконец, неизвестно, какое влияние на эффективность металлизации ДНК может оказывать краситель (этидиум бромид (ЕВ)), используемый в большинстве работ для регистрации этого

© В. А. Сорокин, В. А. Валеев, Е. Л. Усенко, 2013

перехода. Ответы на эти вопросы могут быть получены после составлявшего цель настоящей работы определения констант связывания ионов  $Zn^{2+}$  с основаниями ДНК в условиях образования *m*-формы.

**Материалы.** Натриевая соль ДНК спермы лосося ( $[GC] = 41\%$ , молекулярный вес  $M_w = (4 \div 6) \cdot 10^6$  Да); этидиум бромид (Serva, Germany); буфер тетраборат натрия (pH 8,5) (Reanal, Hungary). Химически чистые соли NaCl и  $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$  (Реахим, Россия).

Ошибка определения концентрации ионов  $Zn^{2+}$  ( $[Zn^{2+}]$ ), фосфора ДНК (P) и этидиума бромида ([EB]) не превышала 0,5%, а кислотности раствора pH-метром "pH-340" (Россия) составляла  $\pm 0,03$  ед. pH.

**Методы. Видимая спектроскопия.** Зависимость спектров поглощения EB в 0,005 М тетрабората + 0,005 М NaCl (в этих ионных условиях переход  $B \rightarrow m$  зарегистрирован методами флуоресцентной спектроскопии [5]) от отношения  $\rho = P/[EB]$  ( $[EB] = 5 \cdot 10^{-6}$  М), в отсутствие и присутствии  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $Zn^{2+}$ , измеряли на спектрофотометре M40 (Carl Zeiss Jena, Germany). Процесс металлизации зависит от времени инкубации [1], поэтому каждый спектр EB при различных P измеряли после выдержки раствора, содержащего  $ZnCl_2$ , в течение 180 мин. Все измерения выполнены при комнатной температуре ( $T_0 = 25 \pm 2$  °C).

**Дифференциальная УФ (ДУФ)-спектроскопия.** ДУФ-спектры однонитевой ДНК ( $\Delta A(\nu)$ ), индуцированные ионами  $Zn^{2+}$ , были получены с использованием четырехкьюветной схемы [10] также при  $T = T_0$  на спектрофотометре Specord UV VIS (Carl Zeiss Jena — Germany), соединенном с персональным компьютером, который нормировал спектры  $\Delta A(\nu)$  на концентрацию ДНК:  $\Delta \varepsilon(\nu) = \Delta A(\nu)/P$ . ДНК ( $P = 2 \cdot 10^{-5}$  М), находящаяся в конформации однонитевого полностью разупорядоченного клубка (ДНК1), получали нагреванием раствора двухнитевой B-ДНК в буфере до  $T = 90$  °C, превышающей температуру окончания перехода B-ДНК  $\rightarrow$  ДНК1 на 18 °C [9] последующим охлаждением раствора до  $T = T_0$  со скоростью  $\sim 25$  град/мин. При этом поглощение ДНК при  $T = 90$  °C и  $T = T_0$  отличалось не более, чем на 1%. Сразу же после этого проводили измерения ДУФ-спектров в режиме последовательного титрования (без предварительной выдержки), продолжительность которого не превышала 60 мин. В течение этого времени двойная спираль не восстанавливалась: в отсутствие ионов  $Zn^{2+}$  спектр поглощения ДНК оставался постоянным в пределах чувствительности спектрофотометра.

**Результаты и обсуждение.** Образование комплекса EB с ДНК приводит к красному сдвигу спектра поглощения красителя (рис. 1, а). Введение в раствор ионов  $Zn^{2+}$  приводит к частичному его восстановлению (рис. 1, б). Взаимодействие цинка с гетероатомами азотистых оснований индуцирует красное смещение спектра поглощения ДНК1, регистрируемое по появлению ДУФ-спектров, интенсивность которых в экстремумах пропорциональна степени связывания ионов  $Zn^{2+}$  с основаниями однонитевой ДНК ( $C_{1N}$ ), зависимость которой от концентрации ионов представлена в табл. 1. Согласно табл. 2, ионы  $Zn^{2+}$

Таблица 1. Концентрационная зависимость изменения поглощения однонитевой ДНК ( $\Delta \varepsilon_a$ ) и степени связывания ионов  $Zn^{2+}$  ( $C_{1N}$ ) при  $\nu_{\min} = 41000$   $cm^{-1}$  ( $[EB] = 0$ ;  $P = 2 \cdot 10^{-5}$  М; 25 °C)

$[Zn^{2+}]$ , М	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$\Delta \varepsilon_a$ , $M^{-1} cm^{-1}$	-375	-990	-1415	-1370	-1785*
$C_{1N}$	0,21	0,55	0,79	0,77	1

\* — максимальное значение;  $C_{1N} = [\Delta \varepsilon_a / (\Delta \varepsilon_a)_{\max}]_{\nu_{\min}}$ .

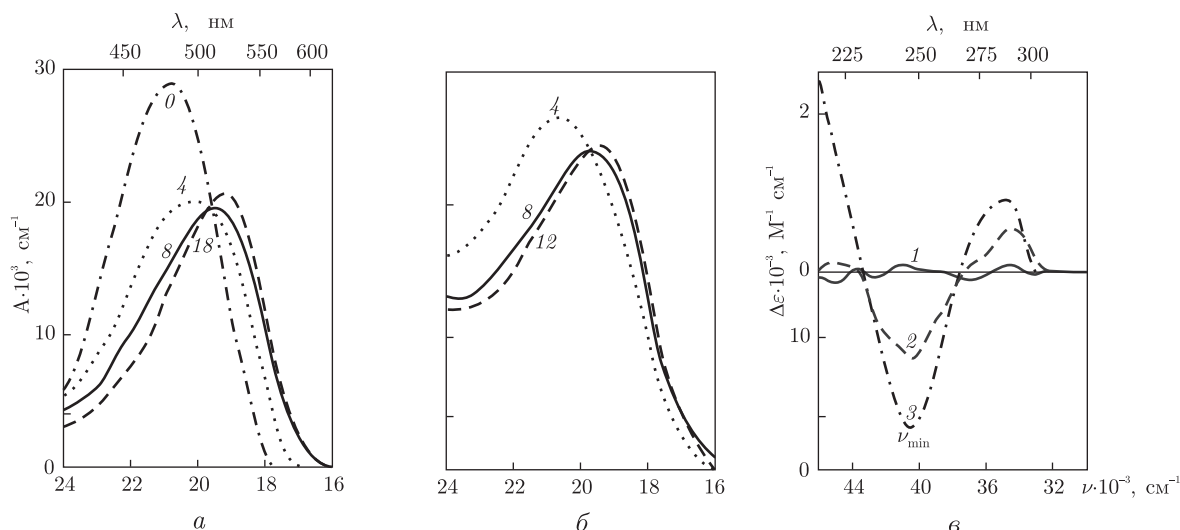


Рис. 1. Спектры поглощения этидия бромид ( $5 \cdot 10^{-6}$  М) и его комплексов с ДНК в отсутствие (а) и присутствии  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $Zn^{2+}$  (б) при различных значениях отношения  $\rho = P/[EB]$ , а также дифференциальные УФ-спектры одонитовой ДНК, индуцированные ионами  $Zn^{2+}$  в отсутствие EB (в) (рН 8,5; 25 °С): а, б – цифры возле кривых – значения  $\rho$ ; в – 1 –  $2 \cdot 10^{-5}$  М  $Zn^{2+}$ ; 2 –  $8 \cdot 10^{-5}$  М; 3 –  $5 \cdot 10^{-4}$  М

уменьшают концентрацию связанных с ДНК молекул EB на величину, равную степени заполнения цинком мест связывания на основаниях ДНК ( $C_{mN}$ ) при образовании мостиков AN1- $Zn^{2+}$ -N3T и/или GN1- $Zn^{2+}$ -N3C [1, 11] в структуре *m*-формы:

$$C_{mN} = \left[ \frac{A_E - A_0}{(A_E - A_0)_m} \right]_{\nu_m} - \left[ \frac{A_E - A_i}{(A_E - A_0)_m} \right]_{\nu_m} = (C_E)_0 - (C_E)_i = \frac{A_i - A_0}{\Delta A_m}, \quad (1)$$

где  $A_E = 0,029 \text{ см}^{-1}$  – поглощение свободного этидия бромид (рис. 1, а),  $A_0$  и  $A_i$  – поглощение соответственно свободных молекул EB и их комплексов с ДНК в отсутствие (индекс 0) и присутствии (индекс *i*) ионов  $Zn^{2+}$ .  $(A_E - A_0)_m = \Delta A_m = 0,016 \text{ см}^{-1}$  – максимальный гипохромизм поглощения EB при  $\nu_m = 20800 \text{ см}^{-1}$  (табл. 2).

Данные табл. 2 позволяют рассчитать константы связывания ионов  $Zn^{2+}$ , соответствующие образованию этих комплексов в рамках модели связывания Скетчарда:

$$K_{mN} = \frac{C_{mN}}{(1 - C_{mN})A_f} = \frac{C_{mN}}{(1 - C_{mN})([Zn^{2+}] - C_{mN}n_{mN}P)}, \quad (2)$$

где  $[Zn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$  М;  $n_{mN} = 0,5$  – стехиометрия комплекса [1, 11].

Таблица 2. Зависимость от  $\rho$  степени металлизации B-ДНК ионами  $Zn^{2+}$ , рассчитанная по формуле (1) ( $[EB] = 5 \cdot 10^{-6}$  М;  $[Zn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$  М; 25 °С)

$\rho$	0	2	3	4	5	6	8	12	18	21
$A_0 \cdot 10^3, \text{ см}^{-1}$	29	25	21	17	16	16	15	13	13	14
$C_{E0}$	0	0,25	0,5	0,75	0,81	0,81	0,88	1,0	1,0	0,94
$A_i \cdot 10^3, \text{ см}^{-1}$	0	28	27	26	24	22	20	19		
$C_{Ei}$	0	0,06	0,13	0,19	0,31	0,44	0,56	0,63		
$C_{mN}$	0	0,19	0,38	0,56	0,5	0,38	0,31	0,38		

Примечание. Обозначения в тексте.



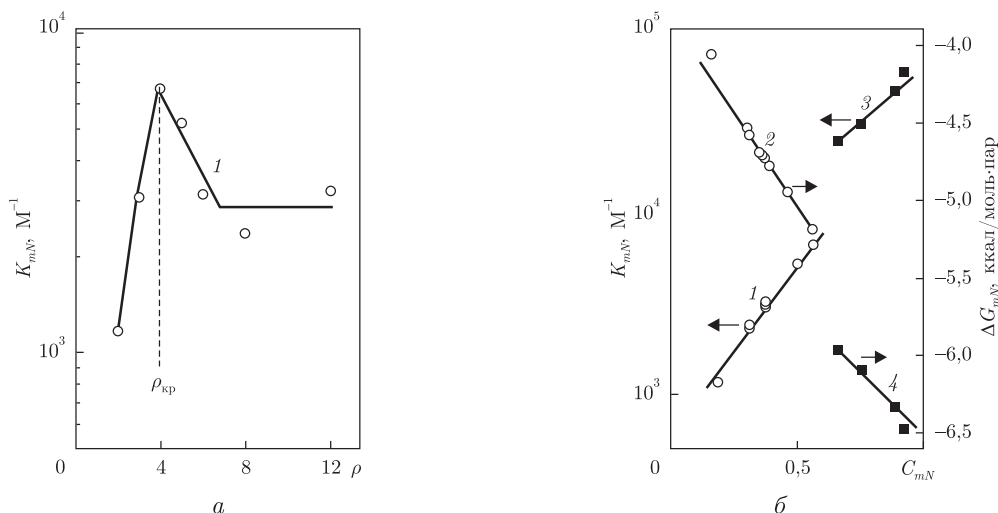


Рис. 2. Зависимости констант ( $K_{mN}$ ) (а и б) и гиббсовской свободной энергии ( $\Delta G_{mN}$ ) связывания от  $\rho$  (а) и степени металлизации (б). Условия: 1; 2 —  $5 \cdot 10^{-6}$  М ЕВ;  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $Zn^{2+}$ ;  $P = \text{variable}$ ; 3; 4 —  $[EB] = 0$ ;  $P = 2 \cdot 10^{-5}$  М;  $[Zn^{2+}] = \text{variable}$

Форма зависимости  $K_{mN}$  от  $\rho$  (рис. 2, а) или, что то же самое, от  $P$  при постоянных концентрациях ЕВ и  $Zn^{2+}$  показывает, что наибольший выигрыш в гиббсовской свободной энергии ( $\Delta G_{mN}$ ) наблюдается при  $\rho_{кр} = 4$  — ситуация, соответствующая полному заполнению мест связывания на ДНК (в отсутствие цинка). В области  $\rho < \rho_{кр}$  повышение  $P$  приводит к возрастанию  $K_{mN}$  (и, соответственно,  $C_{mN}$ ), обусловленному, по-видимому, тем, что в этом случае относительная концентрация ионов  $Mt^{2+}$  большая (например, при  $10^{-5}$  МР отношение  $[Zn^{2+}]/P = 20$ , а  $[EB]/P = 0,5$ ), что делает ионы сильным конкурентом красителю. При  $\rho > \rho_{кр}$  величина  $K_{mN}$  начинает уменьшаться, по-видимому, из-за сдвига равновесия в конкурентном связывании с ДНК ионов  $Zn^{2+}$  и ЕВ в сторону последнего при уменьшении относительной концентрации цинка. При больших  $\rho$  степень металлизации достигает своего предельного значения (рис. 2, а).

Сложная зависимость  $K_{mN}$  от  $\rho$  превращается в линейную функцию от  $C_{mN}$  (рис. 2, б), отражая тот факт, что величина  $\Delta G_{mN}$  прямо пропорциональна степени металлизации ДНК (рис. 1, б). Согласно этому рисунку, при концентрации ионов цинка, соответствующей началу перехода  $B \rightarrow m$  ( $C_{mN} = 0$ ), значения  $K_{mN}$  и  $\Delta G_{mN}$  равны соответственно  $625 \text{ M}^{-1}$  и  $-3,8 \text{ ккал/моль} \cdot \text{пар}$ .

Ранее [9] нами были получены концентрационные зависимости изменения температуры плавления ( $\delta T_m$ ) В- и m-ДНК, индуцированного взаимодействием ионов  $Zn^{2+}$  с ее азотистыми основаниями.

В соответствии с теорией “лигандов” [12] при  $n_m = 0,5$  для переходов двойная спираль  $\rightarrow$   $\rightarrow$  односторонней клубок (переходов  $2 \rightarrow 1$ ) должны быть справедливы выражения:

$$[(\delta T_m)_{m \rightarrow 1}]_N = B \ln \frac{1 + K_{mN} A_f}{1 + K_{1N} A_f}, \quad (3)$$

$$[(\delta T_m)_{B \rightarrow 1}]_N = B \ln \frac{1 + K_{BN} A_f}{1 + K_{1N} A_f}, \quad (4)$$

где  $B = RT_{m0} T_m / \Delta H_{2 \rightarrow 1}$ ;  $T_{m0}$  и  $T_m$  — температуры перехода  $2 \rightarrow 1$  соответственно в отсутствие и присутствии ионов  $Zn^{2+}$ ;  $A_f$  — концентрация свободных ионов;  $\Delta H_{2 \rightarrow 1}$  — эн-

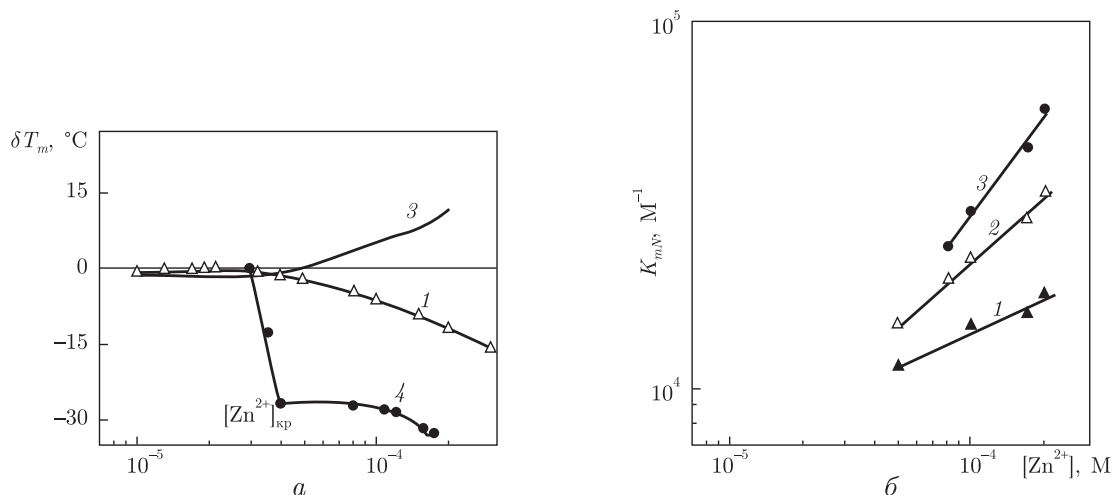


Рис. 3. Концентрационные зависимости изменения температур перехода спираль–клубок ДНК, обусловленные взаимодействием ионов  $Zn^{2+}$  с основаниями *B*- и *m*-форм (а) [9] и соответствующих констант связывания (б), рассчитанных по формулам (2)–(4):

1 — атомы N7 пуринов *B*- и, вероятно, *m*-ДНК ( $K_{BN}$ ); 2 — гетероатомы азотистых оснований одонитевой ДНК ( $K_{1N}$ ); 3 — атомы азота в межнитевых хелатах в структуре *m*-формы; 4 — изменение температуры начала кооперативного перехода  $B \rightarrow m$  [9]. Условия:  $[EB] = 0$ ;  $P = 2 \cdot 10^{-5}$  М

тальция перехода  $2 \rightarrow 1$ ;  $K_{mN}$  — константа связывания, соответствующая образованию межнитевых хелатных мостиков [11];  $K_{BN}$  — константа связывания ионов с атомами N7 пуринов *B*- и *m*-ДНК.  $K_{1N}$  — константы связывания ионов с гетероатомами азотистых оснований ДНК1, находящейся в конформации полностью разупорядоченного клубка. Поскольку  $[Zn^{2+}]$ , по меньшей мере, в 2,5 раза больше  $P$ , полагали, что  $A_f = [Zn^{2+}]$ . Согласно [13], в изученных ионных условиях  $\Delta H_{2 \rightarrow 1} = 8$  ккал/моль · пар осн.

Для определения  $K_{mN}$  и  $K_{BN}$  необходимо знать величину  $K_{1N}$ , концентрационная зависимость которой была рассчитана по формуле (2) при замене  $K_{mN}$  на  $K_{1N}$  и  $C_{mN}$  на  $C_{1N}$  (табл. 1). При расчете  $K_{mN}$  и  $K_{BN}$  по формулам (3) и (4) полагали, что  $(\delta T_m)_{теор} = (\delta T_m)_{эксп}$  во всей области концентраций ионов  $Zn^{2+}$ , где  $(\delta T_m)_{эксп}$  — концентрационные зависимости изменения термостабильности различных форм ДНК (рис. 3, а).

Данные рис. 3, б показывают, что образование хелатных цинковых мостиков в структуре *m*-формы дает наибольший выигрыш в величине  $\Delta G_{mN}$  системы по сравнению с образованием комплексов цинка с азотистыми основаниями ДНК1 ( $K_{mN} > K_{1N}$ ). Именно это обстоятельство, согласно формуле (3), обеспечивает дополнительное повышение термостабильности ДНК при переходе из *B*- в *m*-форму. Взаимодействие ионов  $Zn^{2+}$  с основаниями *B*-, *m*- и одонитевой ДНК характеризуется положительной кооперативностью (производная  $\gamma = d \lg K / d [Zn^{2+}] > 0$ ) (рис. 2, б и 3, б).

При переходе ДНК в *m*-форму ее спектры поглощения и кругового дихроизма почти не меняются — свидетельство того, что структуры *m*- и *B*-форм отличаются незначительно [1]. Поэтому наиболее вероятной причиной положительной кооперативности связывания цинка с обеими формами является, по-видимому, рост энтропии системы из-за дегидратации ионов  $Zn^{2+}$  и азотистых оснований при образовании внутрисферных координационных связей, наблюдаемых и в случае ДНК1. Их количество в последней должно быть больше, чем в *B*-форме:  $\gamma_2 > \gamma_1$  (соответственно кривые 2 и 1, рис. 3, б). При образовании *m*-ДНК про-

исходит дополнительное освобождение иминопротонов, принадлежащих  $N3T$  и  $N1G$  [1, 11]. Соответственно  $\gamma_3$  имеет наибольшее значение (кривая 3 рис. 3, б). Наконец, в присутствии EB дополнительным фактором возрастания положительной кооперативности должно быть увеличение концентрации его свободных молекул при металлизации ДНК. Действительно, для кривой 1 (рис. 2, б) производная  $\alpha = d \lg K_{mN} / dC_{mN} = 1,9$ , а для кривой 3 (рис. 2, б)  $\alpha = 1,3$ . При этом значения  $K_{mN}$  в присутствии и отсутствие EB существенно отличаются (примерно на порядок при  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $Zn^{2+}$  — см. рис. 1, а и 3, б).

Для проверки корректности полученных расчетных данных была определена энтальпия перехода  $B \rightarrow m$  по формуле, аналогичной формулам (3) и (4), записанной в удобной для расчета  $\Delta H_{B \rightarrow m}$  форме:

$$\Delta H_{B \rightarrow m} = R \left( \frac{T_B^2}{\delta T_{B \rightarrow m}} + T_B \right) \ln \frac{1 + K_{BN}[Zn^{2+}]}{1 + K_{mN}[Zn^{2+}]}, \quad (5)$$

где  $T_B$  — температура, соответствующая концентрации цинка, ниже которой переход  $B \rightarrow m$  отсутствует ( $[Zn]_{кр}$  на рис. 3, а);  $\delta T_{B \rightarrow m}$  — понижение температуры начала перехода  $B \rightarrow m$  в диапазоне  $[Zn^{2+}] = (0,8 \div 1,7) \cdot 10^{-4}$  М (рис. 3, а и 3, б). Рассчитанное по формуле (5) значение  $\Delta H_{B \rightarrow m} = (3 \pm 1)$  ккал/моль · пар осн. в пределах ошибки удовлетворительно согласуется с данными изотермической титрующей калориметрии ( $\Delta H$ ), согласно которым в том же диапазоне содержания цинка энтальпия  $B \rightarrow m$  перехода для ДНК тимуса телят составляет  $2,2 \pm 0,5$  ккал/моль · пар [14]. Таким образом,  $\Delta H_{B \rightarrow m}$  в 2–3 раза меньше  $\Delta H_{2 \rightarrow 1}$ . Из рис. 3, б видно, что  $K_{BN} < K_{mN}$ . Согласно формуле (5), это обстоятельство понижает температуру перехода  $B \rightarrow m$  при повышении концентрации цинка (рис. 3, а, [1, 9]). Однако дополнительным фактором этого понижения является малая величина  $\Delta H_{B \rightarrow m}$ . Это обстоятельство является, по-видимому, причиной того, что флуктуационный переход  $B$ -ДНК в  $m$ -форму наблюдался даже при температурах (0–4) °С [1, 14].

Определенная калориметрически [14] энтальпия перехода  $B \rightarrow m$  является, по существу, энтальпией образования металлических мостиков в  $m$ -форме. Таким образом, данные настоящей работы (рис. 2, б) показывают, что основной вклад в свободную энергию перехода (или образования комплекса) вносит ее энтропийный член.

**Основные результаты.** 1. Существует оптимальное для металлизации цинком соотношение между концентрациями ДНК и этидиума бромида.

2. Причиной повышения термостабильности  $B$ -ДНК при ее переходе в  $m$ -форму является большая величина константы образования межнитевых цинковых мостиков в комплементарных парах ДНК, по сравнению с таковой, характеризующей образование координационных связей с основаниями однонитевой ДНК.

3. Существенным фактором понижения температуры перехода  $B \rightarrow m$  является малая величина энтальпии этого перехода, так что основной вклад в его свободную энергию вносит энтропийная составляющая.

4. Присутствие в растворе даже малого количества красителя (5 мкМ EB) на порядок уменьшает константу металлизации ДНК (при сопоставимой концентрации ионов цинка).

1. Lee J. S., Latimer L. J. P., Reid R. S. A cooperative conformational change in duplex DNA induced by  $Zn^{2+}$  and other divalent metal ions // *Biochem. Cell Biol.* — 1993. — **71**. — P. 162–168.
2. Rakitin A., Aich P., Papadopoulos C., Kobzar Yu. et al. Metallic conduction through engineered DNA: DNA nanoelectronic building blocks // *Phys. Rev. Letters.* — 2001. — **86**, No 6. — P. 3670–3673.

3. Kasumov A. Yu., Kociak M., Gueron S. et al. Proximity-induced superconductivity in DNA // Science. – 2001. – **291** (5502). – P. 280–282.
4. Bhalla V., Bajpai R. P., Bharadwaj L. M. DNA electronics // Europ. Molec. Biol. Organ. Rep. – 2003. – **4**, No 5. – P. 442–445.
5. Wood D. O., Dinsmore M. J., Bare G. A., Lee J. S. M-DNA is stabilized in GC tracts or by incorporation of 5-fluorouracil // Nucl. Acids Res. – 2002. – **30**. – P. 2244–2250.
6. Ильичева И. А., Флорентьев В. Л. Четырехцепочечные комплексы олигонуклеотидов – квадруплексы // Мол. биол. – 1992. – **26**, № 3. – С. 512–531.
7. Henkel R., Bittner J., Weber R. et al. Relevance of zinc in human sperm flagella and its relation to motility // Fertility and Sterility. – 1999. – **71**, No 6. – P. 1138–1143.
8. Sanz Miguel P. J., Amo-Ochoa P., Castillo O. et al. Supermolecular chemistry of Metal-Nucleobase complexes // in: Metal Complex-DNA interactions. Eds. Hadjilias and E. Sletten. – New York: Wiley, 2009. – Ch. 4. – P. 95–132.
9. Sorokin V. A., Valeev V. A., Usenko E. L., Andrushchenko V. V. DNA conformational equilibrium in the presence of  $Zn^{2+}$  ions in neutral and alkaline solutions // Int. J. Biol. Macromol. – 2012. – **50**. – P. 854–860.
10. Sorokin V. A., Valeev V. A., Usenko E. L., Andrushchenko V. V. Divalent metal ion effect on helix-coil transition of high molecular weight DNA in neutral and alkaline solutions // Ibid. – 2011. – **48**. – P. 369–374.
11. Aich P., Labiuk S. L., Tari L. W. et al. M-DNA: A complex between divalent metal ions and DNA which behaves as a molecular wire // J. Mol. Biol. – 1999. – **294**. – P. 477–485.
12. Sorokin V. A., Valeev V. A., Gladchenko G. O. et al.  $Mg^{2+}$  ion effect on conformational equilibrium of PolyA · 2PolyU and PolyAPolyU in aqueous solutions // Int. J. Biol. Macromol. – 2003. – **31**. – P. 223–233.
13. Sorokin V. A., Gladchenko G. O., Galkin V. L. et al. Theories of “condensation” and “ligands” on describing the DNA helix-to-coil transition: comparative analysis // Biophysics. – 1996. – **41**. – P. 1233–1239.
14. Wettig S. D., Wood D. O., Lee J. S. Thermodynamic investigation of M-DNA: a novel metal-DNA complex // J. Inorg. Biochem. – 2003. – **94**. – P. 94–99.

Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркина  
НАН України, Харків

Поступило в редакцію 24.07.2012

**В. О. Сорокін, В. О. Валєєв, Є. Л. Усенко**

### **Термодинаміка взаємодії іонів $Zn^{2+}$ з природною ДНК за умов $B \rightarrow t$ переходу**

Методами видимої та диференційної УФ-спектроскопії вивчено залежність ступеня металізації В-ДНК від її концентрації при фіксованих концентраціях етидіуму броміду (5 мкМ) та іонів  $Zn^{2+}$  (0,2 мМ) в тетраборатному буфері (рН 8,5), де має місце її перехід у металізовану (t) форму. Розраховано константи зв'язування іонів  $Zn^{2+}$  з двонитковою ДНК, що відповідають формуванню міжниткових металевих містків. Встановлено причину підвищення температури переходу спіраль-клубок ДНК (до 10 °С) при утворенні t-форми, а також сильного (до 30 °С) кооперативного зниження температури переходу  $B \rightarrow t$ . Етидіум бромід зменшує ефективність металізації ДНК.

V. A. Sorokin, V. A. Valeev, E. L. Usenko

**Thermodynamics of  $Zn^{2+}$  ion interaction with natural DNA under conditions of the  $B \rightarrow m$  transition**

*Methods of visual and differential UV-spectroscopies are used to study the dependence of the metallization degree of B-DNA on its concentration under fixed ethidium bromide concentrations ( $5 \mu M$ ) and  $Zn^{2+}$  ions ( $0.2 mM$ ) in tetraborate buffer ( $pH 8.5$ ), where the B-DNA transition into the metallized ( $m$ ) form takes place. Constants of  $Zn^{2+}$  ion binding to double-stranded DNA are calculated, corresponding to the formation of interstrand metal bridges. The cause of an increase in the DNA helix-coil transition temperature (up to  $10^\circ C$ ) upon the  $m$ -form formation and that of the strong (up to  $30^\circ C$ ) cooperative decrease in the temperature of the  $B \rightarrow m$  transition are ascertained. Ethidium bromide decreases the effectiveness of DNA metallization.*



УДК 577.152:57.017.3-014:796.331.441

Л. М. Гунина

## Влияние янтарной кислоты и ее производных на физическую работоспособность спортсменов

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

*Проанализированы основные механизмы влияния на энергообеспечение мышечной деятельности янтарной кислоты и обоснована необходимость включения в состав фармакологических средств на ее основе других биологически активных веществ. На уровне клеточных мембран у спортсменов исследованы механизмы эргогенного действия отечественной диетической добавки “ЯнтарИн-Спорт” и установлено, что она обладает мембранопротекторным эффектом. Кроме того, доказано позитивное действие “ЯнтарИн-Спорт” на эритропоэз, кислотно-щелочное состояние крови, а также частоту возникновения острых респираторных вирусных инфекций у спортсменов. Все это является основанием для включения средств на основе янтарной кислоты в схемы фармакологического обеспечения спортсменов высокой квалификации для стимуляции физической работоспособности.*

Поиск новых медикаментозных недопинговых средств стимуляции физической работоспособности является важной задачей медицины и фармакологии спорта. В качестве эргогенных факторов и с целью повышения адаптационных возможностей спортсменов часто используются лекарственные препараты с заданным действием. Среди таких фармакологических средств особое внимание привлекают те, которые обладают способностью стимулировать процессы энергообеспечения в клетках и одновременно оказывают выраженное антиоксидантное действие, поскольку именно активация перекисного окисления липидов (ПОЛ) и сдвиг прооксидантно-антиоксидантного равновесия (ПАР) является первичным звеном многих гомеостатических нарушений в организме [1-3].

Физическая работоспособность существенным образом ограничена физиологическими возможностями организма по доставке кислорода к интенсивно работающим тканям, развитием вследствие этого ацидоза и энергетического дефицита. Метаболический ацидоз во время интенсивной физической работы обусловлен ускоренным образованием протонов в АТФазных реакциях при относительной недостаточности аэробной энергопродукции в связи с развитием рабочей тканевой гипоксии [4]. Одним из путей коррекции нарушений метаболизма вследствие интенсивных физических нагрузок является использование веществ, принимающих участие в энергетическом обмене [5, 6]. К числу весьма распростра-

---

© Л. М. Гунина, 2013

ненных химических соединений, обладающих эргогенным эффектом, относится янтарная кислота (*Acidum succinicum*) — природный компонент цикла Кребса, которая окисляется с образованием большого количества энергии, запасаемой в виде АТФ, а также непосредственно влияет на энергетический обмен в митохондриях. Обсуждается и компенсаторная роль для процессов энергообеспечения сукцинат-оксидазного пути окисления [7]. Одним из самых ценных для практической спортивной фармакологии свойств янтарной кислоты является также ее способность усиливать утилизацию молочной кислоты (лактата).

Янтарная кислота повышает устойчивость организма ко всем без исключения стрессовым влияниям, а также инфекционным, радиационным, климатическим и другим негативным внешним факторам путем значительного улучшения процессов энергообеспечения клеток [6, 7]. Как показали исследования группы сотрудников проф. М. Н. Кондрашовой, проведенные в Институте теоретической и экспериментальной биофизики РАН, энергетическая мощность процесса синтеза АТФ при окислении сукцината существенно выше, чем при окислении любого другого субстрата [8]. Именно поэтому достаточное количество энергозависимых процессов могут протекать лишь при окислении янтарной кислоты. Как важный энергетический субстрат янтарная кислота стимулирует рост и развитие тканей, что важно при значительных физических нагрузках [9]; также она положительно влияет на процессы иммунной защиты и способствует нормализации кислотно-щелочного равновесия.

Однако введение экзогенной янтарной кислоты в организм не всегда достаточно эффективно для поддержания процесса энергообеспечения в связи с низкой проницаемостью сукцината через биологические мембраны [9, 10]. Его биодоступность можно увеличить путем комбинирования с метаболитами, которые способствуют лучшему проникновению янтарной кислоты в клетку, например, с изолимонной, лимонной, яблочной, глютаминовой, аспарагиновой кислотами [11]. Применение органических производных сукцината также способствует более быстрому проникновению его через биологические мембраны [7]. При этом после поступления вещества в клетку происходит его диссоциация или отщепление молекулы именно янтарной кислоты. Основная часть молекулы может встраиваться в фосфолипидный слой мембраны, влияя на ее физико-химические свойства [12], а янтарная кислота используется непосредственно дыхательной цепью как энергетический субстрат. Фармакологические свойства янтарной кислоты могут быть также усилены введением в композицию пиридоксальфосфата, таурина и др. Обогащение фармакологической композиции на основе янтарной кислоты за счет витамина В<sub>6</sub> и других витаминов группы В, а также незаменимых аминокислот для лучшего проникновения сукцината в клетку способствует существенному повышению эффективности средств на его основе [13].

В спортивной практике янтарная кислота используется в качестве недопингового (незапрещенного) средства для повышения выносливости во время соревнований и в процессе подготовки, а также для ускорения восстановительных процессов после тяжелых физических нагрузок. Сукцинат (и его производные) применяют как составляющую продуктов спортивного питания и напитков. В чистом виде, как фармакологический препарат, янтарная кислота выпускается в таблетках по 100 мг, она входит в состав комбинированного препарата лимонтар, а на основе производных янтарной кислоты создан препарат мексидол (мексикор). В виде диетических добавок различные ее производные выпускаются под названиями янтавит, энерлит и митомин [14]. Суточные дозы сукцината для использования в практике спортивной подготовки, по данным разных исследователей, колеблются от 50 мг до нескольких граммов [11, 14]. Наше внимание привлекла диетическая добавка “ЯнтарИн-Спорт” — комплекс, специально разработанный украинскими учеными для

спортсменов высокой квалификации. В состав этой добавки, кроме янтарной кислоты, для повышения биодоступности сукцината были введены витамины группы В (В<sub>1</sub>, В<sub>6</sub>), глутаминовая кислота и аргинин.

Целью исследования было установление тонких механизмов влияния на стимуляцию работоспособности и оценка эффективности применения в практике спортивной подготовки диетической добавки “ЯнтарИн-Спорт”.

**Материалы и методика.** Исследование влияния диетической добавки “ЯнтарИн-Спорт” проведено с участием 30 легкоатлетов сборной команды Украины, из которых методом случайной выборки были сформированы две репрезентативных по полу, возрасту, уровню спортивного мастерства группы (по 15 спортсменов), основная из которых в составе схемы фармакологического обеспечения получала “ЯнтарИн-Спорт”, а контрольная — плацебо (такую же капсулу с крахмалом). Кроме того, для сравнения показатели гомеостаза были проанализированы у 10 здоровых нетренированных лиц (доноры) аналогичного пола и возраста.

До начала и по окончании курсового приема “ЯнтарИн-Спорт” (по 2 капсулы 3 раза в день в течение двух недель перед соревнованиями) в обеих группах оценивали физическую работоспособность по тесту относительной аэробной мощности (PWC<sub>170</sub>) и изменениям частоты сердечных сокращений в покое и после нагрузки. Для оценки влияния “ЯнтарИн-Спорт” на гематологические показатели спортсменов на автоматическом анализаторе “ERMA 210” (Япония) определяли количество эритроцитов и содержание гемоглобина (Hb) в цельной крови и внутриэритроцитарного гемоглобина (МСН), а также концентрацию лейкоцитов (WBC). Изменения ПАР непосредственно в мембранах оценивали общепринятыми методами по изменениям активности ПОЛ в соответствии с количеством накопленного малонового диальдегида (МДА), а степени антиоксидантной защиты — по концентрации восстановленного глутатиона (GSH). Исследование изменений pH крови под влиянием диетической добавки “ЯнтарИн-Спорт” осуществляли на аппарате “Osmetech OPTI CCA” (США).

Статистическую обработку данных проводили с помощью лицензионной компьютерной программы “GraphStatInPad” (США). Достоверность изменений рассчитывали с учетом *t*-критерия Стьюдента.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Установлено, что прием диетической добавки “ЯнтарИн-Спорт” сопровождается выраженными изменениями показателей ПАР в мембранах эритроцитов и параметров эритроцитарного звена гематологического гомеостаза спортсменов. Применение диетической добавки приводит к стимуляции собственно эритропоэза и одновременно синтеза гемоглобина, что подтверждается достоверным повышением содержания последнего в самом эритроците. При этом уровень Hb имеет лишь отчетливую тенденцию к повышению, что опосредовано, вероятно, разнонаправленными изменениями гематокрита у спортсменов. Под влиянием диетической добавки “ЯнтарИн-Спорт” снижается активность ПОЛ, о чем свидетельствует уменьшение содержания МДА в мембранах эритроцитов, с одновременным накоплением GSH. Такие благоприятные изменения указывают на преобладание процессов антиоксидантной защиты в организме. Кроме того, в основной группе отмечается более выраженный, по сравнению с контролем, миогенный лейкоцитоз, вызванный предшествующими физическими нагрузками. Следует отметить, что установленные данные относительно роста содержания лейкоцитов сверх референтных значений для спортсменов не сопровождаются ухудшением самочувствия и расценены нами как адаптивные.



Применение “ЯнтарИн-Спорт” в основной группе спортсменов сопровождается снижением частоты сердечных сокращений, определяемой непосредственно после тестирующей нагрузки (от  $157,6 \pm 6,8$  до  $132,4 \pm 5,1$  уд/мин), и выраженным увеличением показателя  $RWC_{170}$  (с  $16,44 \pm 0,19$  до  $22,42 \pm 0,32$  Вт/кг) по сравнению со значениями в контрольной группе, что подтверждает эргогенное (стимулирующее работоспособность) действие данной диетической добавки.

Одновременно установлено снижение частоты возникновения острых респираторных вирусных инфекций у спортсменов, принимавших “ЯнтарИн-Спорт”: в течение тренировочного сбора в более жарком и влажном, чем привычный для украинских спортсменов, климате данный показатель в основной группе составил 6,66% (один случай заболеваемости), тогда как в контрольной — 20,00% (три заболевших спортсмена).

На заключительном этапе исследований изучали динамику сдвигов pH венозной крови спортсменов при приеме “ЯнтарИн-Спорт” в течение двух недель тренировок. Установлено, что у спортсменов контрольной группы величина этого показателя на момент окончания исследований имела выраженную тенденцию к увеличению (с  $7,41 \pm 0,02$  до  $7,46 \pm 0,02$ ). В то же время в основной группе наблюдалось ее достоверное снижение с  $7,42 \pm 0,02$  до  $7,35 \pm 0,01$ . Приведенные данные дают возможность резюмировать, что “ЯнтарИн-Спорт” при курсовом приеме способствует также снижению проявлений метаболического ацидоза у легкоатлетов.

Таким образом, полученные результаты уточняют механизмы тонкого, на уровне клеточных мембран, влияния фармакологических средств на основе янтарной кислоты на повышение физической работоспособности. С учетом выраженного антиоксидантного и мембранопротекторного действия можно предполагать также участие янтарной кислоты в процессах торможения программируемой клеточной смерти [10], что также является дополнительным фактором поддержания работоспособности. Собственно диетическая добавка “ЯнтарИн-Спорт” практически не имеет побочных эффектов, хорошо переносится, с учетом капсулированной формы адаптирована к приему во время тренировок и соревнований, а ее применение способствует увеличению физической работоспособности, а также повышению сопротивляемости организма к респираторным инфекциям.

1. Богданова Л. А., Жеребкер Е. М., Косяков Н. И., Маевский Е. И. Клинический опыт применения препаратов янтарной кислоты (Янтавита и Митомина) // Рос. биомед. журн. – 2001. – 21. – С. 127–128.
2. Олейник С. А., Горчакова Н. А., Яковлева И. Ю. Производные янтарной кислоты в спортивной фармакологии // Психофармакология и биол. наркологи. – 2007. – 7, спец. вып., ч. 2. – С. 2-1880–2-1881.
3. Гуніна Л. М. Вплив сукцинату натрію на еритроцити за окисного стресу при інтенсивних фізичних навантаженнях // Фізіол. журн. – 2011. – 56, № 6. – С. 71–79.
4. Деримедведь Л. В., Тимченко В. А. БАДы на основе янтарной кислоты. Фармакологический анализ // Провизор. – 2002. – Вып. 13. – С. 10–13.
5. Терапевтическое действие янтарной кислоты / Под ред. М. Н. Кондрашовой. – Пущино, 1976. – 233 с.
6. Лабораторные показатели в системе медико-биологического контроля за спортсменами: Методические рекомендации. – Киев: МЗ Украины, Укр. центр спорт. медицины, 2007. – 47 с.
7. Маевский Е. И., Гришина Е. В., Розенфельд А. С., Кондрашова М. Н. Взаимодействие анаэробного образования сукцината и гликолиза как основа повышения устойчивости клеток к кислородному голоданию // Терапия экстрем. состояний: Материалы науч.-практ. конф. – Обнинск, 2006. – С. 123–134.
8. Савина Н. А. Лекарства-метаболиты: Глицин, Лимонтар, Биотредин. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: МНПК “Биогики”, 2006. – 31 с.
9. Сучков А. В. Влияние янтарной кислоты и ее солей на физическую работоспособность: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. – Москва, 1989. – 24 с.
10. Ascensão A., Lumini-Oliveira J., Oliveira P. J., Magalhães J. Mitochondria as a target for exercise-induced cardioprotection // Curr. Drug Targets. – 2011. – 12, No 6. – P. 860–871.

11. Ascensão, A., Rebelo A., Oliveira E. et al. Biochemical impact of a soccer match – analysis of oxidative stress and muscle damage markers throughout recovery // Clin. Biochem. – 2008. – **41**, No 10–11. – P. 841–851.
12. Gunduz F., Senturk U.K., Kuru O. The effect of one year's swimming exercise on oxidant stress and antioxidant capacity in aged rats // Physiol. Res. – 2004. – **53**, No 2. – P. 171–176.
13. Harma M. I., Harma M., Erel O. Measuring plasma oxidative stress biomarkers in sport medicine // Eur. J. Appl. Physiol. – 2006. – **96**, No 5. – P. 483–486.
14. Raymer G. H., Green H. J., Ranney D. A. et al. Muscle metabolism and acid-base status during exercise in forearm work-related myalgia measured with <sup>31</sup>P-MRS // J. Appl. Physiol. – 2009. – **106**, No 4. – P. 1198–1206.

НИИ Национального университета физического  
воспитания и спорта Украины, Киев

Поступило в редакцию 02.11.2012

**Л. М. Гуніна**

### **Вплив бурштинової кислоти та її похідних на фізичну працездатність спортсменів**

*Проаналізовано основні механізми впливу бурштинової кислоти на енергозабезпечення м'язової діяльності і обґрунтовано необхідність включення до складу фармакологічних засобів на її основі інших біологічно активних речовин. На рівні клітинних мембран у спортсменів досліджено механізми ергогенного впливу вітчизняної дієтичної добавки "ЯнтарІн-Спорт" і встановлено, що вона має мембранопротекторний ефект. Крім того, доведено позитивну дію "ЯнтарІн-Спорт" на еритропоез, кислотно-лужний стан крові, а також частоту виникнення гострих респіраторних вірусних інфекцій у спортсменів. Усе це є підставою для включення засобів на основі бурштинової кислоти в схеми фармакологічного забезпечення спортсменів високої кваліфікації для стимуляції фізичної працездатності.*

**L. M. Gunina**

### **Influence of succinic acid and its derivatives on the physical capacity of sportsmen**

*Basic mechanisms of influence on the energy provision of the muscular activity of succinic acid are analyzed, and the necessity to include other bioactive substances in the complement of pharmacological facilities on its basis is substantiated. At the level of cellular membranes for the sportsmen, the study of mechanisms of ergogenous action of the dietary supplement "YantarIn-Sport" has shown that it possesses a membranoprotective effect. In addition, a positive action of "YantarIn-Sport" on erythro- and leucopoiesis changes of blood's acid-base state, as well as on the frequency of appearance of sharp respiratory viral infections in sportsmen, is proved. All this is the preconditions for including the drugs on the basis of succinic acid in the charts of pharmacological provision of high-level sportsmen for stimulation of their physical capacity.*