



**ОПОВІДІ**  
НАЦІОНАЛЬНОЇ  
АКАДЕМІЇ НАУК  
УКРАЇНИ

5 • 2013

---

Науково-теоретичний журнал Президії Національної академії наук України



Заснований у 1939 р.

Виходить щомісяця

---

#### РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ ЖУРНАЛУ

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

© Національна академія наук України, 2013

## Зміст

---

### Математика

<i>Афанасьева Е. С.</i> Граничное поведение гомеоморфизмов в метрических пространствах . . . . .	7
<i>Вербинина К. В., Гефтер С. Л.</i> Формула Рисса–Данфорда для формальных степенных рядов класса Жевре . . . . .	14
<i>Ломако Т. В.</i> Критерий компактности для классов решений уравнений Бельтрами . . . . .	20
<i>Рязанов В. И., Севостьянов Е. А.</i> О некоторых вопросах сходимости и компактности пространственных гомеоморфизмов . . . . .	24
<i>Сердюк А. С., Боденчук В. В.</i> Оцінки колмогоровських поперечників класів інтегралів Пуассона . . . . .	31

### Інформатика та кібернетика

<i>Заяць В. М.</i> Клас нових функцій для побудови дискретних моделей коливних систем з широким спектром динамічних режимів . . . . .	37
<i>Стоян Ю. Г., Яськов Г. Н.</i> Переход от одного локального минимума к другому в задаче упаковки неравных кругов в полосе минимальной длины . . . . .	44
<i>Шевченко А. И., Миненко А. С.</i> Математическое моделирование одного класса сложных систем с применением нечеткой логики . . . . .	51

### Механіка

<i>Бреславский И. Д., Аврамов К. В.</i> Нерезонансное взаимодействие двух мод колебаний прямоугольных пластин при их геометрически нелинейном деформировании . . . . .	55
<i>Каминский А. А., Дудик М. В., Кипнис Л. А.</i> Влияние трения между берегами межфазной трещины на угол ее начального поворота при сдвиге . . . . .	60
<i>Кистович А. В., Никишов В. И., Чашечкин Ю. Д.</i> Интегральные модели нелинейных поверхностных волн в идеальной жидкости . . . . .	66

### Фізика

<i>Гаврюшенко Д. А.</i> Хімічний потенціал неоднорідної бінарної системи . . . . .	73
<i>Стыров В. В., Сымченко С. В.</i> Генерация хемо-ЭДС в наноразмерных структурах с $p$ – $n$ -переходами на основе SiC . . . . .	80

### Теплофізика

<i>Тарелин А. А.</i> Электрофизические аспекты в теории создания и эксплуатации паровых турбин . . . . .	87
--	----

## Енергетика

- Білецький В. С., Круть О. А., Сергеев П. В.* Водовугільна суспензія з позиції теорії агрегативної стійкості ліофобних дисперсних систем ..... 95

## Матеріалознавство

- Шевченко О. М.* Структурні основи створення хромової карбідосталі евтектичного типу з підвищеною зносостійкістю ..... 104

## Науки про Землю

- Бойченко С. Г.* Индикаторная связь долгопериодных колебаний бериллия-10 и приземной температуры в последнем тысячелетии ..... 111

- Верховцев В. Г., Седлерова О. В., Волкова О. В.* Аналіз відображення глибинної будови східної (в межах України) частини Азово-Чорноморського регіону в новітніх геоструктурах ..... 118

## Хімія

- Брей В. В., Левицкая С. И., Шистка Д. В.* Селективная конверсия смеси дигидроксиацетон — этанол в этиллактат на амфотерном  $ZrO_2-TiO_2$  катализаторе ..... 125

- Варваренко С. М., Фігурка Н. В., Самарик В. Я., Воронов А. С., Тарнавчик І. Т., Носова Н. Г., Дронь І. А., Тарас Р. С., Воронов С. А.* Синтез та поверхнево-активні властивості нових поліестерів — псевдополіамінокислот на основі природних двохосновних  $\alpha$ -амінокислот ..... 131

- Лавриненко О. М., Волобаєв І. І., Прокопенко В. А.* Утворення феригідриту біогенного та хімічного походження і взаємодія біокомпозитів на його основі з частинками золота . 139

- Огар М. О., Стецишин Ю. Б., Коструба А. М., Марінцова Н. Г., Журагівська Л. Р., Федорова С. В., Штапенко О. В., Новіков В. П.* Формування та властивості декстрано-вмісного покриття для контрольованої адсорбції альбуміну та вирощування клітин ..... 148

- Теребіленко К. В., Теребіленко А. В., Токменко І. І., Слободяник М. С.* Синтез  $Na_3Eu(PO_4)_2$  з молібдатних розчинів-розплавів ..... 155

- Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В.* Кристалічна структура шаруватих перовськітів  $La_5Ti_3V^{III}O_{15}$  ..... 160

## Біологія

- Максименко Л. А., Войчук С. И., Іваница Т. В.* Серологическое родство бактериоцинов типа фаговых хвостовых отростков (MCTV) и бактериофага ZF-40 *Pectobacterium carotovorum* ..... 167

- Міщенко Л. Т., Остапченко Л. І., Дуніч А. А., Данілова О. І.* Вплив умов космічного польоту на продуктивність рослин томатів та їх стійкість до вірусів ..... 173

## Біохімія

- Литвин Д. І., Ємець А. І., Блом Я. Б.* Розвиток аутофагії в клітинах тютюну BY-2 супроводжується ацетилюванням  $\alpha$ -тубуліну ..... 179

## Екологія

- Луцишин О. Г., Тесленко І. К., Белошапка Т. В., Ткаченко І. В.* Адаптація деревних рослин техногенно трансформованих урбоедафотопів (на прикладі м. Київ) ..... 186

## Contents

---

### Mathematics

- Afanas'eva O. S.* Boundary behavior of homeomorphisms in metric spaces ..... 7
- Verbinina K. V., Gefter S. L.* The Riesz–Dunford formula for the Gevrey formal power series 14
- Lomako T. V.* The criterion of compactness for classes of solutions to the Beltrami equations 20
- Ryazanov V. I., Sevost'yanov E. A.* About some problems of convergence and compactness of space homeomorphisms ..... 24
- Serdyuk A. S., Bodenchuk V. V.* Estimates for Kolmogorov widths of classes of Poisson integrals ..... 31

### Information Science and Cybernetics

- Zayats V. M.* Class of new functions to build discrete models of oscillating systems with a wide range of dynamic regimes ..... 37
- Stoyan Yu. G., Yaskov G. N.* Transition from one local minimum to another one in the problem of packing of non-equal circles into a strip of minimal length ..... 44
- Shevchenko A. I., Minenko A. S.* Mathematical modeling of a class of complex systems with using a fuzzy logic ..... 51

### Mechanics

- Breslavsky I. D., Avramov K. V.* Nonresonant interaction of two modes of vibrations of plates under a geometrically nonlinear deformation ..... 55
- Kaminsky A. A., Dudyk M. V., Kipnis L. A.* Influence of friction between interfacial crack lips on the angle of its initial kinking under shear ..... 60
- Kistovich A. V., Nikishov V. I., Chashechkin Y. D.* The integral models of nonlinear surface waves in ideal fluid ..... 66

### Physics

- Gavryushenko D. A.* Chemical potential of a non-uniform binary system ..... 73
- Styrov V. V., Simchenko S. V.* Generation of chemo-emf in nanosized structures with  $p-n$  junctions based on SiC ..... 80

## Heat physics

- Tarelin A. A.* Electrophysical aspects in the theory of design and operation of steam turbines ..... 87

## Energetics

- Bilecky V. S., Krut' O. A., Sergeev P. V.* Coal water slurry considered from the standpoint of the theory of aggregative stability of lyophobic disperse systems ..... 95

## Materials science

- Shevchenko O. M.* Structural bases of the creation of chromium carbide steel of the eutectic type with increased wear-resistance ..... 104

## Geosciences

- Boychenko S. G.* Indicator connection of long-time fluctuations of beryllium-10 and the ground temperature in the last millennium ..... 111

- Verkhovtsev V. G., Sedlerova O. V., Volkova O. V.* Analysis of the manifestation of the abyssal structure of the eastern Azov–Black Sea region in the recent geostructures (within the margins of Ukraine) ..... 118

## Chemistry

- Brei V. V., Levytska S. I., Shistka D. V.* Selective conversion of dihydroxyacetone-ethanol mixture to ethyl lactate over amphoteric  $ZrO_2$ – $TiO_2$  catalyst ..... 125

- Varvarenko S. M., Fihurka N. V., Samaryk V. Ja., Voronov A. S., Tarnavchuk I. T., Nosova N. G., Dron I. A., Taras R. S., Voronov S. A.* Synthesis and surface active properties of novel polyesters – pseudo-poly(amino acid)s on naturally occurring dicarboxylic  $\alpha$ -amino acids ..... 131

- Lavrynenko O. M., Volobaev I. I., Prokopenko V. A.* The formation of ferrihydrite of the biogenic and chemical origins and the interaction of biocomposites on its basis with gold particles ..... 139

- Ohar M. O., Stetsyshyn Yu. B., Kostruba A. M., Marintsova N. G., Zhurakhivska L. R., Fyodorova S. V., Shtapenko O. V., Novikov V. P.* The formation and properties of a dextran-containing coating for controlled adsorption of albumin and the growth of cells ..... 148

- Terebilenko K. V., Terebilenko A. V., Tokmenko I. I., Slobodyanik M. S.* Synthesis of  $Na_3Eu(PO_4)_2$  from molybdate high-temperature solutions ..... 155

- Titov Y. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya., Slobodyanik M. S., Polybinskii V. V.* Crystal structure of layered perovskites  $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$  ..... 160

## Biology

- Maksymenko L. A., Voychuk S. I., Ivanytsia T. V.* Serological relationship between bacteriocins such as phage tail-like particles (MCTV) and bacteriophage ZF-40 of *Pectobacterium carotovorum* ..... 167

*Mishchenko L. T., Ostapchenko L. I., Dunich A. A., Danilova O. I.* Effect of space flight conditions on the productivity of tomato plants and their resistance to viruses ..... 173

### **Biochemistry**

*Lytvyn D. I., Yemets A. I., Blume Ya. B.* Development of autophagy in BY-2 (*Nicotiana tabacum*) cells is accompanied by acetylation of  $\alpha$ -tubulin ..... 179

### **Ecology**

*Lutsyshyn O. H., Teslenko I. K., Byeloshapka T. V., Tkachenko I. V.* Adaptation of trees in technologically transformed urbanhabitats (by the example of Kyiv) ..... 186

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 13.05.2013. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 20,16. Обл.-вид. арк. 16.  
Тираж 252 прим. Зам. 3576. Ціна 28 грн.

---

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



УДК 517.5

Е. С. Афанасьева

## Граничное поведение гомеоморфизмов в метрических пространствах

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

*Исследована проблема продолжения на границу так называемых кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов относительно  $p$ -модулей между областями в метрических пространствах с мерами. Сформулированы условия на функцию  $Q$  и границы областей, при которых всякий кольцевой  $Q$ -гомеоморфизм допускает непрерывное или гомеоморфное продолжение на границу. Полученные результаты ведут, в частности, к важным приложениям к фракталам в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ .*

В последнее время активно развивается теория так называемых  $Q$ -гомеоморфизмов. В работе [1] для квазиконформных отображений было получено модульное неравенство, которое впоследствии и легло в основу определения  $Q$ -гомеоморфизмов, введенных проф. Олли Мартио (Финляндия). В последние годы на плоскости и в пространстве также активно изучается более широкий класс кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов (см., например, [2]). Данное понятие было мотивировано кольцевым определением квазиконформности по Герингу в [3] и представляет собой обобщение и локализацию этого определения, которое впервые было введено и использовано для изучения вырожденных уравнений Бельтрами на плоскости в работе [4]. Теория граничного поведения всегда была наиболее трудной и интересной частью теории отображений (см., например, [2, 5] и приведенную там библиографию). В данной работе эта теория развивается для кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов относительно  $p$ -модуля в метрических пространствах.

Далее  $H^k$ ,  $k \in [0, \infty)$ , обозначает  $k$ -мерную меру Хаусдорфа множества  $A$  в метрическом пространстве  $(X, d)$ . Точнее  $H^k(A) := \sup_{\varepsilon > 0} H_\varepsilon^k(A)$ ,  $H_\varepsilon^k(A) := \inf \sum_{i=1}^{\infty} (\text{diam } A_i)^k$ , где инфимум берется по всем покрытиям  $A$  множествами  $A_i$  с  $\text{diam } A_i < \varepsilon$  (см., например, [6]). Напомним, что  $\text{diam } A_i = \sup_{x, y \in A_i} d(x, y)$ . Как известно, если для некоторого множества  $A$  и  $k_1 \geq 0$  выполнено условие  $H^{k_1}(A) < \infty$ , то  $H^{k_2}(A) = 0$  для произвольного числа  $k_2 > k_1$  (см.,

например, [6, гл. 7, разд. 1]). В связи с этим вводится величина  $\dim_H A := \sup_{H^k(A) > 0} k$ , которая называется *хаусдорфовой размерностью* множества  $A$ . Напомним, что топологическое пространство *связно*, если его нельзя разбить на два непустых открытых множества. Компактные связные пространства называются *континуумами*. В дальнейшем будем говорить, что континуум  $\gamma$  *k-спрямляем*, если его мера хаусдорфа  $H^k$  конечна. Под *обобщенной областью* в  $X$  будем понимать открытое связное множество. Обобщенная область  $D$  называется *локально связной в точке*  $x_0 \in \partial D$ , если для любой окрестности  $U$  точки  $x_0$  найдется окрестность  $V \subseteq U$  точки  $x_0$  такая, что  $V \cap D$  связно (ср. [7, с. 232]).

Фугледе рассматривал системы мер в абстрактном множестве  $\mathcal{X}$  с фиксированной основной мерой (см., например, [8]). Нами будут рассмотрены системы борелевских мер, ассоциированных с континуумами в метрических пространствах  $(X, d)$ . Именно, мера  $m_\gamma$ , ассоциированная с континуумом  $\gamma$  в  $(X, d)$ , определяется для каждого борелевского множества  $B$  в  $(X, d)$  как хаусдорфова мера  $H^k$  пересечения  $B \cap \gamma$  при фиксированном  $k > 0$ . Если  $\Gamma$  — семейство континуумов в  $(X, d)$ , то через  $E_\Gamma$  будем обозначать систему мер  $m_\gamma$ , ассоциированных с  $\gamma \in \Gamma$ .

Пусть теперь  $(X, d, \mu)$  — метрическое пространство с борелевой мерой  $\mu$ . Неотрицательную  $\mu$ -измеримую функцию  $\rho: X \rightarrow [0, \infty]$  назовем *допустимой* для  $E_\Gamma$ , пишем  $\rho \in \text{adm } E_\Gamma$ , если  $\int_X \rho dm_\gamma \geq 1, \forall \gamma \in \Gamma$ .  $p$ -модуль,  $0 < p < \infty$ , семейства  $\Gamma$  континуумов  $\gamma$  в  $(X, d, \mu)$  определим следующим образом:

$$M_p(\Gamma) = \inf_{\rho \in \text{adm } E_\Gamma} \int_X \rho^p(x) d\mu(x). \quad (1)$$

Здесь мы доопределяем  $M_p(\Gamma) = +\infty$ , если  $E_\Gamma = \emptyset$ .

В дальнейшем для любых множеств  $A, B$  и  $C$  в  $X$  через  $\Gamma(A, B; C)$  обозначается семейство всех континуумов  $\gamma$  в  $(X, d)$ , соединяющих  $A$  и  $B$  в  $C$ , т. е. таких, что  $\gamma \cap A \neq \emptyset, \gamma \cap B \neq \emptyset$  и  $\gamma \setminus \{A \cup B\} \subseteq C$ . Полагаем также  $B(x_0, r) = \{x \in X: d(x, x_0) < r\}$ .

Пусть  $D$  и  $D'$  — обобщенные области в пространствах  $(X, d, \mu)$  и  $(X', d', \mu')$  соответственно,  $Q: X \rightarrow (0, \infty)$  —  $\mu$ -измеримая функция и  $p \in (0, \infty)$ . Говорят, что гомеоморфизм  $f: D \rightarrow D'$  является *кольцевым  $Q$ -гомеоморфизмом в точке*  $x_0 \in \bar{D}$  относительно  $p$ -модуля, если неравенство

$$M_p(\Gamma(f(C_0), f(C_1); D')) \leq \int_{A \cap D} Q(x) \cdot \eta^p(d(x, x_0)) d\mu(x) \quad (2)$$

выполняется для любого кольца  $A = A(x_0, r_1, r_2) := \{x \in X: r_1 < d(x, x_0) < r_2\}, x_0 \in X, 0 < r_1 < r_2 < \infty$ , любых двух континуумов  $C_0 \subset B(x_0, r_1) \cap D$  и  $C_1 \subset D \setminus B(x_0, r_2)$  и любой борелевой функции  $\eta: (r_1, r_2) \rightarrow [0, \infty]$  такой, что  $\int_{r_1}^{r_2} \eta(r) dr \geq 1$ . Наконец, говорим, что гомеоморфизм  $f: D \rightarrow D'$  есть *кольцевой  $Q$ -гомеоморфизм*, если  $f$  является кольцевым  $Q$ -гомеоморфизмом в каждой точке  $x_0 \in \bar{D}$ .

Напомним также, что пространство  $(X, d, \mu)$  называется  $\alpha$ -регулярным по Альфорсу, если существует постоянная  $C \geq 1$  такая, что  $C^{-1}r^\alpha \leq \mu(B_r) \leq Cr^\alpha$  для всех шаров  $B_r$  в  $X$  радиуса  $r < \text{diam } X$ . Как известно,  $\alpha$ -регулярные пространства имеют хаусдорфову размерность  $\alpha$  (см., например, [9, с. 61]). Пространство  $(X, d, \mu)$  называется *регулярным по*



Альфорсу, если оно  $\alpha$ -регулярно по Альфорсу для некоторого  $\alpha \in (1, \infty)$ . Говорят также, что пространство  $(X, d, \mu)$   $\alpha$ -регулярно сверху в точке  $x_0 \in X$ , если существует постоянная  $C > 0$  такая, что  $\mu(B(x_0, r)) \leq Cr^\alpha$  для всех шаров  $B(x_0, r)$  с центром в точке  $x_0 \in X$  радиуса  $r < r_0$ . Будем также говорить, что пространство  $(X, d, \mu)$  *регулярно сверху*, если предыдущее условие выполнено в каждой точке  $x_0 \in X$  для некоторого  $\alpha \in (1, \infty)$ .

**1. Предварительные замечания.** Семейство континуумов  $\Gamma_1$  из произвольного топологического пространства  $T$  *минорировается* семейством континуумов  $\Gamma_2$  из  $T$ , пишут  $\Gamma_2 > \Gamma_1$ , если для каждого континуума  $\gamma_1 \in \Gamma_1$  существует континуум  $\gamma_2 \in \Gamma_2$  такой, что  $\gamma_2$  является подконтинуумом  $\gamma_1$ .

**Предложение 1.** Пусть  $\Omega$  — открытое множество в топологическом пространстве  $T$ . Тогда  $\Gamma(\Omega, \partial\Omega; \Omega) > \Gamma(\Omega, T \setminus \Omega; T)$ .

Из неравенства предложения 1 по [8, с. 178] получаем нижеследующее.

**Следствие 1.** Для любого открытого множества  $\Omega$  в  $T$   $M_p(\Gamma(\Omega, T \setminus \Omega; T)) < M_p(\Gamma(\Omega, \partial\Omega; \Omega))$ ,  $\forall p \in (0, \infty)$ .

**Предложение 2.** Пусть  $\gamma$  —  $k$ -спрямляемый континуум в  $(X, d, \mu)$ , соединяющий точки  $x_1 \in \overline{B(x_0, r_1)}$  и  $x_2 \in X \setminus B(x_0, r_2)$ , где  $0 < r_1 < r_2 < \infty$ , и пусть  $\eta: [0, \infty] \rightarrow [0, \infty]$  — борелева функция. Тогда  $\int_\gamma \eta(d(x, x_0)) d\mu_\gamma \geq \int_{r_1}^{r_2} \eta(r) dr$ .

Аналогично [10], говорим, что граница обобщенной области  $D$  *слабо плоская* в точке  $x_0 \in \partial D$  относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , если для любого числа  $P > 0$  и любой окрестности  $U$  точки  $x_0$  найдется ее окрестность  $V \subset U$  такая, что  $M_p(\Gamma(E, F; D)) \geq P$  для любых континуумов  $E$  и  $F$  в  $D$ , пересекающих  $\partial U$  и  $\partial V$ . Также говорим, что граница обобщенной области  $D$  *сильно достижима* в точке  $x_0 \in \partial D$  относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , если для любой окрестности  $U$  точки  $x_0$  найдется компакт  $E \subset D$ , окрестность  $V \subset U$  точки  $x_0$  и число  $\delta > 0$  такие, что  $M_p(\Gamma(E, F; D)) \geq \delta$  для любого континуума  $F$  в  $D$ , пересекающего  $\partial U$  и  $\partial V$ . Наконец, границу обобщенной области  $D$  называем *сильно достижимой* относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , и *слабо плоской* относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , если соответствующие свойства имеют место в каждой точке ее границы.

**Предложение 3.** Если граница обобщенной области  $D$  слабо плоская в точке  $x_0 \in \partial D$  относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , то  $\partial D$  сильно достижима в точке  $x_0$  относительно  $p$ -модуля.

**Лемма 1.** Пусть  $D$  — обобщенная область в  $(X, d, \mu)$ . Если  $\partial D$  слабо плоская в точке  $x_0 \in \partial D$  относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , то  $D$  локально связна в  $x_0$ .

**Следствие 2.** Области со слабо плоскими границами относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , локально связны во всех точках границы.

**2. Функции конечного среднего колебания.** Следуя [10], говорим, что функция  $\varphi: X \rightarrow \mathbb{R}$  имеет *конечное среднее колебание* в точке  $x_0 \in X$ , сокр.  $\varphi \in FMO(x_0)$ , если

$$\overline{\lim}_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{B(x_0, \varepsilon)} |\varphi(x) - \tilde{\varphi}_\varepsilon| d\mu(x) < \infty, \quad (3)$$

где  $\tilde{\varphi}_\varepsilon = \int_{B(x_0, \varepsilon)} \varphi(x) d\mu(x) = \frac{1}{\mu(B(x_0, \varepsilon))} \int_{B(x_0, \varepsilon)} \varphi(x) d\mu(x)$  — среднее значение функции  $\varphi(x)$  по шару  $B(x_0, \varepsilon) = \{x \in X: d(x, x_0) < \varepsilon\}$  относительно меры  $\mu$ . Здесь условие (3) включает предположение, что  $\varphi$  интегрируема относительно меры  $\mu$  по некоторому шару  $B(x_0, \varepsilon)$ ,  $\varepsilon > 0$ .

**Предложение 4.** Если для некоторого набора чисел  $\varphi_\varepsilon \in \mathbb{R}$ ,  $\varepsilon \in (0, \varepsilon_0]$ ,

$$\overline{\lim}_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\mu(B(x_0, \varepsilon))} \int_{B(x_0, \varepsilon)} |\varphi(x) - \varphi_\varepsilon| d\mu(x) < \infty, \quad (4)$$

то  $\varphi \in FMO(x_0)$ .

**Следствие 3.** В частности, если

$$\overline{\lim}_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\mu(B(x_0, \varepsilon))} \int_{B(x_0, \varepsilon)} |\varphi(x)| d\mu(x) < \infty,$$

то  $\varphi \in FMO(x_0)$ .

Варианты следующей леммы из [10] были сначала доказаны для  $BMO$  функций и внутренних точек области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$  при  $n = 2$  и  $n \geq 3$  соответственно, а затем для граничных точек  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ , с условием удвоения меры и  $FMO$  функций (см. историю вопроса более подробно в [2, гл. 13]).

**Лемма 2.** Пусть пространство  $(X, d, \mu)$   $p$ -регулярно сверху с  $p \geq 2$  в точке  $x_0$  и

$$\mu(B(x_0, 2r)) \leq \gamma \log^{p-2} \frac{1}{r} \mu(B(x_0, r)) \quad \forall r \in (0, r_0). \quad (5)$$

Тогда для любой неотрицательной функции  $\varphi: X \rightarrow \mathbb{R}$  класса  $FMO(x_0)$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$  и некотором  $\varepsilon_0 \in (0, \delta_0)$  выполнено

$$\int_{A(x_0, \varepsilon, \varepsilon_0)} \frac{\varphi(x) d\mu(x)}{\left(d(x, x_0) \log \frac{1}{d(x, x_0)}\right)^p} = O\left(\log \log \frac{1}{\varepsilon}\right),$$

где  $\delta_0 = \min(e^{-e}, d_0)$ ,  $d_0 := \sup_{x \in D} d(x, x_0)$ ,  $A(x_0, \varepsilon, \varepsilon_0) = \{x \in X: \varepsilon < d(x, x_0) < \varepsilon_0\}$ .

*Замечание 1.* Отметим, что условие (5) слабее условия удвоения меры  $\mu$ :

$$\mu(B(x_0, 2r)) \leq \gamma \mu(B(x_0, r)) \quad \forall r \in (0, r_0), \quad (6)$$

которое использовалось ранее в контексте  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ , в работе [11] (см. также [2, секция 6.2]). Заметим также, что условие (6) автоматически выполняется, если  $X$  регулярно по Альфорсу.

**3. Продолжение на границу обратных отображений.** Здесь  $C(x_0, f)$  обозначает предельное множество отображения  $f$  в точке  $x_0$ , т.е.  $C(x_0, f) := \{x' \in X': x' = \lim_{n \rightarrow \infty} f(x_n), x_n \rightarrow x_0, x_n \in D\}$ .

**Лемма 3.** Пусть  $f: D \rightarrow D'$  — кольцевой  $Q$ -гомеоморфизм относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , с  $Q \in L_\mu^1(D)$ . Если обобщенная область  $D$  локально связна в точках  $x_1$  и  $x_2 \in \partial D$ ,  $x_1 \neq x_2$ , а  $D'$  имеет слабо плоскую границу относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , то  $C(x_1, f) \cap C(x_2, f) = \emptyset$ .

По лемме 3 получаем, в частности, следующее заключение.

**Теорема 1.** Пусть обобщенная область  $D$  локально связна во всех своих граничных точках и  $\overline{D}$  — компакт, обобщенная область  $D'$  имеет слабо плоскую границу относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , а  $f: D \rightarrow D'$  — кольцевой  $Q$ -гомеоморфизм относительно

$p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , с  $Q \in L^1_\mu(D)$ . Тогда обратное отображение  $g = f^{-1}: D' \rightarrow D$  допускает непрерывное продолжение  $\bar{g}: \bar{D}' \rightarrow \bar{D}$ .

*Замечание 2.* Известно (см. пример предложения 6.3 в [2]), что никакая сколь угодно высокая степень интегрируемости  $Q$  в  $D$  не гарантирует продолжения прямых отображений на границу.

#### 4. Продолжение на границу прямых отображений.

**Лемма 4.** Пусть обобщенная область  $D$  локально связна в точке  $x_0 \in \partial D$ ,  $\bar{D}'$  — компакт, а  $f: D \rightarrow D'$  — кольцевой  $Q$ -гомеоморфизм в  $x_0$  относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , такой, что  $\partial D'$  сильно достижима относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , хотя бы в одной точке предельного множества  $C(x_0, f)$ ,  $Q: X \rightarrow (0, \infty)$  —  $\mu$ -измеримая функция, удовлетворяющая условию

$$\int_{\varepsilon < d(x, x_0) < \varepsilon_0} Q(x) \psi_{x_0, \varepsilon}^p(d(x, x_0)) d\mu(x) = o(I_{x_0, \varepsilon_0}^p(\varepsilon)) \quad (7)$$

при  $\varepsilon \rightarrow 0$  для некоторого  $\varepsilon_0 \in (0, d(x_0))$ , где  $d(x_0) := \sup_{x \in D} d(x, x_0)$  и  $\psi_{x_0, \varepsilon}(t)$  — семейство неотрицательных измеримых (по Лебегу) функций на  $(0, \infty)$  таких, что

$$0 < I_{x_0, \varepsilon_0}(\varepsilon) := \int_{\varepsilon}^{\varepsilon_0} \psi_{x_0, \varepsilon}(t) dt < \infty \quad \forall \varepsilon \in (0, \varepsilon_0), \quad \varepsilon_0 \in (0, d(x_0)). \quad (8)$$

Тогда  $f$  продолжим в точку  $x_0$  по непрерывности в  $(X', d')$ .

**Следствие 4.** В частности, если

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\varepsilon < d(x, x_0) < \varepsilon_0} Q(x) \psi^p(d(x, x_0)) d\mu(x) < \infty, \quad (9)$$

где  $\psi(t)$  — неотрицательная измеримая функция на  $(0, \infty)$  такая, что  $I(\varepsilon, \varepsilon_0) := \int_{\varepsilon}^{\varepsilon_0} \psi(t) dt < \infty$ ,  $\forall \varepsilon \in (0, \varepsilon_0)$ , и  $I(\varepsilon, \varepsilon_0) \rightarrow \infty$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$ , то кольцевой  $Q$ -гомеоморфизм  $f: D \rightarrow D'$  продолжим в точку  $x_0$  по непрерывности в  $(X', d')$ .

*Замечание 3.* Другими словами, достаточно, чтобы сингулярный интеграл в (9) сходилась в точке  $x_0$  хотя бы для одного ядра  $\psi$  с неинтегрируемой особенностью в нуле. Более того, как показывает лемма 4, достаточно, чтобы указанный интеграл даже расходился, но с контролируемой скоростью:  $\int_{\varepsilon < d(x, x_0) < \varepsilon_0} Q(x) \psi^p(d(x, x_0)) d\mu(x) = o(I^p(\varepsilon, \varepsilon_0))$ .

Выбирая в лемме 4  $\psi(t) \equiv 1/t$ , приходим к следующей теореме.

**Теорема 2.** Пусть  $D$  локально связна в точке  $x_0 \in \partial D$ ,  $\partial D'$  сильно достижима относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , и  $\bar{D}'$  компактно. Если измеримая функция  $Q: X \rightarrow (0, \infty)$  удовлетворяет условию

$$\int_{\varepsilon < d(x, x_0) < \varepsilon_0} \frac{Q(x) d\mu(x)}{d(x, x_0)^p} = o\left(\left[\log \frac{1}{\varepsilon}\right]^p\right) \quad (10)$$

при  $\varepsilon \rightarrow 0$  для некоторого  $\varepsilon_0 < d(x_0) := \sup_{x \in D} d(x, x_0)$ , то любой кольцевой  $Q$ -гомеоморфизм относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ ,  $f: D \rightarrow D'$  продолжим в точку  $x_0$  по непрерывности в  $(X', d')$ .

**Следствие 5.** В частности, заключение теоремы остается в силе, если сингулярный интеграл в (10) сходится в окрестности точки  $x_0$ .

Комбинируя леммы 2 и 4, выбирая  $\psi_\varepsilon(t) \equiv t \log(1/t)$ ,  $t \in (0, \delta_0)$ , приходим к следующему результату.

**Теорема 3.** Пусть  $X$   $p$ -регулярно сверху в точке  $x_0 \in \partial D$ ,  $p \geq 2$ , где  $D$  локально связна и удовлетворяет условию (5), а  $\partial D'$  сильно достижима относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , и  $\overline{D'}$  компактно. Если  $Q \in FMO(x_0)$ , то любой кольцевой  $Q$ -гомеоморфизм относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ ,  $f: D \rightarrow D'$  продолжим в точку  $x_0$  по непрерывности в  $(X', d')$ .

Комбинируя теорему 3 и следствие 3, получаем следующее заключение.

**Следствие 6.** В частности, если

$$\overline{\lim}_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\mu(B(x_0, \varepsilon))} \int_{B(x_0, \varepsilon)} Q(x) d\mu(x) < \infty, \quad (11)$$

то любой кольцевой  $Q$ -гомеоморфизм относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ ,  $f: D \rightarrow D'$  продолжим в точку  $x_0$  по непрерывности в  $(X', d')$ .

**5. Гомеоморфное продолжение на границу.** Комбинируя результаты предыдущих двух пунктов, получаем следующие теоремы.

**Теорема 4.** Пусть  $D$  и  $D'$  имеют слабо плоские границы относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ ,  $\overline{D}$  и  $\overline{D'}$  компактны и пусть  $Q: X \rightarrow (0, \infty)$  – функция класса  $L^1_\mu(D)$ , для которой выполнено условие (10)  $p \in (0, \infty)$ , в каждой точке  $x_0 \in \partial D$  для некоторого  $\varepsilon_0 = \varepsilon(x_0) < d(x_0) := \sup_{x \in D} d(x, x_0)$ . Тогда любой кольцевой  $Q$ -гомеоморфизм относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ ,  $f: D \rightarrow D'$  допускает продолжение до гомеоморфизма  $\overline{f}: \overline{D} \rightarrow \overline{D'}$ .

**Следствие 7.** В частности, заключение теоремы имеет место, если сингулярный интеграл в (10) сходится в окрестности каждой точки  $x_0 \in \partial D$ .

**Теорема 5.** Пусть  $D$  – область в  $p$ -регулярном сверху пространстве  $(X, d, \mu)$ ,  $p \geq 2$ , которая локально связна на границе и удовлетворяет условию (5) во всех граничных точках,  $D'$  – область со слабо плоской границей относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ , в пространстве  $(X', d', \mu')$ , а  $\overline{D}$  и  $\overline{D'}$  компактны. Если функция  $Q: X \rightarrow (0, \infty)$  имеет конечное среднее колебание во всех граничных точках области  $D$ , то любой кольцевой  $Q$ -гомеоморфизм относительно  $p$ -модуля,  $p \in (0, \infty)$ ,  $f: D \rightarrow D'$  продолжим до гомеоморфизма  $\overline{f}: \overline{D} \rightarrow \overline{D'}$ .

**Следствие 8.** В частности, заключение теоремы имеет место, если (11) имеет место  $\forall x_0 \in \partial D$ .

1. Bishop C. J., Gutlyanskii V. Ya., Martio O., Vuorinen M. On conformal dilatation in space // Int. J. Math. Math. Sci. – 2003. – **22**. – P. 1397–1420.
2. Martio O., Ryazanov V., Srebro U., Yakubov E. Moduli in modern mapping theory. – New York: Springer, 2009. – 367 p.
3. Gehring F. W. Rings and quasiconformal mappings in space // Trans. Amer. Math. Soc. – 1962. – **103**. – P. 353–393.
4. Ryazanov V., Srebro U., Yakubov E. On ring solutions of Beltrami equation // J. Anal. Math. – 2005. – **96**. – P. 117–150.
5. Gutlyanskii V., Ryazanov V., Srebro U., Yakubov E. The Beltrami equation: A geometric approach, developments in mathematics. Vol. 26. – New York: Springer, 2012. – 301 p.
6. Гуревич В., Волман Г. Теория размерности. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1948. – 232 с.

7. Куратовский К. Топология. Т. 2. – Москва: Мир, 1969. – 624 с.
8. Fuglede B. Extremal length and functional completion // Acta Math. – 1957. – 98. – P. 171–219.
9. Heinonen J. Lectures on analysis on metric spaces. – New York: Springer, 2001. – 151 p.
10. Рязанов В. И., Салимов Р. Р. Слабо плоские границы и пространства в теории отображений // Укр. мат. вест. – 2007. – 4, № 2. – P. 199–234.
11. Игнатъев А. А., Рязанов В. И. Конечное среднее колебание в теории отображений // Там же. – 2005. – 2, № 3. – P. 395–417.

*Институт прикладной математики  
и механики НАН Украины, Донецк*

*Поступило в редакцию 06.11.2012*

**О. С. Афанасьєва**

### **Гранична поведінка гомеоморфізмів у метричних просторах**

*Досліджено проблему продовження на межу так званих кільцевих  $Q$ -гомеоморфізмів відносно  $p$ -модулів між областями у метричних просторах із мірами. Сформульовано умови на функцію  $Q$  та межі областей, при яких усякий кільцевий  $Q$ -гомеоморфізм допускає неперервне або гомеоморфне продовження на межу. Отримані результати ведуть, зокрема, до важливих застосувань до фракталів у  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ .*

**O. S. Afanas'eva**

### **Boundary behavior of homeomorphisms in metric spaces**

*The problem of extension to the boundary of the so-called ring  $Q$ -homeomorphisms with respect to  $p$ -moduli between domains in metric spaces with measures is investigated. Conditions on the function  $Q$  and boundaries of domains, under which every ring  $Q$ -homeomorphism admits a continuous or homeomorphic extension to the boundary, are formulated. The obtained results lead, in particular, to important applications to fractals in  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ .*

К. В. Вербина, С. Л. Гефтер

**Формула Рисса–Данфорда для формальных степенных рядов класса Жевре***(Представлено академиком НАН Украины Е. Я. Хрусловым)*

*Классическое функциональное исчисление Рисса–Данфорда переносится на случай формальных степенных рядов со специальным свойством  $a$ -голоморфности. В качестве следствий построено исчисление используется для решения некоторых операторных уравнений. Кроме того, приведена явная формула для резольвенты сверточного интегрального уравнения Вольтерра, ядро которого является степенным рядом с конечным радиусом сходимости.*

Пусть  $B$  — банахова алгебра с единицей и  $a \in B$ . Если спектр  $\sigma(a)$  элемента  $a$  лежит в области  $G$  и функция  $f$  голоморфна в этой области, то формула Рисса–Данфорда позволяет следующим образом определить элемент  $f(a)$ :

$$f(a) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma} f(\zeta)(\zeta - a)^{-1} d\zeta, \quad (1)$$

где контур  $\Gamma$  охватывает  $\sigma(a)$  [1]. Существует множество расширений голоморфного функционального исчисления на другие классы функций (см., например, [2]).

В начале 1970-х гг. С. Грабинер построил некоторое функциональное исчисление формальных степенных рядов для квазинильпотентных операторов и успешно использовал его для решения сверточных интегральных уравнений [3, 4]. Однако отметим, что в построенном исчислении не было ни теоремы об отображении спектра, ни аналога формулы Рисса–Данфорда.

В нашей работе классическое исчисление Рисса–Данфорда и функциональное исчисление Грабинера перенесены на случай, когда  $f$  является формальным степенным рядом со специальным свойством  $a$ -голоморфности (см. определение 1). Основными результатами работы являются теорема 2 об  $a$ -голоморфном функциональном исчислении и формула Рисса–Данфорда для формальных степенных рядов. Последняя требует дополнительных ограничений на рост коэффициентов ряда  $f(\zeta)$ , а именно  $f$  должен принадлежать классу Жевре (см. теорему 3). Отметим, что в последнее время степенные ряды Жевре находят многочисленные применения в дифференциальных уравнениях (см., например, [5–7]).

Поскольку мы имеем дело с формальными степенными рядами, контурный интеграл в формуле Рисса–Данфорда не имеет буквального смысла. Вместо него естественно использовать определение интеграла в пространстве формальных рядов Лорана (определение 3). Такой интеграл ранее применялся в многочисленных работах по комбинаторике, вершинным операторным алгебрам и конформной теории поля. Отметим, что ограничения на  $f$  и  $a$  в формуле Рисса–Данфорда являются существенными (см. замечание 2 и пример 2). Далее в работе получена явная формула для резольвенты сверточного интегрального уравнения Вольтерра в случае, когда ядро уравнения является степенным рядом с конечным радиусом сходимости (см. следствие 3).

**1. Предварительные сведения.** Пусть  $B$  — банахова алгебра с единицей,  $a \in B$  и  $f(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \zeta^n$  — формальный степенной ряд над  $\mathbb{C}$ . Положим  $f(za) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n a^n z^n$ ,  $z \in \mathbb{C}$ . Тогда  $f(za)$  является степенным рядом над  $B$ . Обозначим через  $R_a(f)$  радиус сходимости  $f(za)$ .

**Определение 1.** Будем говорить, что ряд  $f(z)$  является  $a$ -голоморфным, если  $R_a(f) > 0$ .

Пусть степенной ряд  $f$  имеет положительный радиус сходимости  $R(f)$ . Такой ряд является  $a$ -голоморфным для всех  $a \in B$ . Обозначим через  $\rho(a)$  спектральный радиус элемента  $a$ . Если  $|z|\rho(a) < R(f)$ , то  $f(za)$  приобретает обычный смысл:  $f(za)$  — результат применения голоморфной функции  $f$  к элементу  $za$ .

В случае, когда элемент  $a$  не является квазинильпотентным, понятие  $a$ -голоморфного степенного ряда совпадает с обычным понятием голоморфного степенного ряда: если  $a$  имеет положительный спектральный радиус  $\rho(a)$ , степенной ряд  $f(\zeta)$  будет  $a$ -голоморфным тогда и только тогда, когда он имеет ненулевой радиус сходимости. Таким образом, если  $f(\zeta)$  имеет нулевой радиус сходимости и  $a$ -голоморфен, то элемент  $a$  квазинильпотентен.

Приведем пример квазинильпотентного элемента  $a$  и  $a$ -голоморфного степенного ряда с нулевым радиусом сходимости (см. также [4, с. 652; 7]).

**Пример 1.** Пусть  $E = C[0, 1]$ ,  $B = B(E)$  — алгебра всех ограниченных операторов в  $E$ ,  $a$  — оператор интегрирования:

$$(a\xi)(x) = \int_0^x \xi(y) dy, \quad \xi \in C[0, 1].$$

Хорошо известно, что

$$(a^n \xi)(x) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^x (x-y)^{n-1} \xi(y) dy, \quad \|a^n\| = \frac{1}{n!}, \quad n \geq 1, \quad (2)$$

и  $\sigma(a) = \{0\}$ . Рассмотрим формальный степенной ряд  $\varphi(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} n! \zeta^n$ . Тогда  $\varphi$  является  $a$ -голоморфным,  $R_a(\varphi) = 1$  и

$$(\varphi(za)\xi)(x) = \xi(x) + \int_0^x \frac{z\xi(y)}{(1-z(x-y))^2} dy, \quad |z| < 1.$$

**Определение 2.** Пусть  $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n \in \mathbb{C}[[z]]$ . Будем говорить, что  $f$  принадлежит классу Жевре  $\beta$  и имеет тип  $M$ , если  $|f_n| \leq CM_1^n (n!)^\beta$  для некоторых  $C, M_1 > 0$  и всех  $n \geq 0$ , а  $M$  является инфимумом всех  $M_1$ , которые удовлетворяют неравенству. Пространство таких формальных степенных рядов мы будем обозначать через  $\mathbb{C}[[z]]_{\beta, M}$ .

**Определение 3.** Пусть  $V$  — комплексное векторное пространство. Обозначим  $V[[\zeta, 1/\zeta]]$  пространство формальных рядов Лорана с коэффициентами из  $V$ . Для  $g(\zeta) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} b_n \zeta^n \in V[[\zeta, 1/\zeta]]$  положим  $\oint g(\zeta) d\zeta = 2\pi i b_{-1}$ .

**Определение 4.** Преобразованием Лапласа формального степенного ряда  $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n$  будем называть ряд Лорана  $F(s) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n! c_n}{s^{n+1}}$ .

Следующая теорема есть аналог классического результата, относящегося к исчислению Рисса–Данфорда для оператора интегрирования [8, с. 291–297].

**Теорема 1.** *Следующие условия эквивалентны:*

- i)  $f$  является  $a$ -голоморфным;
- ii)  $f \in \mathbb{C}[[z]]_{1,M}$ , причем  $M = \frac{1}{R_a(f)}$ .

Кроме того, в обоих случаях

$$(f(za)u)(x) = \int_0^x \varphi_z(x-y)u(y) dy, \quad u \in C[0,1],$$

где преобразование Лапласа функции  $\varphi_z(t)$  равно  $zf(1/(zt))$ .

**2. Основные результаты.** Обозначим пространство всех  $a$ -голоморфных степенных рядов через  $H(a)$ . Для  $r > 0$  положим  $H_r(a) = \left\{ f(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \zeta^n : \|f\|_r := \sum_{n=0}^{\infty} |c_n| \|a^n\| r^n < +\infty \right\}$ . Тогда  $(H_r(a), \|\cdot\|_r)$  — банаховы пространства и  $H(a) = \bigcup_{r>0} H_r(a)$ . На  $H(a)$  будем рассматривать топологию индуктивного предела банаховых пространств  $H_r(a)$ ,  $r > 0$ . Пусть  $B\langle z \rangle$  — алгебра всех сходящихся степенных рядов с коэффициентами из  $B$ , также наделенная естественной топологией индуктивного предела. Рассмотрим отображение  $T: H(a) \rightarrow B\langle z \rangle$ ,  $T(f) = f(za)$ .

**Теорема 2** (об  $a$ -голоморфном функциональном исчислении).

i) Если  $\rho(a) = 0$ , ряд  $f$  является  $a$ -голоморфным и  $|z| < R_a(f)$ , то  $\sigma(f(za)) = \{f(0)\}$ , т. е.  $\sigma(f(za)) = f(\sigma(za))$ .

ii)  $H(a)$  — подалгебра  $\mathbb{C}[[\zeta]]$  и отображение  $T$  является единственным непрерывным гомоморфизмом из  $H(a)$  в  $B\langle z \rangle$ , для которого  $T(p) = p(za)$ , когда  $p \in \mathbb{C}[[z]]$ .

iii) Предположим, что  $\rho(a) = 0$ ,  $f \in H(a)$  и  $f(0) = 0$ . Если функция  $g$  голоморфна в окрестности нуля, то  $g \circ f \in H(a)$  и  $T(g \circ f)(z) = g(f(za))$ ,  $|z| < R_a(f)$ .

*Замечание 1.* Вариант утверждения 2 (iii) был доказан С. Грабинером в [4, теорема 2.33].

Теперь приведем аналог формулы Рисса–Данфорда, с помощью которого отображение  $T$  можно записать в виде интегрального оператора.

Рассмотрим сначала чисто алгебраическую ситуацию. Пусть сейчас  $B$  — комплексная алгебра с единицей,  $a \in B$ ,  $f \in \mathbb{C}[[\zeta]]$  и  $f(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \zeta^n$ . Введем ядро Коши  $(\zeta - az)^{-1}$ , которое будем рассматривать как элемент пространства  $B[[z]][[\zeta, 1/\zeta]]$ :

$$(\zeta - az)^{-1} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n a^n}{\zeta^{n+1}}. \quad (3)$$

Теперь определим умножение элемента из  $\mathbb{C}[[\zeta]]$  на  $(\zeta - az)^{-1}$ :

$$f(\zeta)(\zeta - az)^{-1} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n=-\infty}^{-1} \left( \sum_{k=0}^{\infty} c_k a^{-n+k} z^{-n+k} \right) \zeta^{n-1} + \sum_{n=0}^{\infty} \left( \sum_{k=0}^{\infty} c_{n+k} a^k z^k \right) \zeta^{n-1}. \quad (4)$$

Таким образом,  $f(\zeta)(\zeta - az)^{-1} \in B[[z]][[\zeta, 1/\zeta]]$ .

*Замечание 2.* Если  $B$  является банаховой алгеброй, то произведение  $f(\zeta)(\zeta - az)^{-1}$  не обязательно лежит в пространстве  $B\langle z \rangle[[\zeta, 1/\zeta]]$  (см. пример 2).



**Теорема 3.** Пусть  $B$  – банахова алгебра,  $a \in B$ , и  $f(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \zeta^n \in \mathbb{C}[[\zeta]]$ . Предположим, что  $f \in \mathbb{C}[[z]]_{\beta, M}$ ,  $M_1 > M$  и  $a$  удовлетворяет условию

$$\exists M_2 > 0 \quad \exists n_0 \quad \forall n > n_0: \quad \|a^n\| \leq \frac{M_2^n}{(n!)^\beta}. \quad (5)$$

Если  $|z_0| < 1/(M_1 M_2)$ , то  $f \in H(a)$ , произведение  $f(\zeta)(\zeta - z_0 a)^{-1}$  корректно определено как элемент из  $B[[\zeta, 1/\zeta]]$ ,  $|z_0| < R_a(f)$ , и имеет место следующий аналог формулы Рисса–Данфорда:

$$f(z_0 a) = \frac{1}{2\pi i} \oint f(\zeta)(\zeta - z_0 a)^{-1} d\zeta, \quad (6)$$

где интеграл понимается в смысле определения 3.

**Доказательство.** Из (5) элемент  $a$  является квазинильпотентным и

$$\frac{1}{R_a(f)} = \overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|c_n| \cdot \|a^n\|} \leq M_1 M_2, \quad (7)$$

т. е.  $f \in H(a)$  и  $|z_0| < R_a(f)$ . Рассмотрим коэффициент  $b_n(z) \in B[[z]]$  при степени  $\zeta^{n-1}$  в ряде (4). Покажем, что все ряды  $b_n(z)$  сходятся и их радиусы сходимости не меньше  $1/(M_1 M_2)$ . Для  $n < 0$  это очевидно. В случае  $n \geq 0$  имеем

$$\overline{\lim}_{k \rightarrow \infty} \sqrt[k]{|c_{k+n}| \cdot \|a^k\|} \leq \overline{\lim}_{k \rightarrow \infty} \sqrt[k]{M_1^{k+n} M_2^k (k+1)^\beta \cdots (k+n)^\beta} \leq M_1 M_2.$$

Итак, если  $|z_0| < 1/(M_1 M_2)$ , то  $f(\zeta)(\zeta - z_0 a)^{-1} \in B[[\zeta, 1/\zeta]]$ . Теперь формула Рисса–Данфорда является прямым следствием определения 3.

Приведем пример ситуации, когда каждый коэффициент  $b_n(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_{n+k} a^k z^k$  при степени  $\zeta^{n-1}$  ряда (4) имеет нулевой радиус сходимости для каждого  $n > 0$ .

**Пример 2.** Пусть  $\gamma_n = 1/(n!)^n$ . Рассмотрим множество  $B_\gamma$  всех степенных рядов  $a(z) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m z^m \in \mathbb{C}[[z]]$ , для которых  $\sum_{m=0}^{\infty} |c_m| \gamma_m < +\infty$ . Тогда  $B_\gamma$  является банаховой алгеброй с нормой  $\|a\| = \sum_{m=0}^{\infty} |c_m| \gamma_m$ . Если  $a(z) = z$ , то  $\|a^m\| = \gamma_m$  (см. [1, §19]). Рассмотрим ряд  $f(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} (n!)^n \zeta^n$ . Очевидно,  $f \in H(a)$ ,  $\|a^n\| = 1/(n!)^n$  и  $R_a(f) = 1$ . Обратим внимание на коэффициенты  $b_n(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_{n+k} a^k z^k$  в (4) для  $n > 0$ , где  $c_n = (n!)^n$ . Так как  $\sqrt[k]{(n+k)!^{n+k} \|a^k\|} \rightarrow \infty$ ,  $k \rightarrow \infty$ , то радиус сходимости  $b_n(z)$  равен нулю.

**Следствие 1** (формула Тейлора). Пусть  $B$  – банахова алгебра,  $f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k \in \mathbb{C}[[z]]_{\beta, M_1}$ ,  $a, h \in B$  и  $ha = ah$ . Предположим, что  $a$  и  $h$  удовлетворяют следующему условию:

$$\exists M_2, M_3 > 0 \quad \exists n_0 \quad \forall n > n_0: \quad \|a^n\| \leq \frac{M_2^n}{(n!)^\beta}, \quad \|h^n\| \leq \frac{M_3^n}{(n!)^\beta}.$$

Тогда  $f$  является  $(a+h)$ -голоморфным и  $f(z(a+h)) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(za) h^n z^n$ .

Рассмотрим приложение формулы Рисса–Данфорда (6) к решению некоторых операторных уравнений.

**Следствие 2.** Пусть  $a$  — ограниченный линейный оператор в банаховом пространстве  $E$  и  $\varphi(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \zeta^n$  — формальный степенной ряд над  $\mathbb{C}$ . Если  $\varphi \in \mathbb{C}[[z]]_{\beta, M_1}$ ,  $c_0 \neq 0$ , и оператор  $a$  удовлетворяет условию (5) теоремы 3 с константой  $M_2$ , то для фиксированного  $t_0$ ,  $|t_0| < 1/(M_1 M_2)$ , и для каждого  $v \in E$  уравнение  $\varphi(t_0 a)u = v$  имеет единственное решение

$$u = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{(\zeta - t_0 a)^{-1} v}{\varphi(\zeta)} d\zeta. \quad (8)$$

Следующее утверждение переносит классические вычисления из [8, § 5.6, пример 3] на случай степенного ряда с конечным радиусом сходимости.

**Следствие 3.** Пусть  $k(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n x^n$  — степенной ряд с радиусом сходимости  $R > 1$  и  $|t_0| < 1$  — такая константа, что ряд  $\sum_{n=0}^{\infty} |b_n|/|t_0|^n$  сходится. Рассмотрим ряд  $\varphi(\zeta) = 1 + K(t_0/\zeta)$ , где  $K$  — преобразование Лапласа ряда  $k$ . Тогда для каждого  $v \in C[0, 1]$  сверточное интегральное уравнение Вольтерра

$$u(x) + \int_0^x k(x-y)u(y) dy = v(x)$$

имеет единственное непрерывное решение  $u(x) = v(x) + \int_0^x g(x-y)v(y) dy$ , где

$$g(x) = \frac{t_0}{2\pi i} \oint \frac{e^{t_0 x/\zeta}}{\zeta^2 \varphi(\zeta)} d\zeta,$$

и интеграл в последней формуле понимается в смысле определения 3.

1. Гельфанд И. М., Райков Д. М., Шилов Г. Е. Коммутативные нормированные кольца. — Москва: Наука, 1960. — 316 с.
2. Dunford N., Schwartz I. T. Linear operators. Pt. 3. Spectral operators. — New York; London: Interscience Publ., 1971. — 592 p.
3. Grabiner S. The use of formal power series to solve finite convolution integral equations // J. Math. Anal. and Appl. — 1970. — **30**. — P. 415–419.
4. Grabiner S. A formal power series operational calculus for quasinilpotent operators // Duke Math. J. — 1971. — **38**. — P. 641–658.
5. Lysik G. Non-analyticity in time of solutions to the KdV equation // J. Anal. and Appl. — 2004. — **23**, No 1. — P. 67–93.
6. Lysik G. Formal solutions of Burgers type equations // Funct. Approx. Comment. Math. — 2009. — **40**, No 1. — P. 33–43.
7. Гефтер С. Л., Мокренюк В. Н. Степенной ряд  $\sum_{n=0}^{\infty} n! z^n$  и голоморфные решения некоторых дифференциальных уравнений в банаховом пространстве // Журн. мат. физики, анализа, геометрии. — 2005. — № 1. — С. 53–70.
8. Taylor A. E. Introduction to functional analysis. — New York: Wiley, 1958. — 423 p.

Харьковский национальный университет  
и.м. В. Н. Каразина

Поступило в редакцию 25.10.2012

К. В. Вербініна, С. Л. Гефтер

### Формула Рисса–Данфорда для формальних степеневих рядів класу Жевре

*Класичне функціональне числення Рисса–Данфорда перенесено на випадок формальних степеневих рядів зі спеціальною властивістю  $\alpha$ -голоморфності. Як наслідок побудоване числення використано для розв'язання деяких операторних рівнянь. Крім того, наведено явну формулу для резольвенти згорткового інтегрального рівняння Вольтерра, ядро якого є степеневим рядом зі скінченним радіусом збіжності.*

K. V. Verbinina, S. L. Gifter

### The Riesz–Dunford formula for the Gevrey formal power series

*The classical Riesz–Dunford calculus is transferred to the case of formal power series endowed with special property of  $\alpha$ -holomorphicity. As an application of the constructed calculus, we solve some operator equations. Moreover, an explicit formula for the resolvent is obtained for the Volterra convolution integral equation in the case where its kernel is a power series with finite radius of convergence.*

## Критерий компактности для классов решений уравнений Бельтрами

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

Получен критерий компактности классов регулярных решений вырожденных уравнений Бельтрами с ограничениями интегрального типа на комплексный коэффициент.

Недавно был доказан целый ряд новых теорем существования для вырожденных уравнений Бельтрами (см., например, [1, 2]), что открыло широкое поле для исследований экстремальных задач в современных классах отображений на плоскости (см. [3, 4]). В теории экстремальных задач важную роль играют теоремы компактности. Ранее автором [5] (см. также [6]) были рассмотрены отображения класса Соболева  $W_{\text{loc}}^{1,1}$  с ограничениями на дилатацию интегрального типа и найдены условия компактности. В данной работе получены не только достаточные, но и необходимые условия компактности для классов отображений с интегральными ограничениями.

Пусть  $D$  — область в комплексной плоскости  $\mathbb{C}$ , т. е. связное открытое подмножество  $\mathbb{C}$ . Уравнениями Бельтрами называются уравнения вида

$$f_{\bar{z}} = \mu(z) \cdot f_z, \quad (1)$$

где  $\mu: D \rightarrow \mathbb{C}$  — измеримая функция с  $|\mu(z)| < 1$  п. в.,  $f_{\bar{z}} = \bar{\partial}f = (f_x + if_y)/2$ ,  $f_z = \partial f = (f_x - if_y)/2$ ,  $z = x + iy$ ,  $f_x$  и  $f_y$  — частные производные отображения  $f$  по  $x$  и  $y$  соответственно. Функция  $\mu$  называется комплексным коэффициентом и

$$K_\mu(z) = \frac{1 + |\mu(z)|}{1 - |\mu(z)|} - \quad (2)$$

максимальной локальной дилатацией или просто дилатацией уравнения (1). Уравнение Бельтрами (1) называется вырожденным, если  $K_\mu \notin L^\infty$ .

Напомним, что отображение  $f: D \rightarrow \mathbb{C}$  называется регулярным в точке  $z_0 \in D$ , если  $f$  в этой точке имеет полный дифференциал и его якобиан  $J_f(z) = |f_z|^2 - |f_{\bar{z}}|^2 \neq 0$  (см., например, [7, I.1.6]). В дальнейшем гомеоморфизм  $f$  класса Соболева  $W_{\text{loc}}^{1,1}$  называется регулярным, если  $J_f(z) > 0$  п. в. Наконец, регулярным решением уравнения Бельтрами (1) в области  $D$  называется регулярный гомеоморфизм, который удовлетворяет (1) п. в. в  $D$ . Функции  $\mu$  и  $K_\mu$  называются комплексной характеристикой и дилатацией отображения  $f$ . Отметим, что понятие регулярного решения впервые введено в работе [8].

В дальнейшем  $dm(z)$  отвечает мере Лебега в  $\mathbb{C}$ , а через  $dS(z) = (1 + |z|^2)^{-2} dm(z)$  обозначается элемент сферической площади в  $\bar{\mathbb{C}}$ , соответственно, через  $L_S^1$  — класс всех функций  $Q: \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{R}$ , интегрируемых в  $\mathbb{C}$  относительно сферической площади. Функция  $\Phi: \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^+$  называется строго выпуклой, если она является выпуклой, неубывающей и

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Phi(t)}{t} = \infty \quad (3)$$

(см. [9, с. 37]). В дальнейшем *непрерывность* функции  $\Phi$  понимается относительно топологии  $\overline{\mathbb{R}^+} := [0, \infty]$ . В дальнейшем также используется обозначение  $I := [1, \infty]$ .

Напомним, что функция  $f: D \rightarrow \mathbb{C}$  называется *абсолютно непрерывной на линиях*, пишут  $f \in \text{ACL}$ , если для любого замкнутого прямоугольника  $R$  в  $D$ , стороны которого параллельны координатным осям,  $f|_R$  является абсолютно непрерывной на почти всех линейных сегментах в  $R$ , параллельных сторонам  $R$  (см., например, [10, с. 27]).

Пусть  $\Phi: I \rightarrow \overline{\mathbb{R}^+}$  — произвольная функция. Обозначим через  $\mathfrak{F}_M^\Phi$ ,  $M \geq 0$ , класс всех регулярных решений  $f: \overline{\mathbb{C}} \rightarrow \overline{\mathbb{C}}$  уравнения Бельтрами (1) с комплексными коэффициентами  $\mu$  такими, что

$$\int_{\mathbb{C}} \Phi(K_\mu(z)) dS(z) \leq M \quad (4)$$

и нормировками  $f(0) = 0$ ,  $f(1) = 1$ ,  $f(\infty) = \infty$ .

Будем говорить, что функция  $\Phi: I \rightarrow \overline{\mathbb{R}^+}$  имеет *экспоненциальный рост на бесконечности*, если

$$\Phi(t) \geq \beta e^{\gamma t} \quad (5)$$

для всех  $t \geq T$  при некотором  $T \geq 1$ ,  $\beta > 0$ ,  $\gamma > 0$ . В [11, теорема 8], а также в [3, теорема 13.2] была доказана компактность классов  $\mathfrak{H}_M^\Phi$  всех регулярных решений  $f: \overline{\mathbb{C}} \rightarrow \overline{\mathbb{C}}$  уравнения Бельтрами (1) с интегральными ограничениями вида

$$\int_{\mathbb{C}} \Phi(K_\mu(z)) dm(z) \leq M \quad (6)$$

и нормировками  $f(0) = 0$ ,  $f(1) = 1$ ,  $f(\infty) = \infty$  при условии, что функция  $\Phi$  непрерывна, выпукла, не убывает, имеет экспоненциальный рост на  $\infty$  и  $\inf \Phi = 0$ .

В упомянутой выше работе [6, теорема 3] была установлена компактность класса  $\mathfrak{F}_M^\Phi$  при условии, что функция  $\Phi: I \rightarrow \overline{\mathbb{R}^+}$  непрерывна, строго выпукла и удовлетворяет условию

$$\int_{\delta}^{\infty} \ln \Phi(\tau) \frac{d\tau}{\tau^2} = \infty \quad (7)$$

при некотором  $\delta > \delta_0 := \sup_{\substack{\tau \in I, \\ \Phi(\tau) = 0}} \tau$ . Здесь мы доопределяем  $\delta_0 = 1$ , если  $\Phi(\tau) > 0$  для всех  $\tau \in I$ .

В настоящей работе показываем, что указанные условия на функцию  $\Phi$  являются не только достаточными, но и необходимыми для компактности классов  $\mathfrak{F}_M^\Phi$ . Отметим, что теоремы существования для таких классов были получены сравнительно недавно (см., например, [1, 2]).

**Теорема замыкания.** Нам понадобится понятие “нижней огибающей”, с подробным геометрическим описанием которой можно ознакомиться в [11, с. 132; 3, с. 297]. *Нижней огибающей* функции  $\Phi$  будем называть функцию

$$\Phi_0(t) := \sup_{\varphi \in \Psi} \varphi(t), \quad t \in I, \quad (8)$$

где  $\Psi$  — семейство всех непрерывных неубывающих выпуклых функций  $\varphi: I \rightarrow \overline{\mathbb{R}^+}$  таких, что  $\varphi(t) \leq \Phi(t)$ ,  $t \in I$ .

Следующие предложения играют важную роль при доказательстве приводимых ниже теорем.

**Предложение 1.** Нижняя огибающая функции  $\Phi: I \rightarrow \overline{\mathbb{R}^+}$  представляет собой наибольшую неубывающую выпуклую функцию  $\Phi_0: I \rightarrow \overline{\mathbb{R}^+}$ , которая непрерывна в смысле  $\overline{\mathbb{R}^+}$  слева в точке

$$Q = \sup_{\Phi(t) < \infty} t \tag{9}$$

и график которой лежит ниже графика  $\Phi$ . При этом  $\Phi_0(t) \equiv \infty$  для всех  $t > Q$  и  $\Phi_0(t) < \infty$  для всех  $t < Q$ .

**Предложение 2.** Пусть  $\Phi: I \rightarrow \overline{\mathbb{R}^+}$  является выпуклой и удовлетворяет условию (7). Тогда ее нижняя огибающая  $\Phi_0: I \rightarrow \overline{\mathbb{R}^+}$  также удовлетворяет условию (7).

Прототип следующей теоремы для функций  $\Phi$  с экспоненциальным ростом на бесконечности можно найти в [11, теорема 7], а также [3, теорема 13.1].

**Теорема 1.** Пусть для нижней огибающей  $\Phi_0: I \rightarrow \overline{\mathbb{R}^+}$  функции  $\Phi: I \rightarrow \overline{\mathbb{R}^+}$  выполнено условие вида (7). Тогда в топологии равномерной сходимости в  $\overline{\mathbb{C}}$  относительно сферической метрики

$$\overline{\mathfrak{F}}_M^\Phi \subseteq \mathfrak{F}_M^{\Phi_0}. \tag{10}$$

**Критерий компактности.** Наконец, приведем необходимые и достаточные условия компактности для классов  $\mathfrak{F}_M^\Phi$ .

**Теорема 2.** Пусть  $\Phi: I \rightarrow \overline{\mathbb{R}^+}$  удовлетворяет условию (7). Тогда следующие утверждения эквивалентны:

1) классы  $\mathfrak{F}_M^\Phi$  компактны в топологии равномерной сходимости в  $\overline{\mathbb{C}}$  относительно сферической метрики;

2) функция  $\Phi$  непрерывна в смысле  $\overline{\mathbb{R}^+}$  слева в точке  $Q$  из (9) и строго выпукла.

*Замечание 1.* Условие (7) является не только достаточным, но и необходимым для нормальности и, следовательно, для компактности класса  $\mathfrak{F}_M^\Phi$ , если  $\Phi$  непрерывна, выпукла и не убывает (см. [12, теорема 5.1]).

В заключение отметим также, что теоремы компактности имеют важные приложения в теории экстремальных задач и теории вариационного метода. Дело в том, что в компактных классах всегда гарантируется существование экстремальных отображений для любых непрерывных, в том числе, нелинейных функционалов. Кроме того, в компактных классах отображений с интегральными ограничениями множество комплексных характеристик выпукло, что значительно упрощает построение вариаций (см., например, [3, 4]).

1. Gutlyanskii V., Ryazanov V., Srebro U., Yakubov E. On recent advances in the degenerate Beltrami equations // Укр. мат. вест. – 2010. – 7, № 4. – С. 467–515; transl in J. Math. Sci. – 2011. – 175. – P. 413–449.
2. Gutlyanskii V., Ryazanov V., Srebro U., Yakubov E. The Beltrami equation: A geometric approach, developments in mathematics. Vol. 26. – New York: Springer, 2012. – 301 p.
3. Гутлянский В. Я., Рязанов В. И. Геометрическая и топологическая теория функций и отображений. – Киев: Наук. думка, 2011. – 425 с.
4. Гутлянский В. Я., Ломако Т. В., Рязанов В. И. К теории вариационного метода для уравнений Бельтрами // Укр. мат. вест. – 2011. – 8, № 4. – С. 513–536.

5. *Ломако Т. В.* Теоремы сходимости и компактности для уравнений Бельтрами // Доп. НАН України – 2011. – № 5. – С. 28–31.
6. *Ломако Т. В.* К теории сходимости и компактности для уравнений Бельтрами // Укр. мат. журн. – 2011. – **63**, № 3. – С. 341–349.
7. *Lehto O., Virtanen K.* Quasiconformal mappings in the plane. – New York: Springer, 1973. – 258 p.
8. *Bojarski B., Gutlyanskii V., Ryazanov V.* On the Beltrami equations with two characteristics // Complex Variables and Elliptic Equations. – 2009. – **54**, No 10. – P. 935–950.
9. *Рудин У.* Теория функций в поликруге. – Москва: Мир, 1974. – 160 с.
10. *Альфорт Л.* Лекции по квазиконформным отображениям. – Москва: Мир, 1969. – 133 с.
11. *Рязанов В. И.* Топологические аспекты теории квазиконформных отображений: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.01.01. – Донецк: ИПММ НАН Украины, 1993. – 281 с.
12. *Рязанов В. И., Севостьянов Е. А.* Равностепенная непрерывность квазиконформных в среднем отображений // Сиб. мат. журн. – 2011. – **52**, № 3. – С. 665–679.

*Институт прикладной математики  
и механики НАН Украины, Донецк*

*Поступило в редакцию 06.11.2012*

**Т. В. Ломако**

### **Критерій компактності для класів розв'язків рівнянь Бельтрамі**

*Отримано критерій компактності класів регулярних розв'язків вироджених рівнянь Бельтрамі з обмеженнями інтегрального типу на комплексний коефіцієнт.*

**T. V. Lomako**

### **The criterion of compactness for classes of solutions to the Beltrami equations**

*The criterion of compactness for classes of regular solutions to the degenerate Beltrami equations with constraints of the integral type for the complex coefficient is obtained.*

## О некоторых вопросах сходимости и компактности пространственных гомеоморфизмов

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

Доказаны различные теоремы сходимости для общих пространственных гомеоморфизмов и на этой основе получены теоремы сходимости и компактности для классов так называемых кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов. В частности, установлено, что класс кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов  $f$  в  $\mathbb{R}^n$ , фиксирующих две точки, компактен при  $Q$  конечного среднего колебания. Полученные результаты будут иметь широкие приложения к классам Соболева и более общим классам Орлица–Соболева.

В настоящей работе мы приводим некоторые сведения из теории сходимости общих гомеоморфизмов и развиваем теорию компактности для так называемых кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов. Кольцевые  $Q$ -гомеоморфизмы были введены сначала на плоскости в связи с изучением вырожденных уравнений Бельтрами (см., например, [1, 2]). Теория кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов имеет также приложения к различным классам отображений с конечным искажением, интенсивно изучаемых в последнее время. Данная работа является естественным продолжением наших работ [3, 4].

Напомним, что борелева функция  $\rho: \mathbb{R}^n \rightarrow [0, \infty]$ ,  $n \geq 2$ , называется *допустимой* для семейства  $\Gamma$  кривых  $\gamma$  в  $\mathbb{R}^n$ , пишут  $\rho \in \text{adm } \Gamma$ , если

$$\int_{\gamma} \rho(x) |dx| \geq 1 \quad \forall \gamma \in \Gamma.$$

Модулем семейства кривых  $\Gamma$  называется величина

$$M(\Gamma) = \inf_{\rho \in \text{adm } \Gamma} \int_{\mathbb{R}^n} \rho^n(x) dm(x).$$

Пусть  $D$  — область в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ ,  $E, F \subset \mathbb{R}^n$  — произвольные множества. Обозначим через  $\Gamma(E, F, D)$  семейство всех кривых  $\gamma: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}^n$ , которые соединяют  $E$  и  $F$  в  $D$ , т. е.  $\gamma(a) \in E$ ,  $\gamma(b) \in F$  и  $\gamma(t) \in D$  при  $a < t < b$ . Следующее определение мотивировано кольцевым определением квазиконформности (см. [5]). Пусть  $D$  — область в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ ,  $Q: D \rightarrow (0, \infty)$  — измеримая функция. Положим

$$A(x_0, r_1, r_2) = \{x \in \mathbb{R}^n : r_1 < |x - x_0| < r_2\},$$

$$S(x_0, r_i) = \{x \in \mathbb{R}^n : |x - x_0| = r_i\}, \quad i = 1, 2.$$

Говорим (см. [3]), что гомеоморфизм  $f$  области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$  является *кольцевым  $Q$ -гомеоморфизмом в точке  $x_0 \in D$* , если

$$M(\Gamma(f(S_1), f(S_2), f(A))) \leq \int_A Q(x) \eta^n(|x - x_0|) dm(x) \quad (1)$$



для любого кольца  $A = A(x_0, r_1, r_2)$ ,  $0 < r_1 < r_2 < r_0 = \text{dist}(x_0, \partial D)$ ,  $S_i = S(x_0, r_i)$ ,  $i = 1, 2$ , и для каждой измеримой функции  $\eta: (r_1, r_2) \rightarrow [0, \infty]$  такой, что

$$\int_{r_1}^{r_2} \eta(r) dr \geq 1.$$

Если условие (1) имеет место в каждой точке  $x_0 \in D$ , то также говорим, что  $f$  является *кольцевым  $Q$ -гомеоморфизмом в области  $D$* .

**1. О сходимости общих гомеоморфизмов.** В дальнейшем в  $\overline{\mathbb{R}^n} = \mathbb{R}^n \cup \{\infty\}$  мы используем *сферическую метрику*

$$h(x, y) = \frac{|x - y|}{\sqrt{1 + |x|^2} \sqrt{1 + |y|^2}}, \quad x \neq \infty \neq y, \quad h(x, \infty) = \frac{1}{\sqrt{1 + |x|^2}}.$$

*Сферический диаметр* множества  $E \subset \overline{\mathbb{R}^n}$  есть величина

$$h(E) = \sup_{x, y \in E} h(x, y).$$

Для точки  $z \in \overline{\mathbb{R}^n}$  и множества  $E \subseteq \overline{\mathbb{R}^n}$  мы также определим расстояние  $h(z, E)$  как точную нижнюю грань  $h(z, y)$  по всем  $y \in E$ , а для множеств  $F \subseteq \overline{\mathbb{R}^n}$  и  $E \subseteq \overline{\mathbb{R}^n}$  — расстояние  $h(F, E)$  как точную нижнюю грань  $h(z, y)$  по всем  $z \in F$  и  $y \in E$ . В дальнейшем  $B^*(x_0, \rho)$ ,  $x_0 \in \overline{\mathbb{R}^n}$ ,  $\rho \in (0, 1)$ , обозначает шар  $\{x \in \overline{\mathbb{R}^n} : h(x, x_0) < \rho\}$  относительно сферической метрики.

Начнем с простого следствия из теоремы Брауэра об инвариантности области.

**Следствие 1.** Пусть  $U$  — открытое множество в  $\overline{\mathbb{R}^n}$  и  $f: U \rightarrow \overline{\mathbb{R}^n}$  — непрерывное инъективное отображение. Тогда  $f$  — гомеоморфизм множества  $U$  на множество  $V = f(U)$ .

Ядром последовательности открытых множеств  $\Omega_l \subset \overline{\mathbb{R}^n}$ ,  $l = 1, 2, \dots$  называется открытое множество

$$\Omega_0 = \text{Kern } \Omega_l := \bigcup_{m=1}^{\infty} \text{Int} \left( \bigcap_{l=m}^{\infty} \Omega_l \right),$$

где  $\text{Int } A$  обозначает множество, состоящее из всех внутренних точек  $A$ ; другими словами,  $\text{Int } A$  есть объединение всех открытых шаров внутри  $A$  относительно сферической метрики.

Следующее предложение для случая плоскости было доказано в работе [6] (см. также [1, предложение 2.7]).

**Предложение 1.** Пусть  $g_l: D \rightarrow D'_l$ ,  $D'_l := g_l(D)$ , — последовательность гомеоморфизмов, заданных в области  $D \subseteq \overline{\mathbb{R}^n}$ . Предположим, что последовательность  $g_l$  сходится локально равномерно при  $l \rightarrow \infty$  к инъективному отображению  $g: D \rightarrow D' := g(D) \subset \overline{\mathbb{R}^n}$  относительно сферической метрики. Тогда отображение  $g$  является гомеоморфизмом и, кроме того,  $D' \subset \text{Kern } D'_l$ .

*Замечание 1.* В частности, из предложения 1 следует, что  $D' := g(D) \subseteq \mathbb{R}^n$ , если  $D'_l := g_l(D) \subseteq \mathbb{R}^n$  при всех  $l = 1, 2, \dots$ .

Следующее утверждение для плоского случая может быть найдено в работе [7] (см. также [1, лемма 2.16]).

**Лемма 1.** Пусть  $D$  — область в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ ,  $l = 1, 2, \dots$ , и пусть  $f_l$  — последовательность гомеоморфизмов  $D$  в  $\overline{\mathbb{R}^n}$  такая, что  $f_l$  сходится при  $l \rightarrow \infty$  локально равномерно к гомеоморфизму  $f$  из  $D$  в  $\overline{\mathbb{R}^n}$  относительно сферической метрики. Тогда также  $f_l^{-1} \rightarrow f^{-1}$  локально равномерно в области  $f(D)$ .

Следующее утверждение на плоскости было доказано в работе [8] (см. [1, предложение 2.6]).

**Теорема 1.** Пусть  $D$  — область в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ ,  $n \geq 2$ ,  $f_m$ ,  $m = 1, 2, \dots$ , — последовательность гомеоморфизмов  $D$  в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ , сходящаяся локально равномерно к дискретному отображению  $f: D \rightarrow \overline{\mathbb{R}^n}$  относительно сферической метрики. Тогда  $f$  — гомеоморфизм  $D$  в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ .

## 2. О сходимости гомеоморфизмов, удовлетворяющих модульным условиям.

Следующая лемма играет значительную роль в дальнейших исследованиях. Ее плоский аналог был доказан в работе [9] (см. также [1, приложение A1]).

**Лемма 2.** Пусть  $f_m$ ,  $m = 1, 2, \dots$ , — последовательность гомеоморфизмов области  $D \subseteq \mathbb{R}^n$  в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ , сходящаяся к отображению  $f$  равномерно на каждом компактном множестве в  $D$  относительно сферической метрики в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ . Предположим, что для каждого  $x_0 \in D$  найдутся последовательности  $R_k > 0$  и  $r_k \in (0, R_k)$ ,  $k = 1, 2, \dots$ , такие, что  $R_k \rightarrow 0$  при  $k \rightarrow \infty$  и  $M(\Gamma(f_m(s_k), f_m(S_k), f_m(A_k))) \rightarrow 0$  при  $k \rightarrow \infty$  равномерно по  $m = 1, 2, \dots$ , где  $s_k = S(x_0, r_k)$ ,  $S_k = S(x_0, R_k)$ ,  $A_k = A(x_0, r_k, R_k)$ . Тогда отображение  $f$  — либо постоянная в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ , либо гомеоморфизм области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ .

Следуя работе [10], говорим, что функция  $\varphi: D \rightarrow \mathbb{R}$  имеет конечное среднее колебание в точке  $x_0 \in D$ , сокр.  $\varphi \in \text{FMO}(x_0)$ , если  $\varphi$  интегрируема в окрестности  $x_0$  и

$$\overline{\lim}_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{B(x_0, \varepsilon)} |\varphi(x) - \tilde{\varphi}_\varepsilon| dm(x) < \infty, \quad (2)$$

где  $\tilde{\varphi}_\varepsilon$  — среднее значение функции  $\varphi$  в шаре  $B(x_0, \varepsilon) = \{x \in \mathbb{R}^n: |x - x_0| < \varepsilon\}$ . Также говорим, что функция  $\varphi: D \rightarrow \mathbb{R}$  имеет конечное среднее колебание в области  $D$ , сокр.  $\varphi \in \text{FMO}(D)$  или просто  $\varphi \in \mathbf{FMO}$ , если  $\varphi \in \text{FMO}(x_0)$  в каждой точке  $x_0 \in D$ .

**Теорема 2.** Пусть  $D$  — область в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ ,  $Q: D \rightarrow (0, \infty)$  — измеримая функция и  $f_m$ ,  $m = 1, 2, \dots$ , — последовательность кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ , сходящаяся локально равномерно к отображению  $f$  относительно сферической метрики. Если  $Q \in \text{FMO}$ , то отображение  $f$  является либо постоянным в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ , либо гомеоморфизмом  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ .

**Следствие 2.** В частности, предельное отображение  $f$  является либо постоянным в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ , либо гомеоморфизмом области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ ,

$$\overline{\lim}_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{B(x_0, \varepsilon)} Q(x) dm(x) < \infty \quad \forall x_0 \in D,$$

либо если каждая точка  $x_0 \in D$  является точкой Лебега функции  $Q$ .

**Теорема 3.** Пусть  $D$  — область в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ , и  $Q: D \rightarrow (0, \infty)$  — измеримая функция такая, что при некотором положительном  $\varepsilon(x_0) < \text{dist}(x_0, \partial D)$

$$\int_0^{\varepsilon(x_0)} \frac{dr}{r q_{x_0}^{1/(n-1)}(r)} = \infty \quad \forall x_0 \in D, \quad (3)$$

где  $q_{x_0}(r)$  обозначает среднее значение функции  $Q(x)$  над сферой  $|x - x_0| = r$ . Предположим, что  $f_m$ ,  $m = 1, 2, \dots$ , — последовательность кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ , сходящаяся локально равномерно к отображению  $f$  относительно сферической метрики. Тогда  $f$  либо постоянно в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ , либо является гомеоморфизмом  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ .

**Следствие 3.** В частности, заключение теоремы 3 справедливо, если

$$q_{x_0}(r) = O\left(\log^{n-1} \frac{1}{r}\right) \quad \forall x_0 \in D.$$

**Следствие 4.** В обозначениях теоремы 3 отображение  $f$  является постоянным в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ , либо гомеоморфизмом  $D$  в  $\mathbb{R}^n$  при условии, что функция  $Q$  имеет только логарифмические особенности порядка не выше, чем  $n - 1$  в каждой точке  $x_0 \in D$ .

**Теорема 4.** Пусть  $D$  — область в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ , и  $Q: D \rightarrow (0, \infty)$  — измеримая функция такая, что

$$\int_{\varepsilon < |x-x_0| < \varepsilon_0} \frac{Q(x)}{|x-x_0|^n} dm(x) = o\left(\log^n \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad \forall x_0 \in D \quad (4)$$

при  $\varepsilon \rightarrow 0$  и некотором положительном  $\varepsilon_0 = \varepsilon(x_0) < \text{dist}(x_0, \partial D)$ . Предположим, что  $f_m$ ,  $m = 1, 2, \dots$ , — последовательность кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ , сходящаяся локально равномерно к отображению  $f$  относительно сферической метрики. Тогда предельное отображение  $f$  является либо постоянным в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ , либо гомеоморфизмом области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ .

**Теорема 5.** Пусть  $D$  — область в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ ,  $Q: D \rightarrow (0, \infty)$  — измеримая функция и  $\Phi: [0, \infty] \rightarrow [0, \infty]$  — неубывающая выпуклая функция такая, что

$$\int_D \Phi(Q(x)) \frac{dm(x)}{(1+|x|^2)^n} < \infty \quad (5)$$

и при некотором  $\delta > \Phi(0)$

$$\int_{\delta}^{\infty} \frac{d\tau}{\tau[\Phi^{-1}(\tau)]^{1/(n-1)}} = \infty. \quad (6)$$

Предположим, что  $f_m$ ,  $m = 1, 2, \dots$ , — последовательность кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ , сходящаяся локально равномерно к отображению  $f$  относительно сферической метрики. Тогда отображение  $f$  является либо постоянной в  $\overline{\mathbb{R}^n}$ , либо гомеоморфизмом области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ .

**Следствие 5.** В частности, заключение теоремы 5 имеет место, как только

$$\int_D \frac{e^{\alpha Q^{1/(n-1)}(x)}}{(1+|x|^2)^n} dm(x) < \infty$$

при некотором  $\alpha > 0$ .

**3. О полноте кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов.** Следующий результат был доказан ранее при  $n = 2$  в работе [8, теорема 4.1] (см. также [1, теорема 6.2]).

**Теорема 6.** Пусть  $f_m: D \rightarrow \mathbb{R}^n$ ,  $m = 1, 2, \dots$ , — последовательность кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов в точке  $x_0 \in D$ . Предположим, что  $f_m$  сходится локально равномерно к гомеоморфизму  $f: D \rightarrow \mathbb{R}^n$  относительно сферической метрики. Тогда  $f$  также является кольцевым  $Q$ -гомеоморфизмом в точке  $x_0$ .

**4. О нормальных семействах кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов.** Напомним, что семейство отображений называется нормальным, если из любой последовательности его элементов можно извлечь подпоследовательность, сходящуюся в области локально равномерно.

Для заданной области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ , измеримой функции  $Q: D \rightarrow (0, \infty)$  и числа  $\Delta > 0$ , обозначим символом  $\mathfrak{F}_{Q,\Delta}$  класс всех кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов  $f: D \rightarrow \mathbb{R}^n$  в точке  $x_0$  таких, что  $h(\overline{\mathbb{R}^n} \setminus f(D)) \geq \Delta$ .

*Замечание 2.* Нами было установлено, что класс  $\mathfrak{F}_{Q,\Delta}$  нормален как только выполнено хотя бы одно из условий на функцию  $Q$  из теорем 2–5 и следствий 2–5 (см. также соответствующие условия нормальности семейств в работах [3, 4]).

**5. О компактности семейств кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов.** Пусть задана область  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ , измеримая функция  $Q: D \rightarrow (0, \infty)$  и две пары точек  $x_1, x_2 \in D$ ,  $y_1, y_2 \in \mathbb{R}^n$ ,  $x_1 \neq x_2$ ,  $y_1 \neq y_2$ . Обозначим символом  $\mathfrak{K}_Q$  класс всех кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов области  $D$  в  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ , удовлетворяющих условиям нормировки  $f(x_1) = y_1$ ,  $f(x_2) = y_2$ .

Напомним, что семейство отображений называется компактным, если это семейство является нормальным и замкнутым. Объединяя сформулированные выше результаты о нормальности и замкнутости, получаем следующие результаты о компактности семейств кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов.

**Теорема 7.** Класс  $\mathfrak{K}_Q$  является компактным, если  $Q \in FMO$ .

**Следствие 6.** Класс  $\mathfrak{K}_Q$  компактен, если

$$\overline{\lim}_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{B(x_0, \varepsilon)} Q(x) dm(x) < \infty \quad \forall x_0 \in D.$$

**Следствие 7.** Класс  $\mathfrak{K}_Q$  компактен, если каждая точка  $x_0 \in D$  является точкой Лебега функции  $Q$ .

**Теорема 8.** Пусть функция  $Q$  удовлетворяет условию

$$\int_0^{\varepsilon(x_0)} \frac{dr}{r q_{x_0}^{1/(n-1)}(r)} = \infty \quad \forall x_0 \in D$$

при некотором  $\varepsilon(x_0) < \text{dist}(x_0, \partial D)$ , где  $q_{x_0}(r)$  — среднее значение функции  $Q(x)$  над сферой  $|x - x_0| = r$ . Тогда класс  $\mathfrak{K}_Q$  компактен.

**Следствие 8.** Класс  $\mathfrak{K}_Q$  компактен, если функция  $Q(x)$  имеет лишь логарифмические особенности порядка не выше, чем  $n - 1$  в каждой точке  $x_0 \in D$ .

**Теорема 9.** Класс  $\mathfrak{K}_Q$  компактен, если условие

$$\int_{\varepsilon < |x - x_0| < \varepsilon_0} \frac{Q(x)}{|x - x_0|^n} dm(x) = o\left(\log^n \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad \forall x_0 \in D$$

выполнено при  $\varepsilon \rightarrow 0$  для некоторого  $\varepsilon_0 = \varepsilon(x_0) < \text{dist}(x_0, \partial D)$ .

**Теорема 10.** Класс  $\mathfrak{R}_Q$  компактен, если условие

$$\int_D \Phi(Q(x)) \frac{dm(x)}{(1+|x|^2)^n} \leq M < \infty \quad (7)$$

выполнено для неубывающей выпуклой функции  $\Phi: [0, \infty] \rightarrow [0, \infty]$  такой, что

$$\int_{\delta}^{\infty} \frac{d\tau}{\tau[\Phi^{-1}(\tau)]^{1/(n-1)}} = \infty \quad (8)$$

при некотором  $\delta > \Phi(0)$ .

Заметим, что условие (8) является не только достаточным, но и необходимым условием нормальности и, следовательно, компактности класса  $\mathfrak{R}_Q$  с интегральными ограничениями на  $Q$  типа (7) (см. [4]).

**Следствие 9.** В частности, заключение теоремы 10 имеет место, если при некотором  $\alpha > 0$  выполнено условие

$$\int_D \frac{e^{\alpha Q^{1/(n-1)}(x)}}{(1+|x|^2)^n} dm(x) \leq M < \infty.$$

Приведенные результаты будут иметь широкие приложения к теории сходимости и компактности гомеоморфизмов классов Соболева, а также более общих классов Орлича–Соболева, что будет рассмотрено отдельно.

1. Gutlyanskii V. Ya., Ryazanov V. I., Srebro U., Yakubov E. The Beltrami equation: A geometric approach, developments in mathematics. Vol. 26. – New York: Springer, 2012. – 301 p.
2. Martio O., Ryazanov V., Srebro U., Yakubov E. Moduli in modern mapping theory. – New York: Springer, 2009. – 367 p.
3. Рязанов В. И., Севостьянов Е. А. Равностепенно непрерывные классы кольцевых  $Q$ -гомеоморфизмов // Сиб. мат. журн. – 2007. – **48**, № 6. – С. 216–231.
4. Рязанов В. И., Севостьянов Е. А. Равностепенная непрерывность квазиконформных в среднем отображений // Там же. – 2011. – **52**, № 3. – С. 665–679.
5. Gehring F. W. Rings and quasiconformal mappings in space // Trans. Amer. Math. Soc. – 1962. – **103**. – P. 353–393.
6. Bojarski B., Gutlyanskii V., Ryazanov V. On Beltrami equations with two characteristics // Complex Variables and Elliptic Equations. – 2009. – **54**, No 10. – P. 933–950.
7. Kolomoitsev Yu., Ryazanov V. Uniqueness of approximate solutions of the Beltrami equations // Proc. Inst. Appl. Math. & Mech. NASU. – 2009. – **19**. – P. 116–124.
8. Ryazanov V., Srebro U., Yakubov E. On strong solutions of the Beltrami equations // Complex Variables and Elliptic Equations. – 2010. – **55**, No 1–3. – P. 219–236.
9. Brakalova M., Jenkins J. On solutions of the Beltrami equation II // Publ. Inst. Math. (Beograd) (N. S.). – 2004. – **75(89)**. – P. 3–8.
10. Игнатъев А., Рязанов В. Конечное среднее колебание в теории отображений // Укр. мат. вест. – 2005. – **2**, № 3. – С. 395–417.

Институт прикладной математики  
и механики НАН Украины, Донецк

Поступило в редакцию 06.11.2012

**В. І. Рязанов, Є. О. Севостьянов**

**Про деякі питання збіжності та компактності просторових  
гомеоморфізмів**

*Доведено певні теореми збіжності для загальних просторових гомеоморфізмів і на цій основі отримано теореми збіжності та компактності для класів так званих кільцевих  $Q$ -гомеоморфізмів. Зокрема, встановлено, що клас кільцевих  $Q$ -гомеоморфізмів  $f$  в  $\mathbb{R}^n$ , який фіксує дві точки, є компактним за умови, що  $Q$  належить класу скінченного середнього коливання. Одержані результати матимуть широкі застосування до класів Соболева та більш загальних класів Орліча–Соболева.*

**V. I. Ryazanov, E. A. Sevost'yanov**

**About some problems of convergence and compactness of space  
homeomorphisms**

*Various theorems on convergence and compactness of the general space homeomorphisms are proved. On this basis, the theorems on convergence and compactness for classes of the so-called ring  $Q$ -homeomorphisms are obtained. In particular, it is shown that the class of ring  $Q$ -homeomorphisms in  $\mathbb{R}^n$  fixing two points is compact provided that a function  $Q$  has a finite mean oscillation. These results will have a wide range of applications to the Sobolev classes, as well as to the more general Orlicz–Sobolev classes.*

## Оцінки колмогоровських поперечників класів інтегралів Пуассона

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

Доведено, що ядро Пуассона  $P_{q,\beta}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} q^k \cos(kt - \beta\pi/2)$ ,  $q \in (0, 1)$ ,  $\beta \in \mathbb{R}$  задовольняє умову  $C_{y,2n}$  починаючи з деякого номера  $n_q$ , залежного лише від  $q$ . Як наслідок, для всіх  $n \geq n_q$  встановлено оцінки знизу колмогоровських поперечників у просторі  $C$  класів  $C_{\beta,\infty}^q$  інтегралів Пуассона від функцій, що належать одичній кулі в просторі  $L_{\infty}$ . Отримані оцінки збігаються з найкращими рівномірними наближеннями зазначених класів тригонометричними поліномами. Знайдено точні значення поперечників класів  $C_{\beta,\infty}^q$  і показано, що підпростори тригонометричних поліномів порядку  $n - 1$  є оптимальними для поперечників розмірності  $2n - 1$ .

Через  $L = L_1$  позначимо простір  $2\pi$ -періодичних сумовних функцій  $f$  з нормою  $\|f\|_1 = \int_{-\pi}^{\pi} |f(t)| dt$ , через  $L_{\infty}$  — простір  $2\pi$ -періодичних вимірних і суттєво обмежених функцій з нормою  $\|f\|_{\infty} = \operatorname{ess\,sup}_{t \in \mathbb{R}} |f(t)|$ ,  $C$  — простір  $2\pi$ -періодичних неперервних функцій  $f$ , у якому норма задається рівністю  $\|f\|_C = \max_{t \in \mathbb{R}} |f(t)|$ .

Нехай  $\Psi_{\beta}(t)$  — фіксоване сумовне ядро вигляду

$$\Psi_{\beta}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} \psi(k) \cos\left(kt - \frac{\beta\pi}{2}\right), \quad \psi(k) > 0, \quad \beta \in \mathbb{R}, \quad \sum_{k=1}^{\infty} \psi(k) < \infty. \quad (1)$$

Через  $C_{\beta,p}^{\psi}$ ,  $p = 1, \infty$ , позначимо клас функцій  $f$ , що зображуються у вигляді згортки з ядром  $\Psi_{\beta}$

$$f(x) = A + \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \Psi_{\beta}(x-t) \varphi(t) dt = A + (\Psi_{\beta} * \varphi)(x), \quad A \in \mathbb{R}, \quad (2)$$

де

$$\|\varphi\|_p \leq 1, \quad \varphi \perp 1.$$

Функцію  $\varphi$  в рівності (2) називають  $(\psi, \beta)$ -похідною функції  $f$  і позначають через  $f_{\beta}^{\psi}$ .

Важливим частковим випадком ядер  $\Psi_{\beta}(t)$  вигляду (1) при  $\psi(k) = q^k$ ,  $q \in (0, 1)$  є ядра Пуассона  $P_{q,\beta}(t)$  з параметрами  $q$  і  $\beta$ , тобто функції вигляду

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

Функції  $f$ , які допускають зображення у вигляді згортки (2) з ядром  $\Psi_\beta(t) = P_{q,\beta}(t)$ , називають інтегралами Пуассона. У цьому випадку класи  $C_{\beta,p}^\psi$  позначатимемо через  $C_{\beta,p}^q$ , а  $(\psi, \beta)$ -похідні  $f_\beta^\psi$  функції  $f \in C_{\beta,p}^\psi$  при  $\psi(k) = q^k$  — через  $f_\beta^q$ .

Через  $E_n(C_{\beta,p}^\psi)_X$ , де  $X = L$  або  $C$ ,  $p = 1, \infty$ , позначимо найкраще наближення в просторі  $X$  класу  $C_{\beta,p}^\psi$  підпростором  $\mathcal{T}_{2n-1}$  тригонометричних поліномів  $t_{n-1}$  порядку  $n - 1$ , тобто величину вигляду

$$E_n(C_{\beta,p}^\psi)_X = \sup_{f \in C_{\beta,p}^\psi} \inf_{t_{n-1} \in \mathcal{T}_{2n-1}} \|f - t_{n-1}\|_X, \quad (3)$$

а через  $d_m(C_{\beta,p}^\psi, X)$  — поперечник за Колмогоровим порядку  $m$  класу  $C_{\beta,p}^\psi$  в просторі  $X$ , тобто величину вигляду

$$d_m(C_{\beta,p}^\psi, X) = \inf_{F_m \subset X} \sup_{f \in C_{\beta,p}^\psi} \inf_{y \in F_m} \|f - y\|_X, \quad (4)$$

де зовнішній  $\inf$  розглядається по всіх  $m$ -вимірних лінійних підпросторах  $F_m$  із  $X$ .

Задача про знаходження колмогоровських поперечників для різноманітних функціональних компактів у різних функціональних просторах має багату історію (див. [1, 2]). У даній роботі розглядається задача про знаходження точних значень поперечників  $d_{2n}(C_{\beta,\infty}^q, C)$ ,  $d_{2n-1}(C_{\beta,\infty}^q, C)$  та  $d_{2n-1}(C_{\beta,1}^q, L)$  для усіх натуральних  $n$ , більших деякого номера, залежного лише від  $q$ .

Для величин вигляду (3) і (4) має місце співвідношення

$$d_{2n-1}(C_{\beta,p}^\psi, X) \leq E_n(C_{\beta,p}^\psi)_X.$$

Як впливає з [3–6], для довільних  $q \in (0, 1)$ ,  $\beta \in \mathbb{R}$  і  $n \in \mathbb{N}$

$$E_n(C_{\beta,\infty}^q)_C = E_n(C_{\beta,1}^q)_L = \|P_{q,\beta} * \varphi_n\|_C = \frac{4}{\pi} \left| \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{q^{(2\nu+1)n}}{2\nu+1} \sin\left((2\nu+1)\theta_n\pi - \frac{\beta\pi}{2}\right) \right|,$$

де

$$\varphi_n(t) = \text{sign} \sin nt,$$

а  $\theta_n = \theta_n(q, \beta)$  — єдиний на  $[0, 1)$  корінь рівняння

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} q^{(2\nu+1)n} \cos\left((2\nu+1)\theta_n\pi - \frac{\beta\pi}{2}\right) = 0. \quad (5)$$

Тому для розв'язання задачі про точні значення вказаних поперечників залишається встановити оцінки знизу

$$d_{2n}(C_{\beta,\infty}^q, C) \geq \|P_{q,\beta} * \varphi_n\|_C, \quad (6)$$

$$d_{2n-1}(C_{\beta,1}^q, L) \geq \|P_{q,\beta} * \varphi_n\|_C. \quad (7)$$

Отримання оцінок (6) та (7) спряжене з принциповими труднощами, які викликані тим, що ядра Пуассона  $P_{q,\beta}(t)$  можуть збільшувати осциляції (зокрема, як показано в [8,



с. 1318–1319],  $P_{q,\beta} \notin \text{CVD}$  при  $q = 1/7$  і  $\beta = 0$ ). Тому для класів згорток з ядрами  $P_{q,\beta}(t)$  неможливо отримати точні оцінки знизу поперечників, користуючись методами і підходами, які розвинуто А. Пінкусом [1]. До цього часу оцінки (6) і (7) були відомі у таких випадках: для довільних  $n \in \mathbb{N}$  і  $\beta \in \mathbb{R}$  у випадку, коли  $0 < q \leq q(\beta)$ , де  $q(\beta) = 0,2$  при  $\beta \in \mathbb{Z}$  і  $q(\beta) = 0,196881$  при  $\beta \in \mathbb{R} \setminus \mathbb{Z}$  (див. [6]);

при  $\beta = 2kl$ ,  $l \in \mathbb{Z}$ , довільних  $0 < q < 1$  і всіх номерів  $n$ , більших деякого номера  $n_*$  (при цьому доведено існування  $n_*$ , але не вказано конструктивного способу його відшукування) [7].

У перелічених випадках результати вдалось одержати на базі застосування започаткованого О. К. Кушпелем [8] методу знаходження оцінок знизу поперечників класів згорток із твірними ядрами  $\Psi_\beta$ , що задовольняють так звану умову  $C_{y,2n}$ . У рамках даної роботи ми також притримувались цього підходу. Наведемо точні означення і відомі твердження, які будуть використовуватись для викладу результатів роботи.

Нехай  $\Delta_{2n} = \{0 = x_0 < x_1 < \dots < x_{2n} = 2\pi\}$ ,  $x_k = k\pi/n$  — розбиття проміжку  $[0, 2\pi]$ . Розглянемо функцію

$$\Psi_{\beta,1}(t) = (\Psi_\beta * B_1)(t) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\psi(k)}{k} \cos\left(kt - \frac{(\beta+1)\pi}{2}\right),$$

де  $B_1 = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-1} \sin kt$  — ядро Бернуллі. Через  $S\Psi_{\beta,1}(\Delta_{2n})$  позначатимемо простір  $SK$ -сплайнів  $S\Psi_{\beta,1}(\cdot)$  за розбиттям  $\Delta_{2n}$ , тобто множину функцій вигляду

$$S\Psi_{\beta,1}(\cdot) = \alpha_0 + \sum_{k=1}^{2n} \alpha_k \Psi_{\beta,1}(\cdot - x_k), \quad \sum_{k=1}^{2n} \alpha_k = 0, \quad (8)$$

$$\alpha_k \in \mathbb{R}, \quad k = 0, 1, \dots, 2n.$$

Фундаментальним  $SK$ -сплайном називають функцію  $\overline{S\Psi}_{\beta,1}(\cdot) = \overline{S\Psi}_{\beta,1}(y, \cdot)$  вигляду (8), що задовольняє співвідношення

$$\overline{S\Psi}_{\beta,1}(y, y_k) = \delta_{0,k} = \begin{cases} 0, & k = \overline{1, 2n-1}, \\ 1, & k = 0, \end{cases}$$

де  $y_k = x_k + y$ ,  $x_k = k\pi/n$ ,  $y \in [0, \pi/n)$ . Сплайн  $\overline{S\Psi}_{\beta,1}(y, \cdot)$  породжує систему фундаментальних сплайнів вигляду  $\overline{S\Psi}_{\beta,1}(y, \cdot - x_k)$ ,  $k = \overline{0, 2n-1}$ , яка утворює базис в просторі  $S\Psi_{\beta,1}(\Delta_{2n})$ . Необхідні і достатні умови існування і єдиності фундаментального сплайну  $\overline{S\Psi}_{\beta,1}(y, \cdot)$  в залежності від співвідношення між  $y$  — зсувом вузлів інтерполяції та параметрами  $\psi$  і  $\beta$  твірного ядра  $\Psi_{\beta,1}$  досліджувались у роботах [8–12].

Оскільки на підставі означення  $(\psi, \beta)$ -похідної для ядра  $\Psi_{\beta,1}$  виконується рівність

$$(\Psi_{\beta,1}(\cdot))_\beta^\psi = B_1(\cdot), \quad (9)$$

то внаслідок (8) маємо

$$(S\Psi_{\beta,1}(\cdot))_\beta^\psi = \sum_{k=1}^{2n} \alpha_k B_1(\cdot - x_k). \quad (10)$$

Рівності в (9) та (10) розуміють як рівності між двома функціями з  $L$  (тобто майже скрізь). На підставі леми 2.3.4 роботи [2, с. 76] функція, що знаходиться в правій частині рівності (10) є сталою на кожному інтервалі  $(x_k, x_{k+1})$ . Отже, серед  $(\psi, \beta)$ -похідних будь-якого сплайну вигляду (8), а значить, і для фундаментального сплайну  $\overline{S\Psi}_{\beta,1}(\cdot)$  існує функція, яка є сталою на кожному інтервалі  $(x_k, x_{k+1})$ . Надалі саме таку функцію будемо розуміти під записом  $(\overline{S\Psi}_{\beta,1}(\cdot))_{\beta}^{\psi}$ .

**Означення.** Будемо казати, що для деякого дійсного числа  $y$  і розбиття  $\Delta_{2n}$  ядро  $\Psi_{\beta}(\cdot)$  вигляду (1) задовольняє умову  $C_{y,2n}$  (і записувати  $\Psi_{\beta} \in C_{y,2n}$ ), якщо для цього ядра існує єдиний фундаментальний сплайн  $\overline{S\Psi}_{\beta,1}(y, \cdot)$  і для нього виконуються рівності

$$\text{sign}(\overline{S\Psi}_{\beta,1}(y, t_k))_{\beta}^{\psi} = (-1)^k \varepsilon e_k, \quad k = \overline{0, 2n-1},$$

де  $t_k = (x_k + x_{k+1})/2$ ,  $e_k$  дорівнює або 0, або 1, а  $\varepsilon$  набуває значення  $\pm 1$  і не залежить від  $k$ .

Нижченаведена теорема дозволяє знаходити оцінки знизу колмогоровських поперечників класів згорток, породжених ядрами, що задовольняють умову  $C_{y,2n}$ .

**Теорема** (О. К. Кушпель [8, 13]). *Нехай при деякому  $n \in \mathbb{N}$  функція  $\Psi_{\beta}$  вигляду (1), що породжує класи  $C_{\beta,p}^{\psi}$ ,  $p = 1, \infty$ , задовольняє умову  $C_{y,2n}$ , коли  $y$  — точка, в якій функція  $|(\Psi_{\beta} * \varphi_n)(t)|$ ,  $\varphi_n(t) = \text{sign} \sin nt$  набуває максимального значення. Тоді*

$$d_{2n}(C_{\beta,\infty}^{\psi}, C) \geq \|\Psi_{\beta} * \varphi_n\|_C,$$

$$d_{2n-1}(C_{\beta,1}^{\psi}, L) \geq \|\Psi_{\beta} * \varphi_n\|_C.$$

У роботах [6–8, 10, 14, 15] були встановлені достатні умови включення  $\Psi_{\beta} \in C_{y,2n}$  для ядер вигляду (1). Це дозволило авторам зазначених робіт застосувати наведену вище теорему і одержати в ряді нових випадків точні оцінки поперечників  $d_m(C_{\beta,\infty}^{\psi}, C)$  та  $d_m(C_{\beta,1}^{\psi}, L)$ .

Сформулюємо основні результати роботи. Для кожного фіксованого  $q \in (0, 1)$  позначимо через  $n_q$  найменший з номерів  $n \geq 9$ , для яких виконується нерівність

$$\frac{43}{10(1-q)} q^{\sqrt{n}} + \frac{8}{3n-7\sqrt{n}} \frac{q}{(1-q)^2} \leq \left( \frac{1}{2} + \frac{2q}{(1+q^2)(1-q)} \right) \left( \frac{1-q}{1+q} \right)^{4/(1-q^2)}.$$

**Теорема 1.** *Нехай  $q \in (0, 1)$ . Тоді для довільного  $\beta \in \mathbb{R}$  і усіх номерів  $n \geq n_q$  виконуються нерівності (6) та (7).*

Доведення теореми 1 базується на нижченаведеному твердженні, яке містить зображення  $(q, \beta)$ -похідної фундаментального сплайну  $\overline{S\Psi}_{\beta,1}(y, \cdot) = \overline{SP}_{q,\beta,1}(y, \cdot)$ , породженого ядром Пуассона  $P_{q,\beta}$ .

**Лема.** *Нехай  $q \in (0, 1)$ ,  $\beta \in \mathbb{R}$ ,  $y = \theta_n \pi / n$ ,  $\theta_n$  — єдиний на  $[0, 1)$  корінь рівняння (5). Тоді для довільного  $t \in \left( \frac{(k-1)\pi}{n}, \frac{k\pi}{n} \right)$ ,  $k = \overline{1, 2n}$  при всіх натуральних  $n \geq n_q$  виконується рівність*

$$(\overline{SP}_{q,\beta,1}(y, t))_{\beta}^q = (-1)^{k+1} \frac{\text{sign} \sin \left( ny - \frac{\beta\pi}{2} \right)}{4nq^n} (P_q(t_k - y) + r_{n,\beta}^{(y)}),$$

в якій

$$P_q(t) = \frac{1}{2} + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\cos jt}{q^j + q^{-j}}$$

та справджується нерівність

$$|r_{n,\beta}^{(y)}| \leq \min_{t \in \mathbb{R}} \mathcal{P}_q(t).$$

**Теорема 2.** Нехай  $q \in (0, 1)$ . Тоді для довільного  $\beta \in \mathbb{R}$  та усіх номерів  $n \geq n_q$  мають місце рівності

$$\begin{aligned} d_{2n}(C_{\beta,\infty}^q, C) &= d_{2n-1}(C_{\beta,\infty}^q, C) = d_{2n-1}(C_{\beta,1}^q, L) = E_n(C_{\beta,\infty}^q)_C = E_n(C_{\beta,1}^q)_L = \\ &= \|P_{q,\beta} * \varphi_n\|_C = \frac{4}{\pi} \left| \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{q^{(2\nu+1)n}}{2\nu+1} \sin\left((2\nu+1)\theta_n\pi - \frac{\beta\pi}{2}\right) \right|, \end{aligned}$$

де  $\theta_n = \theta_n(q, \beta)$  – єдиний на  $[0, 1)$  корінь рівняння (5).

Зокрема, при  $n \geq n_q$  і  $\beta \in \mathbb{Z}$  виконуються рівності

$$\begin{aligned} d_{2n}(C_{\beta,\infty}^q, C) &= d_{2n-1}(C_{\beta,\infty}^q, C) = d_{2n-1}(C_{\beta,1}^q, L) = E_n(C_{\beta,\infty}^q)_C = \\ &= E_n(C_{\beta,1}^q)_L = \frac{4}{\pi} \operatorname{arctg} q^n, \quad \beta = 2k, \quad k \in \mathbb{Z}; \\ d_{2n}(C_{\beta,\infty}^q, C) &= d_{2n-1}(C_{\beta,\infty}^q, C) = d_{2n-1}(C_{\beta,1}^q, L) = E_n(C_{\beta,\infty}^q)_C = \\ &= E_n(C_{\beta,1}^q)_L = \frac{2}{\pi} \ln \frac{1+q^n}{1-q^n}, \quad \beta = 2k-1, \quad k \in \mathbb{Z}. \end{aligned}$$

Теорема 2 дозволяє записати асимптотичні при  $n \rightarrow \infty$  рівності для поперечників  $d_{2n}(C_{\beta,\infty}^q, C)$ ,  $d_{2n-1}(C_{\beta,\infty}^q, C)$  та  $d_{2n-1}(C_{\beta,1}^q, L)$ .

**Теорема 3.** Нехай  $q \in (0, 1)$  та  $\beta \in \mathbb{R}$ . Тоді при  $n \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} d_{2n}(C_{\beta,\infty}^q, C) &= d_{2n-1}(C_{\beta,\infty}^q, C) = d_{2n-1}(C_{\beta,1}^q, L) = E_n(C_{\beta,\infty}^q)_C = E_n(C_{\beta,1}^q)_L = \\ &= q^n \left( \frac{4}{\pi} + O(1) \frac{q^{2n}}{1-q^{2n}} \right), \end{aligned}$$

де  $O(1)$  – величина, рівномірно обмежена за  $n$ ,  $q$  та  $\beta$ .

1. Pinkus A.  $n$ -widths in approximation theory. – Berlin: Springer, 1985. – 291 p.
2. Корнейчук Н. П. Точные константы в теории приближения. – Москва: Наука, 1987. – 424 с.
3. Крейн М. Г. К теории наилучшего приближения периодических функций // Докл. АН СССР. – 1938. – **18**, № 4–5. – С. 245–249.
4. Никольский С. М. Приближения функций тригонометрическими полиномами в среднем // Изв. АН СССР. Сер. мат. – 1946. – **10**. – С. 207–256.
5. Бушанский А. В. О наилучшем в среднем гармоническом приближении некоторых функций // Исследования по теории приближения функций и их приложения. – Киев: Ин-т математики АН УССР, 1978. – С. 29–37.
6. Шевалдин В. Т. Поперечники классов сверток с ядром Пуассона // Мат. заметки. – 1992. – **51**, № 6. – С. 126–136.
7. Нгуен Тхи Тхьеу Хоа. Экстремальные задачи на некоторых классах гладких периодических функций: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Математический институт им. В. А. Стеклова РАН. – Москва, 1994. – 219 с.
8. Кушпель А. К. Точные оценки поперечников классов сверток // Изв. АН СССР. Сер. мат. – 1988. – **52**, № 6. – С. 1305–1322.

9. Шевалдин В. Т. Оценки снизу поперечников классов истокообразно представимых функций // Тр. Мат. ин-та АН СССР. – 1989. – **189**. – С. 185–201.
10. Шевалдин В. Т. Оценки снизу поперечников классов периодических функций с ограниченной дробной производной // Мат. заметки. – 1993. – **53**, № 2. – С. 145–151.
11. Степанец А. И., Сердюк А. С. О существовании интерполяционных  $SK$ -сплайнов // Укр. мат. журн. – 1994. – **46**, № 11. – С. 1546–1554.
12. Сердюк А. С. Про існування та єдиність розв'язку задачі рівномірної  $SK$ -сплайн інтерполяції // Там само. – 1999. – **51**, № 4. – С. 486–492.
13. Куштель А. К. Оценки поперечников классов сверток в пространствах  $C$  и  $L$  // Там само. – 1989. – **41**, № 8. – С. 1070–1076.
14. Степанец А. И., Сердюк А. С. Оценки снизу поперечников классов сверток периодических функций в метриках  $C$  и  $L$  // Там само. – 1995. – **47**, № 8. – С. 1112–1121.
15. Сердюк А. С. Поперечники та найкращі наближення класів згорток періодичних функцій // Там само. – 1999. – **51**, № 5. – С. 674–687.

Інститут математики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 23.10.2012

**А. С. Сердюк, В. В. Боденчук**

### **Оценки колмогоровских поперечников классов интегралов Пуассона**

*Доказано, что ядро Пуассона  $P_{q,\beta}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} q^k \cos(kt - \beta\pi/2)$ ,  $q \in (0, 1)$ ,  $\beta \in \mathbb{R}$  удовлетворяет условию  $C_{y,2n}$  начиная с некоторого номера  $n_q$ , зависящего только от  $q$ . Как следствие, для всех  $n \geq n_q$  установлены оценки снизу колмогоровских поперечников в пространстве  $C$  классов  $C_{\beta,\infty}^q$  интегралов Пуассона от функций, принадлежащих единичному шару в пространстве  $L_{\infty}$ . Полученные оценки совпали с наилучшими равномерными приближениями указанных классов тригонометрическими полиномами. Найдены точные значения поперечников классов  $C_{\beta,\infty}^q$  и показано, что подпространства тригонометрических полиномов порядка  $n - 1$  являются оптимальными для поперечников размерности  $2n - 1$ .*

**A. S. Serdyuk, V. V. Bodenchuk**

### **Estimates for Kolmogorov widths of classes of Poisson integrals**

*We prove that the Poisson kernel  $P_{q,\beta}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} q^k \cos(kt - \beta\pi/2)$ ,  $q \in (0, 1)$ ,  $\beta \in \mathbb{R}$  satisfies condition  $C_{y,2n}$  beginning from some number  $n_q$  that depends only on  $q$ . As a consequence, the lower bounds for Kolmogorov widths in the space  $C$  of classes  $C_{\beta,\infty}^q$  of Poisson integrals of functions from a unit ball in space  $L_{\infty}$  are found for all  $n \geq n_q$ . These estimates coincide with the best uniform approximation of the mentioned classes by trigonometric polynomials. As a result, the exact values of the widths of classes  $C_{\beta,\infty}^q$  are found, and it is shown that the subspaces of trigonometric polynomials of order  $n - 1$  are optimal for the widths of dimension  $2n - 1$ .*



УДК 681.142

**В. М. Заяць**

## **Клас нових функцій для побудови дискретних моделей коливних систем з широким спектром динамічних режимів**

*(Представлено академіком НАН України А. М. Самоїленком)*

*Запропоновано новий клас спеціальних функцій, які є комбінаціями показникових функцій з довільною основою та різним знаком показника. Підтверджено доцільність їх застосування до побудови та аналізу нелінійних дискретних моделей коливних систем з метою розширення діапазону можливих динамічних режимів.*

Дискретні за своєю природою моделі відіграють фундаментальну роль для розуміння суттєво нелінійних явищ і процесів, що мають місце в системах або окремих об'єктах самої різної природи [1–5]. При розробленні таких моделей слід виходити з того, щоб

- 1) забезпечити максимум простоти моделі з метою її аналізу досить простими способами;
- 2) забезпечити широкий спектр можливих коливних режимів для відтворення основних характеристик сигналу як в часовій, так і в частотній області, а також забезпечити бажану форму сигналу;
- 3) мати можливість змінювати параметри системи та початкові умови з метою проектування або аналізу реальних пристроїв, об'єктів та систем.

Оскільки в роботі йдеться про побудову дискретних коливних моделей, то слід виходити з того, щоб при малій амплітуді коливань рух відбувався від нульового положення рівноваги в напрямку її зростання, а при великих — в напрямку її зменшення. Цього можна досягти, якщо в матрицю переходу станів ввести експоненційну функцію, яка залежить від амплітуди коливань, при цьому знак при експоненті повинен бути від'ємним. Якщо права частина дискретної моделі в ролі нелінійної функції матиме добуток експоненти з від'ємним знаком при аргументі, що стоїть під експонентою, на змінну стану, то для невеликих амплітуд внесок експоненти буде менш істотним, ніж змінної стану, і рух у фазовому просторі відбуватиметься в бік зростання амплітуди. Коли амплітуда стане достатньо великою, внесок експоненти в амплітуду переважатиме значення амплітуди і на наступному кроці відбудеться її зменшення. Зауважимо, що встановлений режим буде досягнутий в тому випадку, якщо побудована система буде стійкою [6, 7]. Це вимагає проведення додаткових

---

© В. М. Заяць, 2013

досліджень моделі після її побудови. Відзначимо, що введення експоненти в матрицю переходу станів — далеко не єдиний спосіб забезпечити існування коливного процесу. Цього можна досягти і при виборі в ролі базової показникової функції з довільною основою, роль показника в якій виконуватиме амплітуда коливань, взята з від'ємним знаком. Очевидно, чим менша основа функції, тим більшого розмаху амплітуди слід очікувати. Роль базової функції можуть виконувати і гіперболічні функції або будь-які інші, які для малих значень аргументу змінюються слабше, ніж лінійна функція, а при великих аргументах їх вплив суттєвіший за лінійну функцію. Таким чином, з'являється можливість змінювати амплітуду коливань у широкому діапазоні.

Для забезпечення бажаної частоти коливань необхідно задати початкове значення фази коливань. Для цього слід ввести гармонійну функцію в матрицю переходу станів як один із співмножників. Роль аргументу цієї функції відіграватиме початкова фаза коливань.

Нарешті, найпростішим способом можна забезпечити зміну параметрів моделі, якщо ввести постійний коефіцієнт в праву частину рівнянь стану моделі ще одним співмножником.

Оскільки мова йде про побудову моделей другого порядку, то, комбінуючи різні функції від амплітуди коливань та задаючись різними тригонометричними функціями для задання початкової фази коливань, можна отримати цілий клас моделей з різними матрицями переходу станів. Кожна з цих моделей має свою динаміку і потребує детального дослідження.

У роботі [1] на основі описаного підходу запропоновано загальну дискретну модель коливних рухів другого порядку:

$$\begin{bmatrix} x_{m+1} \\ y_{m+1} \end{bmatrix} = af(-r) \begin{bmatrix} \cos \varphi l & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_m \\ y_m \end{bmatrix}. \quad (1)$$

Якщо скористатися підходом, описаним в [1] для визначення амплітуди коливань моделі (1), отримаємо:

$$f(-r) = \frac{1}{a} \quad (2)$$

або у випадку парності функції  $f$

$$r = g\left(\frac{1}{a}\right), \quad (3a)$$

а для непарної функції  $f$  маємо

$$r = g\left(-\frac{1}{a}\right), \quad (3б)$$

де  $g$  — функція, обернена до  $f$ , яку завжди можна визначити для однозначної неперервної функції. Відзначимо, що формули (3) справедливі, якщо композиція функцій  $f$  і  $g$  є тотожним перетворенням незалежно від порядку їх слідування і дає значення аргументу функції. У випадку неоднозначності функції  $f$  можна визначити її обернено відповідні функції на ділянках монотонності функції  $f$ . Для складних неоднозначних функцій обернена функція може бути записана лише в неявному вигляді. У цих випадках для оцінки амплітуди коливань більш доцільно застосовувати формулу (2).

**Нові функції на основі показникової з довільною основою.** Для побудови нової моделі введемо нову функцію як півсуму показникових функцій з основою  $b$ , яку названо показниковим синусом:

$$sb(x) = \frac{b^x - b^{-x}}{2}. \quad (4)$$

Тоді базова функція набуває вигляду:

$$f(-r) = -sb(r). \quad (5)$$

Неважко переконатися, що обернену функцію до (4), яку названо показниковим арксинусом, можна подати у вигляді:

$$g(x) = \text{arsb}(x) = \frac{\ln(x + \sqrt{x^2 + 1})}{\ln(b)}.$$

Внаслідок непарності функції (4) після підстановки останньої рівності в формулу (3б) отримаємо, що

$$r = \frac{\ln\left(\frac{(\sqrt{1+a^2}-1)}{a}\right)}{\ln(b)}.$$

З останньої рівності випливає, що в моделі (5) можуть виникати гармонічні рухи при  $a > 0$  і  $b < 1$ . Таким чином, наявність знаменника в останньому виразі сприяє появі коливних рухів незалежно від знака аргументу, з яким береться базова функція. Дійсно, взявши як базову функцію (5) з протилежним знаком під аргументом і застосувавши формулу (2), після ряду перетворень одержуємо значення амплітуди коливань

$$r = \frac{\ln\left(\frac{(\sqrt{1+a^2}+1)}{a}\right)}{\ln(b)}.$$

Колівання в моделі (5) виникатимуть, якщо  $b > 1$  при будь-яких додатних значеннях параметра  $a$ . У справедливості останньої формули можна переконатися після її підстановки в (2) та використання наведеного вище подання для оберненої функції.

Для побудови іншої моделі введено ще одну нову функцію як півсуму показникових функцій з основою  $b$ , яку назвемо показниковий косинус:

$$cb(x) = \frac{b^x + b^{-x}}{2}. \quad (6)$$

Тоді базова функція набуває вигляду:

$$f(-r) = cb(r). \quad (7)$$

Можна переконатися, що обернена функція до (6), яку названо показниковим арксинусом, може бути подана у вигляді:

$$g(x) = \text{arcb}(x) = \frac{\ln(x + \sqrt{x^2 - 1})}{\ln(b)}.$$

Аналогічно до описаних  $th(x)$  і  $cth(x)$  в [7], введемо в розгляд показниковий тангенс, який будемо позначати  $tb(x)$ , і показниковий котангенс, який позначатимемо  $ctb(x)$ . Використовуючи означення (4) і (6), можна записати

$$tb(x) = \frac{sb(x)}{ch(x)} = \frac{b^x - b^{-x}}{b^x + b^{-x}}; \quad ctb(x) = \frac{sb(x)}{ch(x)} = \frac{b^x + b^{-x}}{b^x - b^{-x}}. \quad (8)$$

Відповідні їм обернені функції — показниковий арктангенс та показниковий арккотангенс позначатимемо відповідно  $artb(x)$  і  $arctb(x)$  і їх можна визначити через елементарні функції так:

$$y = artb(x) = \frac{1}{2} \frac{\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right)}{\ln(b)}; \quad y = arctb(x) = \frac{1}{2} \frac{\ln\left(\frac{x+1}{x-1}\right)}{\ln(b)}. \quad (9)$$

Проведений аналіз поведінки спеціальних показникових функцій ( $sb$ ,  $cb$ ,  $tb$ ,  $ctb$ ) показує, що вони мають значно ширший спектр динамічних режимів, ніж гіперболічні. А тому їх введення має не тільки чисто академічне значення, а й прикладне, оскільки дозволяє ефективніше справлятися з проблемами моделювання динамічних режимів дискретних систем. По суті справи, гіперболічні функції є частковим випадком введених у розгляд спеціальних показникових функцій, які при виборі основи показника  $b$ , що дорівнює величині натурального логарифма, повністю збігаються з гіперболічними функціями. Тим не менше, основні властивості гіперболічних функцій, зв'язки між ними, значення похідних від цих функцій та обернені до них функції з точністю до множників збігаються при заміні елементарної функції  $\exp(x)$  на  $b^x$ . Основні властивості для спеціальних показникових функцій наведені у табл. 1.

**Гіперпоказникові спеціальні функції та їх основні властивості.** Розглянемо доцільність застосування функції вигляду

$$f(-r) = r^{-r} \quad (10)$$

до побудови дискретних моделей коливних процесів. Перш за все, ця функція є ні парною, ні непарною. Крім того, вона є неоднозначною навіть для додатних значень аргументу і розривною при від'ємних значеннях аргументу. Застосувавши (2) до описаної функції, отримаємо неявне рівняння для знаходження можливих амплітуд гармонічних коливань

$$r^r = a. \quad (11)$$

Таблиця 1. Основні властивості спеціальних показникових функцій

Функція $f(x)$	Похідна $f'(x)$	Обернена $g(x)$	Амплітуда $r$
$sh(x)$	$ch(x)$	$arsh(x)$	$\ln\left(\frac{\sqrt{1+a^2}+1}{a}\right)$
$ch(x)$	$sh(x)$	$arch(x)$	$\ln\left(\frac{1}{a} + \frac{\sqrt{1-a^2}}{a}\right)$
$th(x)$	$\frac{1}{ch^2(x)}$	$arth(x)$	$\frac{1}{2} \ln\left(\frac{a+1}{a-1}\right)$
$cth(x)$	$-\frac{1}{sh^2(x)}$	$arcth(x)$	$\frac{1}{2} \ln\left(\frac{1+a}{1-a}\right)$
$sb(x)$	$\ln(b) * cb(x)$	$arsb(x) = \frac{\ln(x + \sqrt{x^2 + 1})}{\ln(b)}$	$\frac{\ln\left(\frac{\sqrt{1+a^2}+1}{a}\right)}{\ln(b)}$



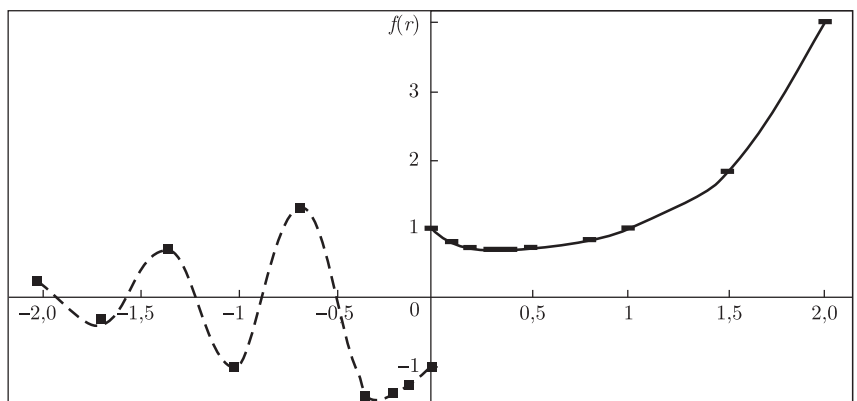


Рис. 1. Графік функції  $f(r) = r^r$

Якщо побудувати графік функції (11), який показано на рис. 1, можна побачити, що існує діапазон значень параметра  $0 < a < 1$ , де можливе виникнення двох гармонічних режимів.

Оскільки похідна функції (11), аналогічно (10), перетворюється на нуль при  $r = 1/e \cong 0,3679$ , а функція при цьому досягає свого мінімуму в точці 0,6922 (друга похідна додатна в цій точці), то можна твердити, що в діапазоні зміни параметра  $a$  від 0,6922 до 1 можливе існування двох гармонічних режимів. При  $a < 0,6922$  коливання, очевидно, будуть загасати. Відзначимо, що при від'ємних значеннях  $r$  ця функція має нескінченне число локальних екстремумів та розривів.

Наведену функцію (10) можна використати для побудови нового класу спеціальних функцій, які позначено  $sx(x)$ ,  $cx(x)$ ,  $tx(x)$ ,  $ctx(x)$  і названо гіперпоказниковим синусом, косинусом, тангенсом і котангенсом. Введемо такі означення

$$\begin{aligned}
 sx(x) &= \frac{x^x - x^{-x}}{2}; & cx(x) &= \frac{x^x + x^{-x}}{2}; \\
 tx(x) &= \frac{sx(x)}{cx(x)} = \frac{x^x - x^{-x}}{x^x + x^{-x}}; & ctx(x) &= \frac{cx(x)}{sx(x)} = \frac{x^x + x^{-x}}{x^x - x^{-x}},
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

виходячи з яких неважко переконалися у справедливості властивостей

$$cx^2(x) - sx^2(x) = 1 \quad \text{і} \quad ctx(x) = \frac{1}{tx(x)},$$

які мають місце і для гіперболічних функцій. Таким чином, можна стверджувати, що всі взаємні зв'язки, які мають місце для гіперболічних функцій, справедливі і для введених гіперпоказникових функцій. Зауважимо, що ці функції є повністю визначеними для додатних значень аргументу  $x$ . Для введених спеціальних показникових та гіперпоказникових функцій справедливий такий зв'язок з гіперболічними функціями:

$$sb(x) = \text{sh}(x \ln(b)) \quad \text{і} \quad sx(x) = \text{sh}(x \ln(b)).$$

В цьому можна легко переконалися, виходячи з означення гіперболічного синуса та використовуючи першу формулу (12). Застосовуючи наведені означення (12), можна показати

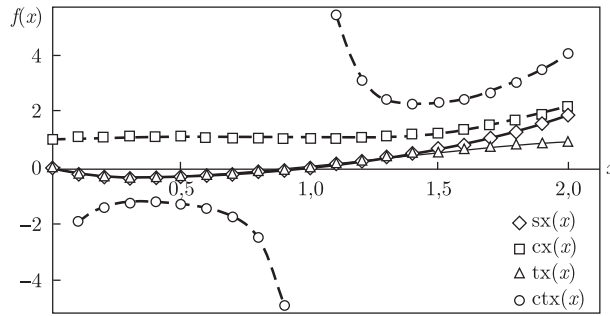


Рис. 2. Графіки гіперпоказникових функцій

справедливість аналогічних зв'язків і для всіх інших введених функцій. В явній формі неважко також виразити гіперболічний та гіперперпоказниковий синуси через показниковий синус таким чином:

$$\text{sh}(x) = sb\left(\frac{x}{\ln(b)}\right) \quad \text{і} \quad \text{sx}(x) = sb\left(\frac{x \ln(x)}{\ln(b)}\right).$$

На жаль, ні гіперболічні, ні показникові спеціальні функції в явній формі не виражаються через гіперпоказникові. Графіки гіперпоказникових функцій, що визначаються формулами (12), показані на рис. 2.

Відзначимо, що всі гіперпоказникові функції є ні парними, ні непарними, тому для аналізу гармонічного режиму доцільно застосовувати співвідношення (2).

Таким чином, проведений аналіз дозволяє зробити висновки щодо доцільності застосування тих або інших функцій для отримання широкого спектра динамічних коливних режимів. Із зіставлення отриманих виразів для визначення амплітуд коливань випливає, що застосування звичайної показникової функції з довільною основою  $b$  приводить до появи гармонічних режимів в значно ширшому діапазоні зміни параметра  $a$ , ніж використання експоненційної функції, оскільки з'являється можливість впливати на амплітуду коливань за рахунок зміни параметра  $b$ . Зіставляючи попарно вирази для знайдених амплітуд гармонічних коливань при використанні гіперболічних функцій з відповідними виразами при використанні спеціальних показникових функцій при двох знаках їх аргументів (крім  $sb$ ) та відповідними виразами при застосуванні гіперпоказникових функцій при двох знаках перед самими функціями (окрім  $sx$ ), можна зробити такі висновки:

1) використання введених спеціальних показникових функцій (6) та (8), які названі, відповідно, показниковим синусом, тангенсом та котангенсом і позначені  $sb$ ,  $tb$  та  $ctb$ , при побудові дискретних моделей типу (1) забезпечує появу режимів як при додатних значеннях аргументу (це має місце і у відповідних гіперболічних функціях), так і при від'ємних (що не спостерігається у гіперболічних функціях). Наявність параметра  $b$  у виразах для амплітуди коливань розширює діапазон її зміни порівняно з моделями, де застосовуються гіперболічні функції;

2) побудова дискретної моделі при використанні показникового косинуса, який визначений рівністю (6), якісно не змінює характер гармонічних режимів порівняно з використанням гіперболічного косинуса, але розширює діапазон зміни амплітуди коливань за рахунок зміни параметра  $b$ ;

3) найбільш доцільно застосовувати при побудові дискретних моделей нововведені гіперпоказникові функції, які названі, відповідно, гіперпоказниковим синусом, тангенсом та

котангенсом і позначені  $sx$ ,  $tx$  та  $ctx$ . Незважаючи на те, що ці функції відносяться до класу ні парних, ні непарних функцій, вони забезпечують появу гармонічних режимів як при їх використанні у вигляді (12), так і при зміні знака перед ними. Потрібно відзначити, що в останньому випадку можлива поява двох різних гармонічних режимів з амплітудами коливань, меншими за одиницю;

4) при застосуванні до побудови дискретної моделі гіперпоказникового косинуса нових якісних особливостей поведінки моделі в гармонічному режимі не виявлено, порівняно з використанням гіперболічного або показникового косинуса. Зауважимо, що в цьому випадку амплітуда коливань перевищує одиницю;

5) недолік застосування гіперпоказникових функцій до побудови дискретних моделей в тому, що отримані аналітичні вирази для оцінки амплітуди коливань мають неявний вигляд. По суті справи, це і є плата за доволі широкий діапазон гармонічних коливних режимів в моделях, де використані гіперпоказникові функції. Однак це не знецінює доцільності їх застосування до побудови дискретних моделей, оскільки ці режими повністю можуть бути вивчені при застосуванні графоаналітичних та числовоаналітичних методів аналізу [5].

1. Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э. Теория колебаний. – Москва: Наука, 1981. – 568 с.
2. Шарковский А. Н., Майстренко Ю. Л., Романенко Е. Ю. Разностные уравнения и их приложения. – Киев: Наук. думка, 1986. – 280 с.
3. Заяць В. М. Дискретні моделі коливних систем для аналізу їх динаміки. – Львів: Вид-во Укр. академії друкарства, 2011. – 284 с.
4. Заяць В. М. Построение и анализ дискретной модели дискретной колебательной системы // Кибернетика и системный анализ. – 2000. – № 4. – С. 161–165.
5. Самойленко А. М., Ронто М. И. Численно-аналитические методы исследования периодических решений. – Киев: Вища шк., 1976. – 180 с.
6. Видадь П. Нелинейные импульсные системы. – Москва: Энергия, 1974. – 336 с.
7. Заяць В. М. Аналіз динаміки та умов стійкості дискретних моделей коливних систем // Вісн. НУ “Львівська політехніка”. “Інформаційні системи та мережі”. – 2004. – № 519. – С. 132–142.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 30.10.2012

**В. М. Заяць**

### **Класс новых функций для построения дискретных моделей колебательных систем с широким спектром динамических режимов**

*Предложен новый класс специальных функций, которые являются комбинациями показательных функций с произвольной основой и разным знаком показателя. Подтверждена целесообразность их применения к построению и анализу нелинейных дискретных моделей колебательных систем с целью расширения диапазона возможных динамических режимов.*

**V. M. Zayats**

### **Class of new functions to build discrete models of oscillating systems with a wide range of dynamic regimes**

*A new class of special functions that are combinations of exponential functions with an arbitrary basis and different signs of the indicator is proposed. The expediency of their application to the construction and the analysis of nonlinear discrete models of oscillating systems in order to extend the range of possible dynamical regimes is substantiated.*

## Переход от одного локального минимума к другому в задаче упаковки неравных кругов в полосе минимальной длины

*Рассматривается задача упаковки неравных кругов в прямоугольник заданной ширины и минимальной длины. На основе идеи увеличения размерности пространства решений строится математическая модель задачи и исследуются ее свойства. Стратегия решения задачи включает построение стартовых точек, вычисление локальных минимумов, увеличение размерности пространства решений задачи и переход от одного локального минимума к другому, который обеспечивает уменьшение длины прямоугольника. Вычислены 146 известных тестовых примеров и 7 новых.*

Задачи упаковки кругов имеют ряд применений в различных отраслях промышленности, например, в легкой, машиностроительной, аэрокосмической, химической и др. [1]. Задача была впервые сформулирована как задача математического программирования в работе [2]. В [3] для упаковки кругов в прямоугольник фиксированных размеров предложены эффективные эвристические жадные алгоритмы V1.0 и V1.5, которые получили развитие в работах [4, 5]. В [6] приведен обзор наиболее эффективных моделей и методов для задач упаковки кругов и шаров. Метод перехода от одного локального минимума задачи к другому предложен в [7]. В указанной работе выбираются радиусы пары кругов, которые являются переменными и могут привести к уменьшению длины прямоугольника.

В нашей работе предполагается, что радиусы всех кругов являются переменными одновременно. Такой подход позволяет свести решение поставленной задачи к решению ряда подзадач математического программирования и разработать новый алгоритм перехода от одного локального минимума задачи к другому, при котором длина прямоугольника уменьшается. Это дало возможность улучшить большую часть известных тестовых примеров, представленных в [4, 5].

Рассмотрим круги  $C_i = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2: (x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 - (\hat{r}_i)^2 \leq 0\}$ , где  $\mathbf{u}_i = (x_i, y_i)$ ,  $i \in I = \{1, 2, \dots, n\}$ , и прямоугольный контейнер  $P(l) = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2: 0 \leq x \leq l, 0 \leq y \leq w\}$ , где  $l$  — переменная. Не теряя общности, полагаем

$$\hat{r}_1 \leq \hat{r}_2 \leq \dots \leq \hat{r}_n. \quad (1)$$

Очевидно, что в системе неравенств (1) имеется, по крайней мере, одно строгое неравенство  $\hat{r}_i < \hat{r}_{i+1}$ .

Вектор  $\mathbf{u} = (\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n) \in \mathbb{R}^{2n}$  определяет местоположение всех кругов  $C_i$ ,  $i \in I$ . В последующем круг  $C_i$ , транслированный на вектор  $\mathbf{u}_i$ , обозначается как  $C_i(\mathbf{u}_i)$ .

**Задача.** Определить вектор  $\mathbf{u}$ , гарантирующий размещение кругов  $C_i(\mathbf{u}_i)$ ,  $i \in I$ , без взаимных пересечений в  $P(l)$  и такой, что длина  $l$  достигает минимума  $l^*$ .

Математическую модель задачи можно представить следующим образом:

$$l^* = \min l \quad (2)$$

при условии, что  $Y = (\mathbf{u}, l) \in W \subset \mathbb{R}^{2n+1}$ , где

$$W = \{Y \in \mathbb{R}^{2n+1}: \Phi_{ij}(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 - (\hat{r}_i + \hat{r}_j)^2 \geq 0, 0 < i < j \in I, \\ \Phi_i(\mathbf{u}_i, l) = \min\{x_i - \hat{r}_i, l - (x_i + \hat{r}_i), y_i - \hat{r}_i, w - (y_i + \hat{r}_i)\} \geq 0, i \in I\}. \quad (3)$$

Задача (2), (3) является NP-трудной. Для успешного ее решения предлагается следующая стратегия:

- 1) построение начальных точек;
- 2) вычисление локальных минимумов;
- 3) переход от одного локального минимума к другому для получения хорошего приближения к глобальному минимуму.

Рассмотрим эти этапы подробнее.

Выберем длину прямоугольника  $l = l^s$ , гарантирующую размещение кругов  $C_i$  радиусом  $\hat{r}_i$ ,  $i \in I$ , в прямоугольнике  $P(l^s)$ . Пусть радиусы  $r_i$  кругов  $C_i$ ,  $i \in I$ , являются переменными и формируют вектор  $\mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_n) \in \mathbb{R}^n$ . Тогда  $\mathbf{X} = (\mathbf{u}, \mathbf{r}) \in \mathbb{R}^{3n}$  — вектор всех переменных. В дальнейшем круг  $C_i$  радиусом  $r_i$ , транслированный на вектор  $\mathbf{u}_i$ , обозначается как  $C_i(\mathbf{u}_i, r_i)$ .

Выберем точку  $\mathbf{X}^\Delta = (\mathbf{u}^\Delta, \mathbf{0}) = (\mathbf{u}^\Delta, 0, \dots, 0)$ , где  $\mathbf{u}^\Delta$  выбирается случайно, так что  $\mathbf{u}_i \in P(l^s)$ ,  $i \in I$ . Взяв  $\mathbf{X}^\Delta$  в качестве начальной точки, решаем задачу

$$F(\tilde{\mathbf{r}}) = \max F(\mathbf{r}) = \max \sum_{i=1}^n r_i \quad (4)$$

при условии, что

$$\mathbf{X} \in D \subset \mathbb{R}^{3n},$$

где

$$D = \{\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{3n}: \Phi_{ij}^r(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j, r_i, r_j) \geq 0, 0 < i < j \in I, \Phi_i^r(\mathbf{u}_i, r_i) \geq 0, \\ \varphi_i(r_i) = \hat{r}_i - r_i \geq 0, r_i \geq 0, i \in I\}. \quad (5)$$

Очевидно  $\mathbf{X}^\Delta \in D$ . В результате решения этой задачи получаем точку локального максимума  $\tilde{\mathbf{X}} = (\tilde{\mathbf{u}}, \tilde{\mathbf{r}})$ .

Задача (4), (5) имеет свойства задачи (2), (3), а также следующие дополнительные особенности:

- 1) из неравенств  $\varphi_i(r_i) \geq 0$ ,  $i \in I$ , в (5) следует, что если  $F(\tilde{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^n \tilde{r}_i = d$ , где  $d = \sum_{i=1}^n \hat{r}_i$  в точке локального максимума  $\tilde{\mathbf{X}} = (\tilde{\mathbf{u}}, \tilde{\mathbf{r}})$ , то круги  $C_i(\tilde{\mathbf{u}}_i, \tilde{r}_i) = C_i(\tilde{\mathbf{u}}_i, \hat{r}_i)$ ,  $i \in I$ , размещаются в прямоугольнике  $P(l^s)$ , т. е.  $\tilde{\mathbf{X}}$  — точка глобального максимума задачи (4), (5);
- 2) если точка глобального максимума  $\tilde{\mathbf{X}} = (\tilde{\mathbf{u}}, \tilde{\mathbf{r}})$  такая, что по крайней мере один из радиусов  $\tilde{r}_i < \hat{r}_i$ , то круги  $C_i(\tilde{\mathbf{u}}_i, \tilde{r}_i)$ ,  $i \in I$ , не могут быть размещены в прямоугольнике  $P(l^s)$ .

Пусть  $\tilde{\mathbf{X}} = (\tilde{\mathbf{u}}, \tilde{\mathbf{r}})$  — решение задачи (4), (5) и  $F(\tilde{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^n \tilde{r}_i = d$ . Взяв начальную точку  $(\tilde{\mathbf{u}}, l^s)$ , решаем задачу (2), (3). В результате получаем точку локального минимума  $(\mathbf{u}^*, l^*)$ . Перейдем теперь к общей схеме решения.

Пусть  $(\mathbf{u}^*, l^*)$  — точка локального минимума задачи (2), (3). Возьмем

$$l^k = l^* - \left(\frac{1}{2}\right)^k b, \quad b > 0, \quad k \in K = \{0, 1, 2, \dots, \alpha < \infty\}. \quad (6)$$

Очевидно, что  $(\mathbf{u}^*, l^k) \notin W$ , поскольку некоторые неравенства вида  $\Phi_i(\mathbf{u}_i, l^k) \geq 0, i \in I$ , не выполняются в точке  $(\mathbf{u}^*, l^k)$ . Поэтому построим точку  $(\eta^k, \mathbf{X}) = (\eta^k, \mathbf{u}^*, \tilde{\mathbf{r}}) \in \mathbb{R}^{3n+1}$ , где

$$\eta^k = \min\{\Phi_i(\mathbf{u}_i^*, \hat{r}_i, l^k), i \in I\}, \quad (7)$$

и взяв  $(\eta^k, \mathbf{X})$  в качестве начальной точки, решаем задачу:

$$\eta^* = \max \eta \quad (8)$$

при условии, что

$$(\eta, \mathbf{X}) \in G \subset \mathbb{R}^{3n+1},$$

где

$$\begin{aligned} G = \{(\eta, \mathbf{X}) \in \mathbb{R}^{3n+1} : \Phi_{ij}^r(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j, r_i, r_j) - \eta \geq 0, 0 < i < j \in I, \\ \Phi_i^r(\mathbf{u}_i, r_i) - \eta = \min\{x_i - r_i, l - (x_i + r_i), y_i - r_i, w - (y_i + r_i)\} - \eta \geq 0, \\ \hat{r}_i - r_i - \eta \geq 0, r_i \geq 0, i \in I, -\eta \geq 0\}, \\ \Phi_{ij}^r(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j, r_i, r_j) = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 - (r_i + r_j)^2. \end{aligned} \quad (9)$$

В результате решения получаем точку  $(\eta^{*k}, \mathbf{X}^{*k}) = (0, \mathbf{X}^{*k})$ .

Отметим, что в силу неравенств  $\hat{r}_i - r_i - \eta \geq 0, -\eta \geq 0, i \in I$ , глобальный максимум  $\eta^* = 0$  задачи (8), (9) всегда существует.

Пусть  $(0, \mathbf{X}^{*k})$  — точка глобального максимума задачи (8), (9). Это означает, что  $\mathbf{X}^{*k} \in D$  (5). Поэтому, взяв  $\mathbf{X}^{*k}$  в качестве начальной точки, решаем задачу (4), (5). Пусть  $\tilde{\mathbf{X}}^k = (\tilde{\mathbf{u}}^k, \tilde{\mathbf{r}}^k)$  — точка локального максимума задачи (4), (5).

Возможны два случая: 1)  $F(\tilde{\mathbf{r}}^k) = d$ ; 2)  $F(\tilde{\mathbf{r}}^k) < d$ .

Пусть  $F(\tilde{\mathbf{r}}^k) = d$  и  $k = 0$  в (6), т.е.  $\tilde{\mathbf{X}}^k = \tilde{\mathbf{X}}^0$ . Из равенства  $F(\tilde{\mathbf{r}}) = d$  следует, что  $\tilde{\mathbf{X}}^0 = (\tilde{\mathbf{u}}^0, \tilde{\mathbf{r}}^0)$ , где  $\tilde{\mathbf{r}}^0 = \hat{\mathbf{r}}$  — точка глобального максимума задачи (4), (5) и  $(\tilde{\mathbf{u}}^0, l^0) \in W$ . Взяв  $(\tilde{\mathbf{u}}^0, l^0)$  в качестве начальной точки и решив задачу (2), (3), получаем точку локального минимума  $(\mathbf{u}^*, l^*)$ . После этого, взяв  $k = 0$  в (6), формируем новую точку  $(\eta^0, \mathbf{X}^0) = (\eta^0, \mathbf{u}^*, l^0) \in G$  (9) и решаем последовательно задачи (8), (9); (4), (5) и (2), (3). В результате получаем точку локального минимума  $(\mathbf{u}^*, l^*)$  задачи (2), (3). Процесс продолжается до тех пор, пока не выполнится условие  $F(\tilde{\mathbf{r}}^0) < d$ . В этом случае мы выполняем специальный алгоритм перехода к другому локальному минимуму задачи (2), (3), изложенный ниже. Если не удалось получить  $F(\tilde{\mathbf{r}}^k) = d$ , увеличиваем  $k$  на 1 в (6) и вычисляем  $l^{k+1}$  и  $\eta^{k+1}$  (см. (7)). Затем строится точка  $(\eta^{k+1}, \mathbf{X}^{k+1}) \in G$  (9) и последовательно решаются

задачи (8), (9); (4), (5) и (2), (3) и т. д., пока не будет выполнено либо равенство  $F(\tilde{\mathbf{r}}^{k+1}) = d$ , либо неравенство  $(1/2)^{k+1}b < \varepsilon > 0$ , где  $\varepsilon$  — точность решения.

Если  $F(\tilde{\mathbf{r}}^{k+1}) = d$ , то взяв в (6)  $k = 0$ , формируем новую точку  $(\eta^0, \mathbf{X}^0) = (\eta^0, \tilde{\mathbf{u}}^{k+1}, \tilde{\mathbf{r}}^{k+1}) = (\eta^0, \tilde{\mathbf{u}}^{k+1}, \hat{\mathbf{r}}) \in G$  (9) и решаем последовательно задачи (8), (9); (4), (5) и (2), (3) и т. д.

Если же  $(1/2)^{k+1}b < \varepsilon$ , то либо вычисляем новую точку  $\mathbf{X}^\Delta$  (см. (4), (5) и решаем последовательно задачи (4), (5) и (2), (3), либо выбираем точку  $(\mathbf{u}^*, l^*)$  в качестве приближения к точке глобального минимума задачи (2), (3).

Если  $F(\tilde{\mathbf{r}}^k) < d$ , то выполняем переход от точки локального максимума  $\tilde{\mathbf{X}}^k$  к другой  $\tilde{\mathbf{X}} = (\tilde{\mathbf{u}}, \tilde{\mathbf{r}})$ , так что  $F(\tilde{\mathbf{r}}) > F(\tilde{\mathbf{r}}^k)$ . Процесс продолжается, пока либо  $F(\tilde{\mathbf{r}}) = d$ , либо  $(1/2)^k b < \varepsilon$ .

Для решения задач нелинейного программирования (2), (3); (4), (5) и (8), (9) выбран пакет Interior Point Optimizer (IPOPT) [8], в котором используется информация о градиентах и гессианах, и концепция  $\varepsilon$ -active неравенств [9].

Рассмотрим способ перехода от одного локального максимума задачи (4), (5) к другому.

Пусть  $\tilde{\mathbf{X}} = (\tilde{\mathbf{u}}, \tilde{\mathbf{r}})$  — точка локального максимума задачи (4), (5) и  $F(\tilde{\mathbf{r}}) < d$ . Рассмотрим следующую вспомогательную задачу:

$$\max \Gamma(\mathbf{r}) = \max \sum_{i=1}^n r_i^2 \quad (10)$$

при условии, что  $\mathbf{X} = (\mathbf{u}, \mathbf{r}) \in M \supset D \subset \mathbb{R}^{3n}$ ,

$$M = \{\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{3n}, \Phi_{ij}(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j, r_i, r_j) \geq 0, 0 < i < j \in I, \Phi_i^r(\mathbf{u}_i, r_i) \geq 0, \\ \psi_{1i}(r_i) = \hat{r}_{i_n} - r_i \geq 0, \psi_{2i}(r_i) = r_i - \hat{r}_{i_1} \geq 0, i \in I\}, \quad (11)$$

т. е. ограничения  $\varphi_i(r_i) \geq 0, r_i \geq 0, i \in I$ , задачи (4), (5) заменяются неравенствами  $\psi_{1i}(r_i) \geq 0, \psi_{2i}(r_i) \geq 0, i \in I$ , а линейная функция цели  $F(\mathbf{r})$  — квадратичной  $\Gamma(\mathbf{r})$ . Таким образом, переменные  $r_i, i \in I$ , не могут быть меньше минимального  $\hat{r}_1$  и больше максимального  $\hat{r}_n$  исходного радиуса. Это означает, что некоторые неравенства  $\varphi_i(r_i) \geq 0, i \in I$ , могут не выполняться.

Вычислим вектор наискорейшего подъема  $\mathbf{Y}^0$  в точке  $\tilde{\mathbf{X}}$  для задачи (10), (11) и построим точку

$$\mathbf{X}^\nu = \tilde{\mathbf{X}} + \left(\frac{1}{2}\right)^{\nu-1} \mathbf{Y}^0, \quad \nu = 1, 2, \dots \quad (12)$$

**Замечание 1.** В силу отношения (12) имеем  $\Gamma(\mathbf{r}^\nu) > \Gamma(\tilde{\mathbf{r}})$  для любого  $\nu$ . Это позволяет определить такое  $m$ , что если  $\nu \geq m$ , то  $\mathbf{X}^\nu \neq \tilde{\mathbf{X}}$  и  $\mathbf{X}^\nu \in M$ , т. е.  $C_i(\mathbf{u}_i^\nu, r_i^\nu), i \in I$ , не пересекаются и  $C_i(\mathbf{u}_i^\nu, r_i^\nu) \subset P(l^0), i \in I$ .

**Замечание 2.** Может оказаться, что  $\Gamma(\mathbf{r}^\nu) > \Gamma(\hat{\mathbf{r}})$ .

Из (12) следует, что  $r_i^\nu = \tilde{r}_i + (1/2)^{\nu-1} y_i^0, i \in I$ . Так как вектор  $\mathbf{Y}^0$  вычисляется для задачи (10), (11), то  $r_i \in [\hat{r}_1, \hat{r}_n], i \in I$ . Следовательно, в общем случае  $\mathbf{X}^\nu \notin D$ .

Таким образом, для части координат вектора  $\mathbf{X}^\nu$  имеем  $r_i^\nu \geq \tilde{r}_i, i \in I_1 \subset I$ , а для оставшейся части —  $r_j^\nu < \tilde{r}_j, j \in I_2 \subset I$ . Предположим, что множество  $I_1$  состоит из  $q$  элементов, а множество  $I_2$  — из  $p$  элементов, т. е.  $n = q + p, I_1 \cap I_2 = \emptyset$  и  $I_1 \cup I_2 = I$ .

Пусть  $\nu = m$ . Построим вектор  $\tilde{\mathbf{X}}^{0m} = (\tilde{\mathbf{u}}_1^{0m}, \tilde{\mathbf{u}}_2^{0m}, \dots, \tilde{\mathbf{u}}_n^{0m}, \tilde{r}_1^{0m}, \tilde{r}_2^{0m}, \dots, \tilde{r}_n^{0m})$  на основе точек  $\tilde{\mathbf{X}}$  и  $\mathbf{X}^m$  следующим образом.

Пусть  $r_i^m > \tilde{r}_i$  и  $r_j^m < \tilde{r}_j$ . Если выполняются неравенства

$$\tilde{r}_i < r_j^m, \quad \tilde{r}_j < r_i^m, \quad (13)$$

то координаты  $\check{r}_j^{0m}$ ,  $\check{r}_i^{0m}$ ,  $\check{\mathbf{u}}_j^{0m}$  и  $\check{\mathbf{u}}_i^{0m}$  точки  $\check{\mathbf{X}}^{0m}$  принимают вид

$$\begin{aligned} \check{r}_i^{0m} &= \min\{r_i^m, \hat{r}_j\}, & \check{\mathbf{u}}_i^{0m} &= \mathbf{u}_j^m, \\ \check{r}_j^{0m} &= \min\{r_j^m, \hat{r}_i\}, & \check{\mathbf{u}}_j^{0m} &= \mathbf{u}_i^m. \end{aligned} \quad (14)$$

Если не существует  $i$ , такое, что выполняются неравенства (13), то берем

$$\check{r}_j^{0m} = r_j^m, \quad \check{\mathbf{u}}_j^{0m} = \mathbf{u}_j^m. \quad (15)$$

Если компоненты  $r_i^m$  и  $\mathbf{u}_i^m$  не принимают участие в построении (14), то берем

$$\check{r}_i^{0m} = r_i^m, \quad \check{\mathbf{u}}_i^{0m} = \mathbf{u}_i^m. \quad (16)$$

Существует целое число  $N$ , такое, что если  $v > N$ , то  $\check{\mathbf{X}}^{0v} = \mathbf{X}^v$ .

**Теорема.** Пусть  $\check{\mathbf{X}} = (\check{\mathbf{u}}, \check{\mathbf{r}})$  — точка локального максимума, полученная из начальной точки  $\check{\mathbf{X}}^{0m}$ . Если  $m \leq N$ , то  $\Gamma(\check{\mathbf{r}}) > \Gamma(\tilde{\mathbf{r}})$ .

Таким образом, если условия теоремы выполняются, то точка  $\check{\mathbf{X}}^{0m} \neq \mathbf{X}^m$  и отличается от точки  $\tilde{\mathbf{X}}$  порядком компонент, соответствующих кругам  $C_j$ ,  $j \in I$ .

На основе теоремы предлагается следующий алгоритм перехода от одного локального минимума к другому. Пусть  $\nu = m$  и  $(\mathbf{u}^{*0}, l^{*0})$  — точка локального минимума задачи (2), (3). Мы выбираем  $l = l^0 = l^{*0} - b$  (см. (10)) и строим точку  $\mathbf{X}^\square = (\mathbf{u}^{*0}, \hat{\mathbf{r}})$ . Очевидно, что  $\mathbf{X}^\square \notin D$  (см. (4), (5)) вследствие неравенств вида  $\Phi_i(r_i, \mathbf{u}_i, l^0) \geq 0$ ,  $i \in I$ . Поэтому, взяв начальную точку  $(\eta^0, \mathbf{X}^\square)$  (см. (7)), решаем задачу (8), (9). В результате решения получаем точку глобального максимума  $(0, \mathbf{X}^0)$ . Взяв начальную точку  $\mathbf{X}^0$ , вычисляем точку локального максимума  $\check{\mathbf{X}}$  задачи (4), (5).

Пусть  $F(\tilde{\mathbf{r}}) < d$ , т.е. круги  $C_i(\tilde{\mathbf{u}}_i, \hat{r}_i)$ ,  $i \in I$ , не размещаются в прямоугольнике  $P(l^0)$ . Вычисляем вектор наискорейшего подъема  $\mathbf{Y}^0$  в точке  $\tilde{\mathbf{X}}$  для задачи (10), (11) и строим вектор  $\check{\mathbf{X}}^{0m}$  в соответствии с отношениями (13), (14). Для того чтобы учесть замечание 2, введем функцию

$$T(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n (\min(r_i, \hat{r}_i))^2 \quad (17)$$

и обозначим  $\sigma = \sum_{i=1}^n \hat{r}_i^2$ .

Если  $T(\check{\mathbf{r}}^{0m}) > T(\tilde{\mathbf{r}})$  и  $T(\check{\mathbf{r}}^{0m}) < \sigma$ , расположим радиусы  $\check{r}_i^{0m}$ ,  $i \in I$ , в возрастающем порядке (см. (1))

$$\check{r}_{j_1}^{0m} \leq \check{r}_{j_2}^{0m} \leq \dots \leq \check{r}_{j_n}^{0m} \quad (18)$$

и перенумеруем круги  $C_{j_1}, C_{j_2}, \dots, C_{j_n}$  в соответствии с системой неравенств (1). В результате круги имеют другие номера  $1, 2, \dots, n$ . Затем строим новую точку  $\check{\mathbf{X}}^{0m}$ , учитывая эти



Таблица 1. Результаты для третьей группы примеров

Пример	$n$	$w$	$l^*$	Плотность упаковки, %
SY36	125	19	<b>42,5946</b>	88,23
SY125	150	20	<b>40,2342</b>	88,34
Y1236	175	20	<b>54,1324</b>	88,26
SY356	225	19	<b>70,2894</b>	88,60
SY1256	250	19	<b>78,1337</b>	88,56
SY12356	275	22	<b>72,9074</b>	88,83
SY565	300	25	<b>69,4508</b>	88,83

новые номера. После этого вычисляется новый вектор наискорейшего подъема  $\mathbf{Y}^0$  в новой точке  $\check{\mathbf{X}}^{0m}$  для задачи (10), (11) и опять строится точка  $\check{\mathbf{X}}^{0m}$  в соответствии с отношениями (13), (16) и т. д. Каждый раз радиусы  $\check{r}_i^{0m}$ ,  $i \in I$ , располагаются в возрастающем порядке (18) и перенумеровываются в соответствии с соотношением (1). Процесс продолжается, пока не выполнится неравенство  $\|\mathbf{Y}^0\| < \varepsilon$ , где  $\varepsilon > 0$  — точность решения задачи.

Если радиусы кругов больше, чем исходные значения  $\hat{r}_i$ ,  $i \in I$ , то строим точку

$$\check{\check{\mathbf{X}}}^{0m} = (\check{\check{u}}_1^{0m}, \check{\check{u}}_2^{0m}, \dots, \check{\check{u}}_n^{0m}, \min(r_1^{0m}, \hat{r}_1), \min(r_2^{0m}, \hat{r}_2), \dots, \min(r_n^{0m}, \hat{r}_n)) \in D.$$

Если  $T(\check{\mathbf{r}}^{0m}) = \sigma$  (см. (17)), то  $\check{\check{\mathbf{X}}}^{0m}$  является точкой глобального максимума задачи (4), (5). Взяв начальную точку  $(\check{\check{\mathbf{u}}}^{0m}, l^0) \in W$ , решаем задачу (2), (3) и т. д.

Если  $T(\check{\mathbf{r}}^{0m}) < \sigma$ , то взяв начальную точку  $\check{\check{\mathbf{X}}}^{0m}$ , решаем задачу (4), (5). Пусть  $\check{\check{\mathbf{X}}}^{0m}$  — решение задачи (4), (5). Если  $F(\check{\check{\mathbf{r}}}^{0m}) = d$ , то  $\check{\check{\mathbf{X}}}^{0m}$  является точкой глобального максимума задачи (4), (5). Взяв начальную точку  $(\check{\check{\mathbf{u}}}^{0m}, l^0) \in W$ , решаем задачу (2), (3) и т. д.

Если  $T(\check{\mathbf{r}}^{0m}) \leq T(\check{\mathbf{r}})$  или  $F(\check{\mathbf{r}}^{0m}) < d$ , то полученный результат выбирается в качестве приближения к глобальному минимуму задачи (2), (3).

Рассмотрим три группы примеров. Первая группа состоит из 128 тестовых примеров, введенных и вычисленных в работе [4]. Во вторую группу входит 18 примеров, протестированных в [5]. Третью группу составляют 7 новых примеров для большего количества кругов. В 138 примерах, входящих в первую и вторую группы, получены лучшие результаты. Результаты решения всех примеров приведены на странице: <http://uploaders.com.ua/pfiles/12413/SY+KBG.doc> (результаты, полученные для последней группы примеров, приведены в табл. 6).

1. Castillo I., Kampas F. J., Pinter J. D. Solving circle packing problems by global optimization: Numerical results and industrial applications // *Europ. J. of Operational Research.* – 2008. – **191**. – P. 786–802.
2. Рвачев В. Л., Стоян Ю. Г. Алгоритм решения задачи оптимального раскроя с круговыми выкройками при наличии ограничений на расстояния между парами выкроек // *Кибернетика.* – 1965. – **№ 3**. – С. 73–83.
3. Huang W. Q., Li Y., Akeb H., Li C. M. Greedy algorithms for packing unequal circles into a rectangular container // *J. of the Operational Research Society.* – 2005. – **56**, No 5. – P. 539–548.
4. Kubach T., Bortfeldt A., Gehring H. Parallel greedy algorithms for packing unequal circles into a strip or a rectangle // *Central Europ. J. of Operations Research.* – 2009. – **17**, No 4. – P. 461–477.
5. Akeb H., Hifi M., Negre S. An augmented beam search-based algorithm for the circular open dimension problem // *Computers & Industrial Engineering.* – 2011. – **61**, No 2. – P. 373–381.
6. Hifi M., M'Hallah R.. A literature review on circle and sphere packing problems: models and methodologies // *Advances in Operations Research.* – 2009. – **2009**. – 150624, 22 p.

7. Stoyan Yu. G., Yaskov G. N. A mathematical model and a solution method for the problem of placing various-sized circles into a strip // *Europ. J. of Operational Research.* – 2004. – **156**. – P. 590–600.
8. Wachter A., Biegler L. T. On the implementation of a primal-dual interior point filter line search algorithm for large-scale nonlinear programming // *Math. Programming.* – 2006. – **106**, No 1. – P. 25–57.
9. Stoyan Yu., Yaskov G. Packing congruent hyperspheres into a hypersphere // *J. of Global Optimization.* – 2012. – **52**, No 4. – P. 855–868.

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

*Поступило в редакцию 30.07.2012*

Член-корреспондент НАН України Ю. Г. Стоян, Г. М. Яськов

### **Перехід від одного локального мінімуму до іншого в задачі пакування нерівних кругів у смузї мінімальної довжини**

*Розглядається задача пакування нерівних кругів у прямокутник заданої ширини та мінімальної довжини. На основі ідеї збільшення розмірності простору розв'язків будується математична модель задачі та досліджуються її властивості. Стратегія розв'язання задачі включає побудову вихідних точок, обчислення локальних мінімумів, збільшення розмірності простору розв'язків задачі та перехід від одного локального мінімуму до іншого, що забезпечує зменшення довжини прямокутника. Обчислено 146 відомих тестових прикладів та 7 нових.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine Yu. G. Stoyan, G. N. Yaskov

### **Transition from one local minimum to another one in the problem of packing of non-equal circles into a strip of minimal length**

*The packing of non-equal circles into a rectangle of given width and minimal length is considered. Based on the idea of increasing the problem dimension, we construct a mathematical model of the problem and its characteristics. A solution strategy involves the construction of starting points, calculation of local minima, increase of the dimension of the space of solutions of the problem, and the transition from one local minimum to another one such that the rectangle length decreases. 146 known benchmark instances and 7 new ones are calculated.*

## Математическое моделирование одного класса сложных систем с применением нечеткой логики

*Строится трехмерная математическая модель кристаллизации металла с учетом конвективного теплообмена. При управлении этим процессом используется нечеткая логика. Методом Рунца строятся приближенные решения, сходящиеся к точному решению в  $W_2^1$  и  $C$ .*

1. Рассмотрим область  $\Omega = \{(x_1, x_2, x_3) : r^2 < x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 < R^2\}$  и через  $\Gamma^-$  и  $\Gamma^+$  обозначим следующие сферы:

$$\Gamma^- = \{(x_1, x_2, x_3) : x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = r^2\}, \quad \Gamma^+ = \{(x_1, x_2, x_3) : x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = R^2\}.$$

Пусть  $\Gamma_0$  — гладкая связная поверхность без самопересечений, лежащая внутри  $\Omega$ , которая разбивает ее на две подобласти  $\Omega^+$  и  $\Omega^-$ , т.е.  $\Omega = \Omega^+ \cup \Omega^-$ , причем сфера  $\Gamma^-$  лежит внутри ограниченной области, границей которой является  $\Gamma_0$ . Рассмотрим краевую задачу со свободной границей  $\Gamma_0$ . Требуется определить тройку  $(u^\pm(x), \Gamma_0)$  по следующим условиям:

$$\begin{aligned} \nabla^2 u^\pm(x) &= 0, & x \in \Omega^\pm; & & u^\pm(x)|_{\Gamma^\pm} &= B^\pm(x); \\ u^\pm(x) &= 1, & |\nabla u^-(x)| - |\nabla u^+(x)| &= 0, & x \in \Gamma_0. \end{aligned} \quad (1)$$

При этом  $B^\pm(x) \in C^{3+\alpha}(\Gamma^\pm)$ ,  $u^\pm(x) \in C^{3+\alpha}(\overline{\Omega^\pm})$ , а  $\Gamma_0$  принадлежит классу  $C^\infty$  [1].

Затем введем в рассмотрение функцию  $u(x)$ , заданную следующим образом:  $u = u^-(x)$  при  $x \in \Omega^-$  и  $u = u^+(x)$  при  $x \in \Omega^+$ . Тогда функцию  $u(x)$  можно найти из условия минимума функционала  $I(u, \Gamma_0) = \iint_{\Omega} |\nabla u|^2 dx_1 dx_2 dx_3$  на соответствующем множестве  $R$  допустимых функций [2]. Это следует из формулы первой вариации интегрального функционала с неизвестной областью интегрирования [2].

Далее, удобно представить функционал  $I$  в сферических координатах:

$$I(u, \Gamma_0) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_r^R \left( u_\rho^2 + \frac{1}{\rho^2} u_\theta^2 + \frac{1}{\rho^2 \sin^2 \theta} u_\varphi^2 \right) \rho^2 \sin \theta \, d\varphi \, d\theta \, d\rho. \quad (2)$$

**Лемма 1.** Пусть тройка  $(u^\pm(x), \Gamma_0)$  является классическим решением задачи (1). Тогда эта тройка будет стационарной для функционала (2) на множестве  $R$ . Обратно, каждая стационарная тройка  $(u^\pm(x), \Gamma_0)$  функционала (2) на множестве  $R$ , где  $\Gamma_0$  — достаточно гладкая связная поверхность, является решением задачи (1).

Сформулированная задача (1) получается из задачи, изученной в [1] в случае  $\vec{V} = 0$ , т.е. в случае бесконечно большой вязкости,  $Re = 0$ . Поэтому в дальнейшем под решением

задачи (1) при  $\text{Re} = 0$  будем понимать функции  $\vec{V}(x) = 0$ ,  $u^+(x)$  и  $u^-(x)$ , заданные в  $\Omega^\pm$ . Из условий (1) следует, что  $\Gamma_0$  — ни что иное, как линия уровня функции  $u(x)$ , т. е:

$$\Gamma_0 = \{x \in \Omega: u(x) = 1\}.$$

Если предположить выполнение условия

$$\pm(B^\pm(x) - 1) \geq \varepsilon_0 > 0, \quad x \in \Gamma^\pm,$$

где  $\varepsilon_0$  — некоторая постоянная, тогда поверхность  $\Gamma_0$  лежит внутри области  $\Omega$  и представляет собой поверхность класса  $C^{4+\alpha}$ , не имеющую самопересечений и располагающуюся относительно  $\Gamma^+$  и  $\Gamma^-$  аналогично поверхности  $\Gamma_t$  (свободная поверхность), изученной в [1]. Следовательно, рассматривая функцию  $u(x)$  в одной из областей  $\Omega^\pm$  и принимая во внимание лемму о нормальной производной, находим, что

$$\frac{\partial u}{\partial n} = |\nabla u| \geq \varepsilon > 0, \quad x \in \Gamma_0,$$

где  $n$  — нормаль к  $\Gamma_0$ , направленная в сторону  $\Omega_0^+$ , а  $\varepsilon$  — некоторая постоянная. Отсюда, применяя теорему о неявной функции, следует, что  $\Gamma_0$  принадлежит классу  $C^\infty$ , так как этому классу в некоторой окрестности  $\Gamma_0$  принадлежит гармоническая функция  $u(x)$ .

**2.** Минимум функционала (2) на множестве  $R$  будем искать при помощи сумм:

$$u_n = B^+ + \frac{R^2 - \rho^2}{R^2 - r^2}(B^- - B^+) + (R^2 - \rho^2)(\rho^2 - r^2) \sum_{k=0}^n C_k \rho^k y_k(\varphi, \theta),$$

где  $y_k(\varphi, \theta)$  — сферические функции. Неизвестные коэффициенты  $C_k$  определяют при помощи метода Ритца. Тогда поверхность  $\Gamma_0: \rho = \rho_0(\varphi, \theta)$  определяется из уравнения  $u_n(\varphi, \theta, \rho_0(\varphi, \theta)) = 1$ . При этом необходимо учесть, что  $|\nabla u(x)| \geq \varepsilon_0 > 0$  в  $\bar{\Omega}$ , где  $\varepsilon_0$  — некоторая постоянная [2].

**Лемма 2.** При малых  $t$  справедливо представление

$$\Gamma_t: \rho(\varphi, \theta, t) = \rho_0(\varphi, \theta) - \text{Re} \frac{u_1^\pm(\varphi, \theta, t)}{|\nabla A^\pm(\varphi, \theta)|} + 0(\text{Re}), \quad (\varphi, \theta) \in \Gamma_0. \quad (3)$$

Здесь  $\text{Re}$  — число Рейнольдса, а  $u_1^\pm(\varphi, \theta, t)$  — первое приближение исходной задачи, изученной в [1].

В частности, для нулевого приближения  $u_0(\varphi, \theta)$  из уравнения

$$u_0 = B^+ + \frac{R^2 - \rho^2}{R^2 - r^2}(B^- - B^+) + (\rho^2 - r^2)(R^2 - \rho^2)C_0 = 1$$

легко найти поверхность  $\rho_0(\varphi, \theta)$ .

Рассмотрим величину  $\varepsilon_n = I(u_n, \Gamma_0) - I(u, \Gamma_0)$ , где  $u$  — точное решение задачи (1). Тогда можно установить, что  $\varepsilon_n \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ , если  $C_k$  — коэффициенты Ритца. Используя затем результаты Канторовича Л. В. по минимизации квадратичных функционалов аналогично тому, как это сделано в [1], можно доказать следующее утверждение.

**Теорема 1.** Последовательность приближений Рунца  $u_n$  сходится к решению задачи (1) и по норме в  $W_2^1$  и  $C$ , причем  $\varepsilon_n = O(\omega^{(3)}(u, 1/n)/n^2)$ , и если  $\lim_{n \rightarrow \infty} \omega^{(3)}(u, 1/n)n^{-1}(\ln n)^{1+\varepsilon} = 0$ , то

$$\|u - u_n\|_{C(\bar{\Omega})} \leq C_1 \omega^{(3)}\left(u, \frac{1}{n}\right) n^{-1} + C_2 \sum_{S=m}^{\infty} \omega^{(3)}\left(u, \frac{1}{2^S}\right) 2^{-S},$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — некоторые постоянные;  $\omega^{(3)}(u, 1/n)$  — максимальный модуль непрерывности производных третьего порядка функции  $u(x)$  и  $2^{m-1} \leq n < 2^m$ .

*Замечание.* В случае двух геометрических переменных имеют место оценки:

$$\varepsilon_n = O\left(\frac{1}{n^{2(2+\alpha)}}\right), \quad \|u_n - u\|_{C(\bar{\Omega})} \leq C_1 \sqrt{\varepsilon_n \ln \frac{n}{\varepsilon_n}} + C_2 \sqrt{\varepsilon_n}. \quad (4)$$

В работе [1] изучены  $k$ -е приближения  $(\vec{V}, u_k^\pm, \rho_k)$  исходной задачи, являющиеся функциями класса  $H^{2+\alpha, (2+\alpha)/2}(\bar{\Omega}^\pm)$ , построены системы уравнений, решениями которых они являются. Формулы (3), (4) позволяют исследовать  $\Gamma_t$  в зависимости от  $\text{Re}$ .

**3.** Пусть  $T^*$  — температура, которую должна достичь поверхность  $\partial\Omega$ . Эта температура достигается за счет воздействия тепловых потоков мощности  $w_1, w_2, w_3$ , причем мощность одного из них  $w_3$  равномерно распределена в центре  $\partial\Omega$ , а два других  $w_1$  и  $w_2$  сконцентрированы по краям  $\partial\Omega$  [3]. Далее будет предложен метод нечеткого управления в данном классе задач, который имеет место в спецметаллургии [4].

Пусть  $X_1, X_2, \dots, X_n$  — факторы, влияющие на процесс кристаллизации, а  $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$  — условия, при которых происходит появление нового слитка. Тогда нечеткое управление в нашей модели можно представить в виде функционального отображения  $X = \{X_1, X_2, \dots, X_n\} \rightarrow Y = \{Y_1, Y_2, \dots, Y_n\}$ .

В простейшем случае, например, в качестве терм-множества лингвистических переменных  $x_1, x_2, x_3$ , где  $x_1 = \{\text{“температура слитка”}\}$ ,  $x_2 = \{\text{“способ нагрева”}\}$ ,  $x_3 = \{\text{“слитков металла”}\}$ , можно использовать соответственно множества:  $T = \{\text{“минимальная”, “средняя”, “максимальная”}\}$ ,  $W = \{\text{“минимальный”, “средний”, “максимальный”}\}$ ,  $L = \{\text{“минимальный”, “средний”, “максимальный”}\}$ . Следовательно, получим:

$$x = \{x_1, x_2, x_3\} \rightarrow y \in [a, b],$$

где  $a$  и  $b$  — некоторые числа, а для выходной лингвистической переменной  $y$  (температура поверхности слитка) будет использоваться терм-множество  $Q = \{\text{“минимальная”, “средняя”, “максимальная”}\}$ . Пределы  $a$  и  $b$  выбираются таким образом, чтобы произошло отделение слитка от стенок кристаллизации [3]. Далее формируется база нечетких высказываний из 17 правил.

При численной реализации задачи использовались следующие значения параметров:

$$2500 \text{ МВт/м}^2 \leq W \leq 5000 \text{ МВт/м}^2, \quad 600 \text{ мм} \leq L \leq 6000 \text{ мм}.$$

Численный расчет, позволяющий построить нечеткое управление, осуществлялся с помощью стандартного алгоритма Мамдани, а результаты получены в ходе эксперимента на объектах управления ЭСП [3].

1. Шевченко А. И., Миненко А. С. Задача Стефана при наличии конвекции // Доп. НАН України. – 2012. – № 1. – С. 25–29.
2. Миненко А. С. Вариационные задачи со свободной границей. – Киев: Наук. думка, 2005. – 341 с.
3. Патон Б. Е. Избранные труды. – Киев: Изд-во Ин-та электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, 2008. – 893 с.
4. Шевченко А. И., Миненко А. С. Методы исследования нелинейных математических моделей. – Киев: Изд-во Ин-та пробл. искусств. интеллекта НАН Украины, 2012. – 130 с.

*Институт информатики и искусственного интеллекта ДонНТУ, Донецк*

*Поступило в редакцию 31.07.2012*

Член-корреспондент НАН України **А. І. Шевченко, О. С. Міненко**

### **Математичне моделювання одного класу складних систем з застосуванням нечіткої логіки**

*Будується просторова математична модель кристалізації металу з урахуванням конвективного теплообміну. При керуванні цим процесом застосовується нечітка логіка. Методом Рітца будується наближений розв'язок, збіжний до точного розв'язку в  $W_2^1$  і  $C$ .*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. I. Shevchenko, A. S. Minenko**

### **Mathematical modeling of a class of complex systems with using a fuzzy logic**

*A three-dimensional mathematical model with convection is built. The control over this process with using a fuzzy logic is realized. By using the Ritz method, an approximate solution convergent to the exact solution in  $W_2^1$  and  $C$  is constructed.*



УДК 539.3

И. Д. Бреславский, К. В. Аврамов

### Нерезонансное взаимодействие двух мод колебаний прямоугольных пластин при их геометрически нелинейном деформировании

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. Е. Божко)

*Исследованы геометрически нелинейные колебания тонкой прямоугольной неподвижно опертой пластины. Показано, что для хорошего приближения динамики пластины достаточно модели колебаний с двумя степенями свободы. Нелинейная динамика исследована с помощью нелинейных нормальных форм Каудерера–Розенберга. Исследован режим двухмодовых колебаний при отсутствии внутреннего резонанса между соответствующими частотами. Более того, с увеличением амплитуд колебаний связь между обобщенными координатами приобретает линейную форму.*

Пластины являются одним из важнейших элементов машиностроительных, кораблестроительных и авиационных конструкций. Результаты исследований линейных колебаний пластин представлены в работах [1, 2]. Динамика пластин при их геометрически нелинейном деформировании рассмотрена в [3, 4]. В [5, 6] геометрически нелинейное деформирование пластин исследуется методом конечных элементов. В работе [7] методы  $R$ -функций и многих масштабов применяются для анализа колебаний круглых пластин с надрезами.

Ниже рассматриваются нелинейные колебания тонкой, прямоугольной, неподвижно опертой пластины. Обнаружен режим колебаний, который с ростом амплитуд превращается из одномодового в двухмодовый. Такая эволюция движений исследована с помощью нелинейных нормальных форм (ННФ) Каудерера–Розенберга.

Исследуем свободные колебания тонкой прямоугольной пластины при ее геометрически нелинейном деформировании. Пластина занимает область  $\Lambda = \{(x, y) \in [0, a] \times [0, b]\}$ , где  $x, y$  — прямоугольные координаты ее срединной плоскости. Кинетическую энергию  $K$  и потенциальную энергию упругого деформирования  $\Pi$  пластины представим с помощью соотношений фон Кармана так [4]:

$$\Pi = \frac{1}{2} \int_{-0,5h}^{0,5h} \int_{\Lambda} (\sigma_{11}\varepsilon_{11}^z + \sigma_{22}\varepsilon_{22}^z + \sigma_{12}\varepsilon_{12}^z) dx dy dz, \quad K = \frac{\rho h}{2} \int_{\Lambda} (\dot{w}^2 + \dot{u}^2 + \dot{v}^2) dx dy, \quad (1)$$

© И. Д. Бреславский, К. В. Аврамов, 2013

$$\sigma_{11} = \frac{E}{1-\nu^2}(\varepsilon_{11}^z + \nu\varepsilon_{22}^z), \quad \sigma_{22} = \frac{E}{1-\nu^2}(\varepsilon_{22}^z + \nu\varepsilon_{11}^z), \quad \sigma_{12} = \frac{E}{2(1+\nu)}\varepsilon_{12}^z, \quad (2)$$

$$\varepsilon_{11}^z = u_x + 0,5w_x^2 - zw_{xx}, \quad \varepsilon_{22}^z = v_y + 0,5w_y^2 - zw_{yy}, \quad \varepsilon_{12}^z = v_x + u_y + w_xw_y - 2zw_{xy},$$

где  $w_x = \partial w / \partial x$ ;  $h$  — толщина пластины;  $E, \nu$  — модуль упругости и коэффициент Пуассона;  $\rho$  — плотность материала пластины. Предполагается, что пластина неподвижно оперта по всему контуру:  $w = w_{\mathbf{nn}} = u = v = 0$ ;  $(x, y) \in \partial\Lambda$ , где  $\partial\Lambda$  — граница пластины;  $\mathbf{n}$  — внешняя нормаль к  $\partial\Lambda$ .

Перемещения срединной поверхности пластины разложим по собственным формам линейных колебаний. Исследуем свободные нелинейные колебания, которые при стремлении амплитуды колебаний к нулю преобразуются в линейные колебания по первой собственной форме. В этом случае при увеличении амплитуды нелинейные колебания происходят с преобладающей первой собственной формой. В [4, с. 132] показано, что в пластине существуют колебания только с нечетными  $n, m$  в разложении для  $w(x, y, t)$ :

$$w(x, y, t) = \sum_{n,m=0} w_{2n+1,2m+1}(t) \sin((2n+1)\pi a^{-1}x) \sin((2m+1)\pi b^{-1}y). \quad (3)$$

Тогда перемещения  $u(x, y, t)$ ;  $v(x, y, t)$  представляются так [4, с. 132]:

$$u(x, y, t) = \sum_{n=1,m=0} u_{2n,2m+1}(t) \sin(2n\pi a^{-1}x) \sin((2m+1)\pi b^{-1}y),$$

$$v(x, y, t) = \sum_{n=0,m=1} v_{2n+1,2m}(t) \sin((2n+1)\pi a^{-1}x) \sin(2m\pi b^{-1}y). \quad (4)$$

Из вида кинетической и потенциальной энергии (1) и ортогональности тригонометрических функций следуют разложения (3), (4). Этот анализ достаточно громоздок и здесь не представлен. Соотношения (3), (4) введем в кинетическую и потенциальную энергии и произведем необходимое интегрирование. Тогда потенциальная энергия является функцией от  $\mathbf{W} = (w_{1,1}, w_{1,3}, \dots, u_{2,1}, u_{2,3}, \dots, v_{1,2}, v_{1,4}, \dots)$ , а кинетическая — функцией от  $\dot{\mathbf{W}}$ . Колебания пластины опишем уравнениями Лагранжа, записанными с помощью  $K, \Pi$  (1). Для удобства записи все обобщенные координаты обозначим через  $\varphi_i$ ;  $i = 1, \dots$ . Число обобщенных координат в разложениях для  $u, v, w$  обозначим через  $N_u, N_v, N_w$  соответственно. Поскольку собственные частоты колебаний в плоскости существенно выше частот изгибных колебаний, то инерционными слагаемыми в плоскости пластины можно пренебречь [3, 4]. Тогда получаем систему  $N_w$  нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений и систему  $N_u + N_v$  алгебраических уравнений:

$$\ddot{\varphi}_k + \Omega_k^2 \varphi_k + \sum_{i=N_w+1}^N \sum_{j=1}^{N_w} v_{kij} \varphi_i \varphi_j + \sum_{i=1}^{N_w} \sum_{j=i}^{N_w} \sum_{l=j}^{N_w} v_{kijl} \varphi_i \varphi_j \varphi_l = 0; \quad k = 1, \dots, N_w, \quad (5)$$

$$\sum_{i=N_w+1}^N \tilde{v}_{ki} \varphi_i + \sum_{i=1}^{N_w} \sum_{j=i}^{N_w} \tilde{v}_{kij} \varphi_i \varphi_j = 0, \quad k = N_w + 1, \dots, N, \quad (6)$$

где  $N = N_w + N_u + N_v$ ,  $\Omega_k$  — собственные частоты. Из системы (6) выразим  $\varphi_i$ ,  $i = N_w + 1, \dots, N$ , через  $\varphi_i$ ,  $i = 1, \dots, N_w$ . Эти выражения введем в (5) и перейдем к следующим



безразмерным переменным:  $\tau = \Omega_1 t$ ;  $\xi_i(\tau) = \varphi_i(t)h^{-1}$ ;  $i = 1, \dots, N_w$ . Тогда система (5) примет вид

$$\ddot{\xi}_k = -\bar{\Omega}_k^2 \xi_k - \sum_{i=1}^{N_w} \sum_{j=i}^{N_w} \sum_{l=j}^{N_w} \vartheta_{kijl} \xi_i \xi_j \xi_l = f_k(\xi_1, \dots, \xi_{N_w}) = \frac{\partial \Pi}{\partial \xi_k}, \quad k = 1, \dots, N_w, \quad (7)$$

где  $\bar{\Omega}_k = \Omega_k \Omega_1^{-1}$  — безразмерные собственные частоты. При исследовании свободных колебаний к системе (7) добавляются начальные условия, которые соответствуют пространственному распределению начальных отклонений.

Из уравнений (6) следует, что обобщенные координаты продольных перемещений  $u$  и  $v$  зависят от квадратов обобщенных координат поперечных перемещений пластинки, т. е.  $(u, v) = O(w^2)$ . Поэтому третье слагаемое уравнения (5) после подстановки в него зависимостей  $\varphi_i$ ,  $i = N_w + 1, \dots, N$  от  $\varphi_j$ ,  $j = 1, \dots, N_w$ , превращается в выражение, содержащее только кубические слагаемые от  $\varphi_j$ ;  $j = 1, \dots, N_w$ .

Исследуем ННФ Каудерера–Розенберга [8] для системы (7). Движения системы рассматриваются в конфигурационном пространстве  $(\xi_1, \dots, \xi_{N_w})$ . Обобщенную координату  $\xi_1$  выберем в качестве независимой и ННФ представим так:  $\xi_i = \xi_i(\xi_1)$ ,  $i = 2, \dots, N_w$ . Тогда уравнения движения (7) в конфигурационном пространстве представляются:

$$\begin{aligned} \xi_k''(\xi_1) \frac{2(H - \Pi)}{N_w} + \xi_k'(\xi_1) f_1[\xi_1, \xi_2(\xi_1), \dots, \xi_{N_w}(\xi_1)] = \\ 1 + \sum_{k=2}^{N_w} \xi_k'^2(\xi_1) \\ = f_k[\xi_1, \xi_2(\xi_1), \dots, \xi_{N_w}(\xi_1)], \quad k = 2, \dots, N_w, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $H$  — величина полной энергии системы. Амплитуда колебаний  $\Xi$  определяется из нелинейного алгебраического уравнения  $\Pi[\Xi, \xi_2(\Xi), \dots, \xi_{N_w}(\Xi)] = H$ . Уравнение (8) дополним граничным условием трансверсальности [8]

$$\xi_k'(\Xi_1) f_1[\Xi_1, \xi_2(\Xi_1), \dots, \xi_{N_w}(\Xi_1)] = f_k[\Xi_1, \xi_2(\Xi_1), \dots, \xi_{N_w}(\Xi_1)], \quad k = 2, \dots, N_w. \quad (9)$$

ННФ представим в виде укороченного ряда Тейлора

$$\xi_i(\xi_1) = \alpha_{1,i} \xi_1 + \alpha_{3,i} \xi_1^3 + \dots, \quad i = 2, \dots, N_w, \quad (10)$$

где  $\alpha_{1,i}$ ,  $\alpha_{3,i}$ ,  $\dots$  — подлежащие определению коэффициенты. Укороченный ряд (10) введем в (8) и приравняем коэффициенты при  $\xi_1, \xi_1^3; \dots$ . В результате получим систему линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов (10)  $\alpha_{1,i}$ ,  $\alpha_{3,i}, \dots$ . Эта система уравнений дополняется одним нелинейным алгебраическим уравнением, которое получается подстановкой укороченного ряда (10) в (9). В результате решения полученной системы алгебраических уравнений находим ННФ в виде (10). После того как ННФ (10) получена, определим движения на этой форме.

Исследуем свободные нелинейные колебания алюминиевой пластины с параметрами из [4]:  $a = 0,515$  м,  $b = 0,184$  м,  $h = 0,0003$  м,  $E = 69 \cdot 10^9$  Па,  $\rho = 2700$  кг/м<sup>3</sup>,  $\nu = 0,33$ . В разложениях (3) и (4) учтем обобщенные координаты  $w_{1,1}$ ,  $w_{3,1}$ ,  $w_{5,1}$ ,  $w_{7,1}$ ,  $w_{1,3}$ ,  $w_{3,3}$  и  $u_{i,j}$ ,  $v_{j,i}$ ,  $i = 2, 4, 6, 8$ ,  $j = 1, 3, 5, 7$  соответственно. Параметры системы (7) с шестью степенями свободы были получены аналитически. Исследовано влияние высоких форм на колебания

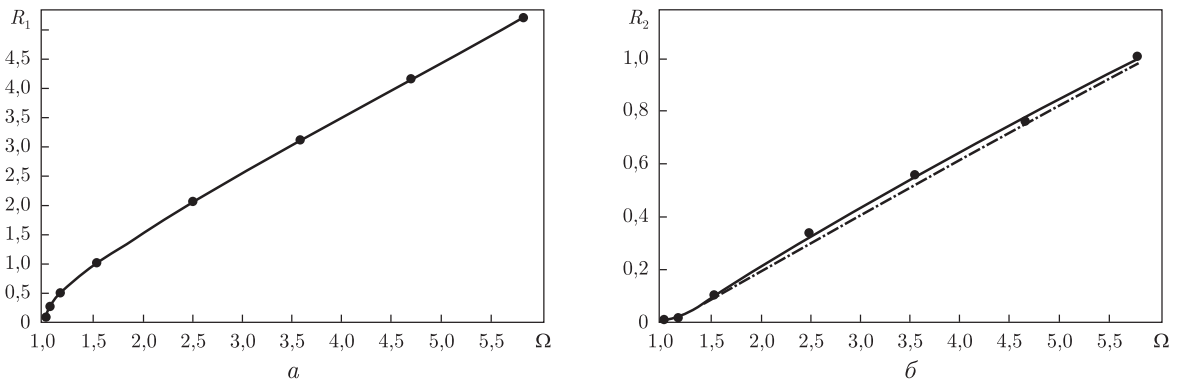


Рис. 1. Скелетные кривые колебаний

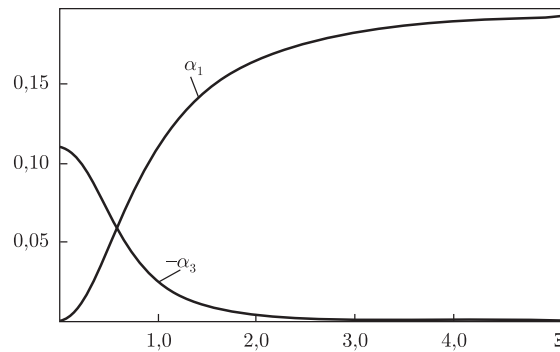


Рис. 2. Зависимости коэффициентов нелинейной нормальной формы от амплитуд колебаний

с преобладающей первой собственной формой. Установлено, что существенное влияние оказывает только обобщенная координата  $\xi_2$ , отвечающая второй собственной форме  $w_{3,1}$ . Поэтому в дальнейшем будем исследовать модель с двумя степенями свободы. Решения этой системы найдем методом гармонического баланса. Из анализа сходимости результатов метода гармонического баланса следует, что для хорошего приближения решения системы (7) достаточно двух гармоник. Результаты расчетов свободных колебаний представлены на скелетных кривых (рис. 1, а, б). На этих рисунках оси ординат демонстрируют размахи колебаний  $R_i = 0,5(\max \xi_i(\tau) - \min \xi_i(\tau))$ . Из рис. 1 следует, что, начиная с некоторых частот свободных колебаний, вклад  $\xi_2$  в динамический прогиб пластины становится существенным, т. е. колебания превращаются в двухмодовые. Отметим, что на динамику системы (7) не влияет внутренний резонанс 1 : 2, так как в этой системе присутствует только кубическая нелинейность. В работе [9] показано, что существуют сильно нелинейные системы с собственными частотами, не удовлетворяющие условиям внутреннего резонанса, в которых наблюдаются несколько активных координат с соизмеримыми амплитудами колебаний. Система (7) принадлежит именно такому классу. Для более детального изучения нерезонансных колебаний с несколькими активными обобщенными координатами воспользуемся ННФ Каудерера–Розенберга. На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов (10) от амплитуды ННФ, приведенных на рис. 1 штрихпунктирной линией.

Проводилось прямое численное интегрирование системы (7). Результаты численного интегрирования показаны на рис. 1 точками. Как можно видеть, результаты расчетов ННФ Каудерера–Розенберга и данные, полученные прямым численным интегрированием систе-

мы (7), так близки, что неразличимы в масштабе рисунка. Эти же результаты немного разнятся для координаты  $\xi_2$ .

Таким образом, в работе исследован эффект нерезонансного многомодового взаимодействия колебаний пластин при их геометрически нелинейном деформировании. С помощью ННФ Каудерера–Розенберга показано, что зависимость между обобщенными координатами в конфигурационном пространстве начиная с некоторого уровня амплитуд становится линейной.

1. Филиппов А. П. Колебания деформируемых систем. – Москва: Машиностроение, 1970. – 740 с.
2. Leissa A. W. Vibrations of plates. – Washington, DC: US Government Printing Office, 1969. – 353 p.
3. Вольмир А. С. Нелинейная динамика пластинок и оболочек. – Москва: Наука, 1972. – 432 с.
4. Amabili M. Nonlinear vibrations and stability of shells and plates. – New York: Cambridge Univ. Press, 2008. – 374 p.
5. Ribeiro P., Petyt M. Geometrical non-linear, steady state, forced, periodic vibration of plates, part II: Stability study and analysis of multi-modal response // J. of Sound and Vibration. – 1999. – **226**, No 5. – P. 985–1010.
6. Ribeiro P., Petyt M. Non-linear free vibration of isotropic plates with internal resonance // Intern. J. of Non-Linear Mechanics. – 2000. – **35**. – P. 263–278.
7. Аврамов К. В. Нелинейное взаимодействие сопряженных форм колебаний в круглых пластинах с надрезами // Доп. НАН України. – 2009. – № 7. – С. 49–55.
8. Аврамов К. В., Михлин Ю. В. Нелинейная динамика упругих систем. – Москва; Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2010. – 704 с.
9. Peeters M., Viguie R., Serandour G., Kerschen G., Golinval J.-C. Nonlinear normal modes, Part II: Toward a practical computation using numerical continuation techniques // Mech. Systems and Signal Processing. – 2009. – **23**. – P. 195–216.

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

Поступило в редакцию 11.08.2011  
После доработки — 22.10.2012

**І. Д. Бреславський, К. В. Аврамов**

### **Нерезонансна взаємодія двох мод коливань прямокутних пластин при їх геометрично нелінійному деформуванні**

*Досліджено геометрично нелінійні коливання тонкої прямокутної нерухомо опертої пластини. Показано, що для хорошого наближення динаміки пластини достатньо моделі коливань з двома ступенями вільності. Нелінійну динаміку досліджено за допомогою нелінійних нормальних форм Каудерера–Розенберга. Виявлено двомодові коливання за відсутності внутрішнього резонансу між відповідними частотами. Більш того, зі збільшенням амплітуд коливань зв'язок між узагальненими координатами набуває лінійної форми.*

**I. D. Breslavsky, K. V. Avramov**

### **Nonresonant interaction of two modes of vibrations of plates under a geometrically nonlinear deformation**

*Free geometrically nonlinear vibrations of an immovably simply supported rectangular plate are studied. It is shown that the two-degrees-of-freedom model gives a good approximation of the solution. The nonlinear dynamics is studied with the help of Kauderer-Rosenberg nonlinear normal modes. Two-mode motions are found, although the condition of internal resonance is not satisfied. It is found that the dependence between generalized coordinates becomes linear for the vibration amplitude bigger than a certain threshold value.*

А. А. Каминский, М. В. Дудик, Л. А. Кипнис

**Влияние трения между берегами межфазной трещины на угол ее начального поворота при сдвиге***(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. Л. Богдановым)*

*В условиях плоской деформации методом Винера–Хопфа исследован начальный поворот тонкой зоны предразрушения в конце межфазной трещины в кусочно-однородном изотропном упругом теле, берега которой контактируют с трением. Зона предразрушения моделировалась линией разрыва нормального смещения, исходящей из конца трещины под углом к границе раздела сред. Угол наклона зоны предразрушения к границе раздела определялся из условия максимума накопленной в зоне потенциальной энергии. Исследованы зависимости длины зоны и угла ее наклона от упругих параметров тела и коэффициента трения.*

Теоретические исследования межфазной трещины предсказывают существование в окрестности ее вершины физически некорректных пространственных осцилляций напряжений и смещений. В модели Комниноу [1] они устраняются благодаря учету контакта берегов вблизи вершины, при этом сохраняется степенная сингулярность напряжений. В различных версиях модели Комниноу предполагается как гладкий контакт берегов, так и наличие трения между ними [1–4].

Контакт берегов трещины изменяет характер напряженно-деформированного состояния вблизи вершины, что влияет на направление ее распространения. В данной работе направление начального поворота межфазной трещины определено по углу наклона зоны предразрушения, образующейся в конце трещины. Расчет зоны на начальном этапе ее развития в условиях плоской деформации с учетом трения берегов трещины выполнен с помощью метода Винера–Хопфа в рамках модели Леонова–Панасюка–Дагдейла. Ранее аналогичное исследование было проведено в случае гладкого контакта берегов [5].

**Постановка задачи.** В условиях плоской деформации при сдвиге рассмотрим задачу о начальном этапе поворота межфазной трещины, расположенной на плоской границе раздела двух различных упруго-хрупких однородных изотропных материалов с модулями сдвига  $G_1$ ,  $G_2$  и коэффициентами Пуассона  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ . На этом этапе предполагается образование боковой зоны предразрушения, которая распространяется из вершины трещины в тонком слое менее трещиностойкого из материалов композитного соединения, например, первого. Вследствие отрывного характера развития зоны предразрушения будем моделировать ее наклоненной под углом  $\alpha$  к границе раздела сред линией разрыва нормального перемещения, на которой нормальное напряжение равно сопротивлению отрыва первого материала  $\sigma_1$ . Как показали дальнейшие числовые расчеты, ее ориентация близка к направлению максимума отрывного окружного напряжения вблизи вершины трещины в задаче без зоны предразрушения, что оправдывает пренебрежение скачком касательных перемещений. Длина линии разрыва  $l$  и угол ее наклона определяются в ходе решения задачи.

На начальном этапе длина зоны предразрушения значительно меньше длины трещины и всех других размеров тела, поэтому исходная задача сводится к задаче о линии разрыва

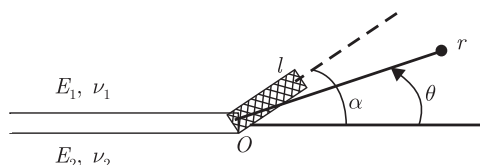


Рис. 1

конечной длины, которая выходит из вершины полубесконечной межфазной трещины сдвига в кусочно-однородной плоскости (рис. 1).

Учитывая трение берегов трещины по закону Кулона и полное сцепление на остальной части границы раздела сред, граничные условия в полярной системе координат с центром  $O$  в вершине трещины запишем в виде

$$\begin{aligned} \theta = 0, \quad \langle \sigma_\theta \rangle = \langle \tau_{r\theta} \rangle = 0, \quad \langle u_\theta \rangle = \langle u_r \rangle = 0, \\ \theta = \alpha, \quad \langle \sigma_\theta \rangle = \langle \tau_{r\theta} \rangle = 0, \quad \langle u_r \rangle = 0, \\ \theta = \pm\pi, \quad \langle \sigma_\theta \rangle = \langle \tau_{r\theta} \rangle = 0, \quad \langle u_\theta \rangle = 0, \quad \tau_{r\theta} = -\mu\sigma_\theta, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\theta = \alpha, \quad r < l, \quad \sigma_\theta = \sigma_1; \quad \theta = \alpha, \quad r > l, \quad \langle u_\theta \rangle = 0, \quad (2)$$

где  $\langle f \rangle$  — скачок величины  $f$ ;  $\mu$  — коэффициент трения.

Граничное условие на бесконечности следует из решения аналогичной задачи без зоны предразрушения [4]

$$\theta = \alpha, \quad r \rightarrow \infty, \quad \sigma_\theta = k_{II}F(\alpha)r^\lambda + o\left(\frac{1}{r}\right), \quad (3)$$

где

$$F(\alpha) = \frac{(2\pi)^\lambda}{4} \frac{1 + e\chi_2 + e + \chi_1}{1 + e\chi_2} \{(2 + \lambda)(1 + \beta) \sin \lambda\alpha - [2 + \lambda(1 + \beta)] \sin(2 + \lambda)\alpha\},$$

$$\beta = \frac{(1 + e\chi_2) - (e + \chi_1)}{(1 + e\chi_2) + (e + \chi_1)}, \quad e = \frac{G_1}{G_2}, \quad \chi_{1(2)} = 3 - 4\nu_{1(2)}$$

( $\beta$  — параметр Дундурса,  $|\beta| \leq 0,5$ );  $\lambda$  — корень уравнения  $\operatorname{ctg} \lambda\pi + \mu\beta = 0$  на интервале  $(-1, 0)$ ;  $k_{II}$  — коэффициент интенсивности напряжений в конце межфазной трещины сдвига, который считаем известным.

Предполагается, что в задаче, соответствующей тому этапу процесса деформирования, когда зона предразрушения еще не появилась, при  $\theta = \alpha$  вблизи конца трещины нормальные напряжения являются растягивающими ( $\theta = \alpha, \sigma_\theta > 0$ ). Это требует выполнения условия  $k_{II}F(\alpha) > 0$  дополнительно к требованию сжимающих напряжений на берегах трещины, которое необходимо для контакта берегов и формулируется в виде неравенства  $\beta k_{II} > 0$  [4].

**Расчет параметров зоны предразрушения.** Решение сформулированной краевой задачи теории упругости с граничными условиями (1)–(3) строится с помощью метода Винера–Хопфа аналогично решению задачи [5]. Из него получаем выражение для длины зоны предразрушения

$$l = R(\alpha)l_0, \quad l_0 = \left(\frac{|k_{II}|}{\sigma_1}\right)^{-1/\lambda}, \quad R(\alpha) = \left[\frac{2\Gamma(1,5 + \lambda)|F(\alpha)|J_1}{\sqrt{\pi}\Gamma(2 + \lambda)J_2}\right]^{-1/\lambda}, \quad (4)$$

$$J_1 = \exp \left[ \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln |G(it)| + t \arg(G(it))}{t^2 + 1} dt \right],$$

$$J_2 = \exp \left[ \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(\lambda + 1) \ln |G(it)| + t \arg(G(it))}{t^2 + (\lambda + 1)^2} dt \right],$$

$$G(p) = \frac{D_1(p)}{\cos(p\pi)D_0(p)}, \quad D_1(p) = D_{10}(p) - \mu D_{11}(p),$$

$$D_{10}(p) = (1 + \chi_1)[(e + \chi_1)^2 \Delta_1(p) + (e + \chi_1)(1 + e\chi_2) \Delta_2(p) + (1 + e\chi_2)^2 \Delta_3(p)] + \\ + e(1 + \chi_2)(e + \chi_1)(1 + e\chi_2) \Delta_4(p),$$

$$\Delta_1(p) = \cos^2 \alpha - \sin^2 p(\pi - \alpha), \quad \Delta_2(p) = p \sin 2\alpha \sin 2p\alpha + \cos 2\alpha \cos 2p\alpha + \cos 2p\pi,$$

$$\Delta_3(p) = \Delta_1(p) + 4p^2 \sin^2 \alpha \cos^2 p\alpha - p \sin 2\alpha \sin 2p\alpha - 4 \sin p\alpha \cos p\pi \sin p(\pi - \alpha),$$

$$\Delta_4(p) = 2 \cos p\pi [2p^2 \sin^2 \alpha \cos p(\pi - 2\alpha) + p \sin 2\alpha \sin p(\pi - 2\alpha) - 2 \sin p\alpha \sin p(\pi - \alpha)],$$

$$D_{11}(p) = (e + \chi_1) \bar{D}_{11}(p) + 2(1 - e) [\bar{D}_{11}(p) - \tilde{D}_{11}(p)],$$

$$\bar{D}_{11}(p) = (e + \chi_1)^2 \bar{\Delta}_1 + (1 + e\chi_2)^2 \bar{\Delta}_2 + (e + \chi_1)(1 + e\chi_2) \bar{\Delta}_3 + (1 - e)(e + \chi_1) \bar{\Delta}_4 + \\ + (1 - e)(1 + e\chi_2) \bar{\Delta}_5,$$

$$\tilde{D}_{11}(p) = (e + \chi_1)^2 \tilde{\Delta}_1 + (1 + e\chi_2)^2 \tilde{\Delta}_2 + (e + \chi_1)(1 + e\chi_2) \tilde{\Delta}_3 + (1 - e)(e + \chi_1) \tilde{\Delta}_4 + \\ + (1 - e)(1 + e\chi_2) \tilde{\Delta}_5,$$

$$\bar{\Delta}_1(p) = -\sin[p(\pi - \alpha) + \alpha] \cos[p(\pi - \alpha) - \alpha],$$

$$\bar{\Delta}_2(p) = 2p^2 \sin^2 \alpha \sin 2p\alpha + p \sin 2\alpha \cos 2p\alpha - \sin \alpha \cos \alpha + \\ + \sin p(\pi - \alpha) [\cos p(\pi + \alpha) - 2 \sin p\pi \sin p\alpha],$$

$$\bar{\Delta}_3(p) = 2[p \sin \alpha (\cos \alpha - \sin \alpha \sin 2p\alpha) - \sin \alpha \cos \alpha \cos 2p\alpha + 2 \sin p\pi \sin p\alpha \sin p(\pi - \alpha)],$$

$$\bar{\Delta}_4(p) = -2(p + 1) \sin \alpha \sin p(\pi - \alpha) \sin[p(\pi - \alpha) + \alpha],$$

$$\bar{\Delta}_5(p) = 2p^2 \sin^2 \alpha [\sin 2p(\pi - \alpha) + \sin 2p\pi] + 2p \sin \alpha [2 \cos \alpha \sin^2 p(\pi - \alpha) + \\ + \sin p(\pi + \alpha) \sin(p(\pi - \alpha) - \alpha)] - 2 \sin \alpha \sin p(\pi - \alpha) \sin(p(\pi + \alpha) + \alpha),$$

$$\tilde{\Delta}_1(p) = -(p + 1) \sin \alpha \sin p(\pi - \alpha) \sin(p(\pi - \alpha) + \alpha),$$

$$\tilde{\Delta}_2(p) = [p^2 \sin^2 \alpha \cos p(\pi - 2\alpha) + p \sin \alpha \cos \alpha \sin p(\pi - 2\alpha) - \sin p(\pi - \alpha) \sin p\alpha] 2 \sin p\pi,$$

$$\tilde{\Delta}_3(p) = 2p^2 \sin^2 \alpha \cos p(\pi + \alpha) \sin p(\pi - \alpha) + p \sin \alpha [\cos \alpha - \cos p(\pi - \alpha) \cos(p(\pi + \alpha) - \alpha)] + \\ + \sin p(\pi - \alpha) [2 \sin p\pi \sin p\alpha - \sin \alpha \cos(p(\pi + \alpha) + \alpha)],$$

$$\begin{aligned}\tilde{\Delta}_4(p) &= -(p+1) \sin \alpha \sin p(\pi - \alpha) \sin[p(\pi - \alpha) + \alpha], \\ \tilde{\Delta}_5(p) &= 2p^2 \sin^2 \alpha \cos p\alpha \sin p(2\pi - \alpha) - \sin \alpha \sin p(\pi - \alpha) \sin(p(\pi + \alpha) + \alpha) + \\ &\quad + p \sin \alpha [2 \cos \alpha \sin^2 p(\pi - \alpha) + \sin p(\pi + \alpha) \sin(p(\pi - \alpha) - \alpha)], \\ D_0(p) &= 2(e + \chi_1)(1 + e\chi_2) \{ [(e + \chi_1) + (1 + e\chi_2)] \cos p\pi - \mu [(1 + e\chi_2) - (e + \chi_1)] \sin(p\pi) \}.\end{aligned}$$

Угол наклона начальной зоны предразрушения будем определять из условия максимума потенциальной энергии, накопленной в зоне. Учитывая определение потенциальной энергии упругой деформации и граничные условия (2), получим

$$\begin{aligned}W(\alpha) &= \frac{\sigma_1}{2} \int_0^l \langle u_\theta \rangle |_{\theta=\alpha} dr = -\frac{\pi(1 - \nu_1^2)\sigma_1^2}{2E_1} \frac{\lambda}{\lambda + 2} \left( \frac{|k_{II}|}{\sigma_1} \right)^{-2/\lambda} w(\alpha), \\ w(\alpha) &= \left| \frac{\sqrt{\pi} F(\alpha) |\Gamma(\lambda + 1) J_1(\alpha)|}{2\Gamma(\lambda + 1,5) J_2(\alpha)} \right|^{-2/\lambda} \frac{1}{[J_1(\alpha)]^2}.\end{aligned}\tag{5}$$

Таким образом, критерий выбора угла наклона зоны предразрушения сводится к выполнению условия  $w(\alpha) \rightarrow \max$ . Значение этих углов сравним с ориентировочным направлением дальнейшего распространения трещины, определяемым из условия максимума растягивающего нормального напряжения  $\sigma_\theta(r, \theta)|_{\theta=\alpha} \rightarrow \max$ , которое, как следует из (3), эквивалентно уравнению

$$\frac{\cos \lambda \alpha}{\cos(\lambda + 2)\alpha} = \frac{2 + \lambda(1 + \beta)}{\lambda(1 + \beta)}.\tag{6}$$

**Результаты расчетов и их анализ.** Согласно (4), длина зоны предразрушения нелинейно растет с увеличением внешней нагрузки, входящей в коэффициент интенсивности напряжений  $k_{II}$ . Кроме того, длина тем больше, чем меньше сопротивление отрыва материала, в котором происходит ее развитие.

В соответствии с (5), в рамках исследуемой модели величина и конфигурация нагрузки кусочно-однородного тела с межфазной трещиной не влияет на ориентацию зоны предразрушения, а следовательно, и на направление начального поворота трещины, которое, таким образом, будет зависеть лишь от упругих параметров материалов композита и коэффициента трения между берегами трещины. В независимости угла поворота трещины от внешней нагрузки заключается принципиальное отличие выводов рассмотренного решения от результатов аналогичного исследования в рамках модели межфазной трещины без контакта берегов [7, 8].

Результаты расчетов угла наклона  $\alpha$  зоны предразрушения к границе раздела сред и соответствующая ему длина в единицах  $l_0$  (множителя с размерностью длины, который определяется величиной коэффициента интенсивности напряжений в конце трещины и сопротивлением отрыва первого материала), полученные по формулам (4) с использованием условия максимума потенциальной энергии, накопленной в зоне, представлены в табл. 1 для разных отношений модулей сдвига соединенных материалов и коэффициентов Пуассона  $\nu_1 = \nu_2 = 0,3$ . Здесь же приведены значения угла  $\alpha_1$ , определенного из условия максимума растягивающего нормального напряжения (6).

Как видно из приведенной таблицы, найденные значения углов  $\alpha$  и  $\alpha_1$  хорошо согласуются между собой. Из анализа таблицы можно сделать вывод, что образование зоны предразрушения при наличии трения приводит к значениям углов наклона зоны на несколько градусов меньше, чем это ожидается из условия максимума нормального напряжения в упругой краевой задаче без зоны.

Угол наклона зоны предразрушения определяет направление, в котором происходит дальнейшее продвижение исходной межфазной трещины после достижения граничной нагрузки, вызывающей разрыв межатомных связей в зоне. Найденные значения угла наклона близки по величине к углам, которые были получены в [7, 8] при использовании модели трещины без контактирующих берегов и при сдвиговых нагрузках составляли  $\approx 78^\circ$  при отношении модулей сдвига соединенных материалов  $G_1/G_2 = 0,5$ . Более детальное сравнение сложно сделать из-за зависимости угла наклона зоны предразрушения в рамках моделей работ [7, 8] от величины и конфигурации прилагаемой нагрузки.

Угол наклона и длина зоны растут с увеличением коэффициента трения. Следовательно, большее трение (обусловленное большей шероховатостью поверхностей берегов трещины) способствует большему отклонению трещины от границы раздела.

Исследование поворота трещины в рамках модели Комниноу с трением берегов в условиях чистого сдвига было выполнено также в [6] численными методами. Полученные в [6] углы поворота трещины  $\alpha_L$  при тех же параметрах задачи также приведены в табл. 1 для сравнения. Из таблицы видно, что зависимость  $\alpha_L$  от коэффициента трения является незначительной в отличие от аналогичной зависимости  $\alpha$ . Кроме того,  $\alpha_L$  при небольших значениях коэффициента трения весьма отличаются от прогнозируемых значений  $\alpha_1$ . Наоборот, при большом трении ( $\mu \geq 5$ ) значения  $\alpha_L$  ближе к  $\alpha_1$ , чем найденные углы наклона зоны  $\alpha$ .

Таким образом, полученные в рамках исследуемой модели зоны предразрушения результаты указывают на существование более выраженной зависимости угла поворота трещины от коэффициента трения берегов, чем по результатам исследований [6]. Однако очевидна корреляция зависимостей углов  $\alpha$  и  $\alpha_L$  от коэффициента трения: чем он больше, тем большим оказывается угол поворота трещины.

Таблица 1. Результаты расчетов угла начального поворота межфазной трещины

$G_1/G_2$	$\mu$	0	1	2	5	10
1	$l/l_0$	0,3994	0,3994	0,3994	0,3994	0,3994
	$\alpha^\circ$	68,3	68,3	68,3	68,3	68,3
	$\alpha_1^\circ$	70,5	70,5	70,5	70,5	70,5
	$\alpha_L^\circ$	77,8	77,8	77,8	77,8	77,8
0,5	$l/l_0$	0,3681	0,3699	0,3714	0,3745	0,3768
	$\alpha^\circ$	67,0	68,5	69,9	73,5	76,9
	$\alpha_1^\circ$	69,3	71,1	72,8	77,5	82,7
	$\alpha_L^\circ$	81,2	81,3	81,4	81,4	81,4
0,2	$l/l_0$	0,3415	0,3439	0,3455	0,3472	0,3476
	$\alpha^\circ$	65,8	68,6	71,0	75,5	77,4
	$\alpha_1^\circ$	68,1	71,5	74,7	81,3	85,8
	$\alpha_L^\circ$	81,5	81,5	81,5	81,5	81,6
0,1	$l/l_0$	0,3304	0,3328	0,3342	0,3351	0,3351
	$\alpha^\circ$	65,3	68,6	71,3	75,8	77,1
	$\alpha_1^\circ$	67,6	71,7	75,3	82,2	86,3
	$\alpha_L^\circ$	81,6	81,6	81,6	81,6	81,6



1. *Comninou M.* The interface crack // *J. Appl. Mech.* – 1977. – **44**. – P. 631–636.
2. *Comninou M.* Interface crack with friction in the contact zone // *J. Appl. Mech. Brief Notes.* – 1977. – **44**. – P. 780–781.
3. *Comninou M., Schmueser D.* The interface crack in a combined tension-compression and shear field // *J. Appl. Mech.* – 1979. – **46**. – P. 345–348.
4. *Comninou M., Dundurs J.* Effect of friction on the interface crack loaded in shear // *J. of Elasticity.* – 1980. – **10**, No 2. – P. 203–212.
5. *Каминский А. А., Дудик М. В., Кипнис Л. А.* Начальная зона предразрушения в конце межфазной трещины с гладким контактом ее берегов // *Теорет. и прикл. механика.* – 2007. – **43**. – С. 63–68.
6. *Leblond J.-B., Frelat J.* Crack kinking from an initially closed, ordinary on interface crack, in the presence of friction // *Eng. Fracture Mechanics.* – 2004. – **71**. – P. 289–307.
7. *Каминский А. А., Дудик М. В., Кипнис Л. А.* О начальном повороте трещины, расположенной на границе раздела двух упругих сред // *Прикл. механика.* – 2007. – **43**, № 10. – С. 28–41.
8. *Каминский А. А., Дудик М. В., Кипнис Л. А.* Исследование процесса начального поворота трещины на границе раздела двух упругих сред при растяжении и сдвиге // *Там же.* – 2009. – **45**, № 6. – С. 71–79.

*Институт механики им. С. П. Тимошенко  
НАН Украины, Киев  
Уманский государственный педагогический  
университет*

*Поступило в редакцию 16.10.2012*

**А. О. Камінський, М. В. Дудик, Л. А. Кіпніс**

### **Вплив тертя між берегами міжфазної тріщини на кут її початкового повороту при зсуві**

*В умовах плоскої деформації методом Вінера–Хопфа досліджено початковий поворот тонкої зони передруйнування в кінці міжфазної тріщини в кусково-однорідному ізотропному пружному тілі, береги якої контактують з тертям. Зона передруйнування моделювалася лінією розриву нормального переміщення, що виходить з кінця тріщини під кутом до межі розділу середовищ. Кут нахилу зони передруйнування до межі розділу визначався з умови максимуму накопиченої в зоні потенціальної енергії. Досліджено залежності довжини зони і кута її нахилу від пружних параметрів тіла і коефіцієнта тертя.*

**A. A. Kaminsky, M. V. Dudyk, L. A. Kipnis**

### **Influence of friction between interfacial crack lips on the angle of its initial kinking under shear**

*The initial kinking of a thin prefracture zone at the end of an interface crack with friction between its lips in a piece-homogeneous isotropic elastic body under plane strain is studied using the Wiener–Hopf method. The zone is modeled by a line of normal displacement fracture. This line is assumed to emerge from the crack tip at an angle to the interface. The angle between the prefracture zone and the interface is determined from the condition that the potential energy is maximum in the zone. The dependences of the length of the zone and its angle of the slope on the elastic parameters of the body and on the friction coefficient are investigated.*

**А. В. Кистович**, член-корреспондент НАН Украины **В. И. Никишов**,  
**Ю. Д. Чашечкин**

## **Интегральные модели нелинейных поверхностных волн в идеальной жидкости**

*Методами теории возмущений построены новые интегральные уравнения для возвышений свободной поверхности, которые описывают распространение широкого класса установившихся и нестационарных гравитационных волн в идеальной жидкости. В работе не использовались дополнительные предположения о степени малости величины возвышения свободной поверхности по сравнению с характерным пространственным масштабом. В отличие от уравнения Кортевега–де Фриза, полученные уравнения описывают волны, бегущие в обоих направлениях оси абсцисс. В предельных случаях полученные уравнения описывают нелинейные периодические волны и известные типы уединенных волн. Показано, что при малых амплитудах уравнения переходят в известные уравнения линейной теории волн.*

Исследования гравитационных волн на поверхности идеальной жидкости занимают особое место в механике, математике и физике. Новые теоретические результаты стимулируют развитие техники измерений, методов обработки и представления данных. Прецизионные эксперименты позволяют найти границы применимости моделей, играющих важную роль в механике, физической океанографии, гидрологии, экологии, обеспечении безопасности мореплавания в открытом океане и в прибрежных районах. На начальном этапе изучалось распространение периодических возмущений, были введены понятия групповых и фазовых скоростей, рассчитаны свойства линейных и некоторых типов нелинейных волн [1]. Начиная с середины XIX века стали создаваться модели, учитывающие влияние нелинейности и дисперсии, описывающие распространение не только периодических, но и уединенных волн.

Разрушительное действие волн, представляющее опасность даже для новейших судов, буровых платформ, морских и береговых сооружений, стимулирует продолжение поиска условий формирования возмущений аномально большой амплитуды и развитие общей теории волн. При этом, наряду с исследованием решений различных модельных уравнений (Стокса, Кортевега–де Фриза, Шредингера) изучаются общие свойства систем определяющих уравнений, представленных и в дифференциальной, и в интегральной форме. Число публикаций по теме, включающих оригинальные исследования, обзорные статьи [2] и монографии [1, 3], непрерывно увеличивается. Постановки задач усложняются и все более полно соответствуют реальным условиям. В частности, изучается распространение волн в слое жидкости не только над ровным, но над деформируемым [3] и подвижным дном [4]. Еще в прошлом веке наряду с локальным (дифференциальным) стал развиваться и нелокальный (интегральный) подход к описанию волновых процессов. Интегральное уравнение, выведенное А. И. Некрасовым еще в 1921 г. в предположении о симметричности формы волны [5], изучалось в ряде глубоких исследований и было положено в основу доказательства существования установившихся нелинейных волн [6].

Асимптотическая редукция системы уравнений для трехмерных волн на неровном дне, включающей интегральное уравнение для возвышения и уравнение для потенциала скорос-

ти на поверхности жидкости, к уравнениям Буссинеска, Бенне–Люка и нелинейному уравнению Шредингера была выполнена в [7]. Отдельное нелинейное уравнение получено для бегущих нестационарных волн [8]. Интерес к развитию нелокального описания обусловлен поиском форм возмущений [9], соответствующих реальной картине взволнованной морской поверхности, отличающейся от вида модельных функций теории линейных и нелинейных волн [6–8].

Практический интерес представляет определение условий формирования и предельных форм разрушительных волн большой амплитуды (rogue или freak waves в англоязычной литературе) [9].

В данной работе представлены новые интегральные уравнения для возвышений свободной поверхности тяжелой жидкости, которые описывают распространение широкого класса установившихся и нестационарных волн. Рассматривается распространение двумерных потенциальных волн на поверхности слоя однородной идеальной несжимаемой жидкости постоянной глубины  $h$  в однородном поле силы тяжести с ускорением свободного падения  $g$ . Волны описываются уравнениями Эйлера и неразрывности со стандартными граничными условиями на взволнованной поверхности и плоском дне [1]

$$\begin{aligned} u'_t + uu'_x + ww'_z &= -p'_x - g\zeta'_x, & w'_t + uw'_x + ww'_z &= -p'_z, \\ u'_x + w'_z &= 0, & u'_z - w'_x &= 0, \\ p|_{z=\zeta} &= 0, & w - u\zeta'_x|_{z=\zeta} &= \zeta'_t, & w|_{z=-h} &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $x, z, t$  — декартовы координаты и время;  $v_x = u, v_z = w$  — компоненты безвихревого поля скорости жидкости  $\mathbf{v}$ ; функция  $\zeta(x, t)$  задает форму свободной поверхности;  $p$  — порожденное волной возмущение давления, нормированное на плотность жидкости. Штрихом обозначены производные по переменной, указанной нижним индексом.

Введение потенциала  $\phi$  ( $u = \phi'_x, w = \phi'_z$ ) позволяет проинтегрировать уравнения Эйлера

$$p = -\phi'_t - \frac{\phi'^2_x + \phi'^2_z}{2} - g\zeta \quad (2)$$

и редуцировать исходную задачу к виду

$$\begin{aligned} \varphi''_{xx} + \varphi''_{zz} &= 0, \\ \varphi'_t + \frac{\varphi'^2_x + \varphi'^2_z}{2} \Big|_{z=\zeta} &= -g\zeta, & \varphi'_z - \varphi'_x\zeta'_x \Big|_{z=\zeta} &= -\zeta'_t, & \varphi'_z \Big|_{z=-h} &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

В соотношении (2) постоянная интегрирования положена равной нулю, поскольку при отсутствии волнения ( $\zeta = 0, \phi = 0$ ) возмущения давления за счет поверхностной волны также должны быть равны нулю.

Потенциал  $\phi$  вблизи поверхности  $z = \zeta(x, t)$ , следуя подходу [10], представляется в виде разложения

$$\varphi = \Phi_0(x, t) + \Phi_1(x, t)(z - \zeta) + \Phi_2(x, t)(z - \zeta)^2 + \Phi_3(x, t)(z - \zeta)^3 + \dots, \quad (4)$$

подстановка которого в уравнение Лапласа системы (3) приводит к последовательности соотношений

$$\Phi_n = \frac{1}{n(n-1)} \frac{(n-1)\Phi_{n-1}\zeta''_{xx} + 2(n-1)\Phi'_{n-1}\zeta'_x - \Phi''_{n-2xx}}{1 + \zeta'^2_x}, \quad n \geq 2. \quad (5)$$

Подстановка разложения (4) в кинематическое граничное условие системы (3) на свободной поверхности порождает связь

$$\Phi_1 = \frac{\Phi'_{0x}\zeta'_x + \zeta'_t}{1 + \zeta'^2_x}, \quad (6)$$

а из динамического граничного условия, с учетом (6), получается уравнение для функции  $\Phi_0$

$$\frac{\partial\Phi_0}{\partial t}(1 + \zeta'^2_x) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\Phi_0}{\partial x}\right)^2 - \frac{\partial\Phi_0}{\partial x}\zeta'_x\zeta'_t - \frac{1}{2}\zeta'^2_t + g\zeta(1 + \zeta'^2_x) = 0. \quad (7)$$

Выполнение всех промежуточных преобразований приводит к интегральному уравнению

$$\Phi_0(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\text{ch}(k(\zeta(x, t) + h))}{\text{ch}(kh)} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x', t) \cos(k(x - x')) dx' dk, \quad (8)$$

где  $F(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-\zeta)^n \Phi_n$ .

Соотношения (5)–(8) описывают распространение потенциальных поверхностных волн.

Теория двумерных течений несжимаемой жидкости допускает альтернативный подход, основанный на введении функции тока  $\psi$ , задающей компоненты скорости соотношениями  $u = \psi'_z$ ,  $w = -\psi'_x$ . Использование разложения

$$\psi = \Psi_0(x, t) + \Psi_1(x, t)(z - \zeta) + \Psi_2(x, t)(z - \zeta)^2 + \Psi_3(x, t)(z - \zeta)^3 + \dots \quad (9)$$

для функции тока вблизи свободной поверхности и применение представленной выше методики приводит к системе соотношений

$$\begin{aligned} \Psi_n &= \frac{1}{n(n-1)} \frac{(n-1)\Psi_{n-1}\zeta''_{xx} + 2(n-1)\Psi'_{n-1x}\zeta'_x - \Psi''_{n-2xx}}{1 + \zeta'^2_x}, \quad n \geq 2, \\ \frac{\partial\Psi_0}{\partial x} + \zeta'_t &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t}[\Psi_1(1 + \zeta'^2_x)] + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}[\Psi_1^2(1 + \zeta'^2_x)] + \zeta''_{tt}\zeta'_x + g\zeta'_x &= 0, \\ \Psi_0 &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\text{sh}(k(\zeta(x, t) + h))}{\text{sh}(kh)} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x', t) \cos(k(x - x')) dx' dk, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $F(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-\zeta)^n \Psi_n$ .

Следует особо отметить, что при выводе соотношений (5)–(8) и (10) не делается никаких дополнительных предположений о малости возвышения  $\zeta$  по сравнению с характерным пространственным масштабом (например, с длиной волны). Единственное ограничение — глубина впадины (модуль отрицательного отклонения свободной поверхности) не может превышать глубину жидкости  $h$ .

Для инфинитезимальных волн, когда для всех  $k \neq \infty$  выполняется неравенство  $|k\zeta| \ll 1$ , допустимо разложение

$$\frac{\text{ch}(k(\zeta + h))}{\text{ch}(kh)} \approx 1 + k\zeta(x, t) \text{th}(kh) + o(k\zeta(x, t)). \quad (11)$$

Подстановка представления (11) в интегральное уравнение (8), введение спектрального представления для поверхностного волнения

$$\zeta(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} (A(k, t) \cos(kx) + B(k, t) \sin(kx)) dk \quad (12)$$

приводит к уравнению для спектральных амплитуд

$$F''_{tt} + gk \text{th}(kh)F = 0, \quad (13)$$

где  $F$  — это  $A$  или  $B$ .

Подстановка решения (13) в форме плоских волн с частотой  $\omega$  и волновым числом  $k$  формирует известное дисперсионное уравнение  $\omega^2 = gk \text{th}(kh)$  для инфинитезимальных гармонических волн [1].

Для стационарного поверхностного волнения ( $\zeta''_{tt} = c^2 \zeta''_{xx}$ , где  $c$  — скорость распространения) из (12), (13) следует известный результат [1]: волна имеет синусоидальную форму  $\zeta(x, t) = a \sin(k_1(x - ct) + b)$  ( $a, b, k_1$  — постоянные), а ее скорость определяется выражением  $c^2 = g \text{th}(k_1 h) / k_1$ .

Если возвышение поверхности представляет собой длинноволновой пакет (т. е. носители спектральных амплитуд  $A$  и  $B$  ограничены областью  $|kh| \ll 1$ ), соотношение (8) приобретает вид

$$\int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \zeta''_{tt} - gh \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x'^2} \right) \cos(k(x - x')) dx' dk \approx 0,$$

из которого следует, что возвышение поверхности удовлетворяет уравнению

$$\zeta''_{tt} - gh \zeta''_{xx} = 0, \quad (14)$$

т. е. длинноволновой пакет распространяется со скоростью  $c = \sqrt{gh}$ , практически сохраняя свою форму.

Волны конечной амплитуды  $a$  с характерным продольным масштабом  $L$ , для которых справедливы отношения  $a \ll h \ll L$ , характеризуются двумя малыми параметрами: крутизной  $\varepsilon = a/h$  и относительной глубиной  $\delta = h/L$ . Дальнейшее исследование проводится в безразмерных переменных  $x', t'$ , определяемых соотношениями

$$x = Lx', \quad t = \frac{L}{c}t', \quad \zeta = aZ(x', t'), \quad \max |Z| = 1,$$

где  $c$  — характерный масштаб скорости распространения поверхностных возмущений. Волновое число также нормируется на масштаб  $L$ : ( $k = k'/L$ ).

Использование малости параметров  $\varepsilon$  и  $\delta$  позволяет при  $k'\delta \leq 1$  свести систему (5)–(8), с точностью до членов третьего порядка малости по  $\varepsilon$  и  $\delta$ , к уравнению

$$\sigma S''_{xx} - S''_{tt} + \frac{\delta^2 \sigma}{3} S''_{xxxx} + \varepsilon \sigma (S'_x S''_{xt} + S'_t S''_{xx}) + \frac{\varepsilon \sigma^2}{2} \int (S'^2_x)''_{xx} dt \approx 0, \quad (15)$$

где  $Z = S'_t$ ,  $\sigma = gh/c^2$ , которое в случае стационарных волн, когда  $S(x, t) = S(x - t)$ ,  $\zeta(x, t) = \zeta(x - t)$ , преобразуется к виду

$$\frac{\delta^2 \sigma}{3} Z'' + (\sigma - 1)Z + \varepsilon \sigma \left(1 + \frac{\sigma}{2}\right) Z^2 = 0. \quad (16)$$

Нетривиальное решение уравнения (16) описывает семейство кноидальных волн

$$Z(y) = 1 - 3\alpha m^2 \operatorname{sn}(y, m), \quad \alpha = \left(1 + m^2 \pm \sqrt{1 + m^4 - m^2}\right)^{-1}, \quad y = x - t, \quad (17)$$

где  $\operatorname{sn}(y, m)$  — эллиптическая функция Якоби [11]

$$\operatorname{sn}(y, m) = \sin \varphi, \quad y = \int_0^\varphi \frac{d\theta}{\sqrt{1 - m^2 \sin^2 \theta}}, \quad m \in [0, 1].$$

Продольные масштабы этих волн  $L(m) \approx h\varepsilon^{-1/2}/\delta_0(m)$  и скорость распространения  $c^2(m) = gh/(1 + \varepsilon\sigma_1)$  ( $\delta_0 = 3\sqrt{\alpha}/2$ ,  $\sigma_1 = \mp 3\alpha\sqrt{1 + m^4 - m^2}$ ) зависят от параметра  $m$ . В предельном случае  $m = 1$  решения (17) дают уединенную волну Рассела [1].

В общем случае дифференцирование уравнения (15) по времени позволяет записать его в форме

$$\sigma Z''_{xx} - Z''_{tt} + \frac{\delta^2 \sigma}{3} Z''_{xxxx} + \varepsilon \sigma \left[ \left( Z'_x \int Z'_x dt + Z \int Z''_{xx} dt \right)' + \frac{\sigma}{2} \left( \left( \int Z'_x dt \right)^2 \right)''_{xx} \right] \approx 0. \quad (18)$$

Вычисления показали, что решение вида  $Z(x - t)$  порождает функцию  $Z(x + t)$ , также удовлетворяет уравнению (18), которое, таким образом, описывает волны, бегущие в обоих направлениях (в отличие от уравнения КдФ [12]). Следовательно, здесь не возникает искусственная анизотропия пространства, которая наблюдается в уравнениях КдФ и в системах приближенных интегральных уравнений [7, 8]. При этом исходным системам уравнений (1), как и в [7, 8], анизотропия не свойственна, она возникает в результате применения к ним теории возмущений, развитой в [13]. Следует также отметить, что анизотропия КдФ-уравнения порождается особенностями постановки задачи, в которой изучалось распространение малых медленных длинномасштабных возмущений потока, текущего в положительном направлении горизонтальной оси со скоростью  $u = u_0$  [12].

При отказе от малости возмущений использование развиваемого подхода, представленного в настоящей работе, приводит к возникновению пары КдФ-уравнений

$$Z'_t \pm \left( \mu - \frac{\sigma}{\mu} \right) Z'_x \mp \frac{\varepsilon \sigma}{\mu} \left( 1 + \frac{\sigma}{2\mu^2} \right) (Z^2)'_x \mp \frac{\delta^2 \sigma}{3\mu} Z'''_{xxx} = 0, \quad (19)$$

где  $\mu = u_0/c$ ;  $c$  — характерный масштаб скорости распространения поверхностных возмущений. Здесь для волны, бегущей в положительном направлении оси  $x$ , берутся верхние

знаки, для противоположного направления — нижние. При этом для второго уравнения (19) возмущение исходного поля скорости определяется величиной  $-2u_0$  с добавлением малой поправки по сравнению с  $u_0$ . Парные уравнения (19) взаимно переходят друг в друга при замене  $\mu \leftrightarrow -\mu$  (т. е. при смене направления исходного течения), что устраняет искусственную пространственную анизотропию.

Поскольку интегро-дифференциальное уравнение (18), в отличие от (19) и уравнения КдФ [12], не вырождается в предельном случае  $u_0 \rightarrow 0$ , его анализ представляет самостоятельный интерес при изучении уединенных волн большой амплитуды.

*Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины и РФФИ (грант 18-01-12 (У), 12-05-90417 (Р)).*

1. Lamb H. Hydrodynamics. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1975. – 752 p.
2. Craig W., Groves M. D., Schneider G., Toland J. F. Recent developments in the mathematical theory of water waves – introduction // Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. – 2002. – **360 A**. – P. 2107–2109.
3. Dingemans M. W. Water wave propagation over uneven bottoms. Part 1. Linear wave propagation. Part 2. Non-linear wave propagation // Advanced Series on Ocean Engineering, Vol. 13. – Singapore: World Scientific, 1997. – 700 p.
4. Селезов И. Т. Эволюционное уравнение распространения поверхностных гравитационных волн при наличии донного возбуждения // Мат. методы и физ.-мех. поля. – 2008. – **51**, № 3. – С. 99–104.
5. Сретенский Л. Н. Теория волновых движений жидкости. – Москва: Наука, 1977. – 815 с.
6. Милн-Томсон Л. М. Теоретическая гидродинамика. – Москва: Мир, 1964. – 656 с.
7. Ablowitz M. J., Fokas A. S., Musslimani Z. H. On a new non-local theory of water waves // J. Fluid Mech. – 2006. – **562**. – P. 313–343.
8. Wyatt-Smith J. G. B. An integral equation for unsteady surface waves and a comment on the Boussinesq equation // Ibid. – 1971. – **49**, Pt. 4. – P. 625–633.
9. Muller P., Garrett C., Osborne A. Rogue waves // Oceanography. – 2005. – **18**, No 3. – P. 66–75.
10. Кистович А. В., Чашечкин Ю. Д. Интегральная модель распространения установившихся потенциальных волн в жидкости // Докл. АН. – 2008. – **241**, № 3. – С. 335–340.
11. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. – Москва: ГИФМЛ, 1962. – 1100 с.
12. Drazin P. G., Johnson R. S. Solitons: an introduction. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1989. – 232 p.
13. Додд Р., Эйлбек Дж., Гиббон Дж., Моррис Х. Солитоны и нелинейные волновые уравнения. – Москва: Мир, 1988. – 694 с.

*Институт гидромеханики НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 07.12.2012*

**А. В. Кістович**, член-кореспондент НАН України **В. І. Нікішов**,  
**Ю. Д. Чашечкін**

### **Інтегральні моделі нелінійних поверхневих хвиль в ідеальній рідині**

*Методами теорії збурень побудовано нові інтегральні рівняння для підняття вільної поверхні, що описують поширення широкого класу усталених і нестационарних гравітаційних хвиль в ідеальній рідині. В роботі не використано припущення щодо ступеня малості величини підняття вільної поверхні порівняно з характерним просторовим масштабом. На відміну від рівняння Кортевега-де Фриза, отримані рівняння описують хвилі, що рухаються в обох напрямках вздовж осі абсцис. У граничних випадках одержані рівняння описують нелінійні періодичні хвилі та відомі типи поодиноких хвиль. Показано, що для малої амплітуди рівняння переходять у відомі рівняння теорії лінійних хвиль.*

**A. V. Kistovich**, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. I. Nikishov**,  
**Y. D. Chashechkin**

### **The integral models of nonlinear surface waves in ideal fluid**

*New integral equations for the elevation of a free surface are developed, basing on the methods of perturbation theory. They describe the propagation of a wide range of steady and unsteady gravity waves in ideal fluid. No additional assumptions about the order of smallness of the free surface elevation in comparison with a characteristic spatial scale are used. In distinction from the Korteweg–de Vries equation, the given equations describe waves that propagate in both directions of the abscissa axis. The presented equations describe nonlinear periodic waves and the known types of solitary waves in the limiting cases. It is shown that the equations are transformed in the well-known equations of linear wave theory for small amplitudes.*





УДК 512

Д. А. Гаврюшенко

## Хімічний потенціал неоднорідної бінарної системи

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

*На основі гратчастої моделі флюїду запропоновано метод розрахунку концентрації неоднорідного бінарного розчину та хімічного потенціалу його компонент шляхом послідовного врахування кореляційних доданків у розкладі хімічного потенціалу.*

Кількісний опис бінарного розчину однорідної рідини в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи окіл можливих критичних точок, можна провести методами як статистичної фізики, так і термодинаміки. Стан такої системи можна повністю задати набором інтенсивних параметрів, жоден з яких не описує розмірів системи або форми поверхні, що її обмежує, та загальним числом частинок  $N = N_A + N_B$ , де  $N_A$  та  $N_B$  — кількість частинок сорту  $A$  та  $B$  відповідно. Але очевидно, що будь-яка реальна система завжди є неоднорідною. Можна виділити дві основні причини появи цієї неоднорідності: перша пов'язана з дією зовнішніх полів з потенціалом  $u(\vec{r})$  (гравітаційних, електричних тощо), а друга — з наявністю стінок, що обмежують систему [1].

Традиційні методи опису властивостей неоднорідної системи полягають у розбитті її на досить тонкі шари між двома екіпотенційними поверхнями і у поданні відповідних термодинамічних потенціалів (зокрема, внутрішньої енергії  $U$ ) такої системи як суми термодинамічних потенціалів цих шарів [1]. Товщини шарів при цьому розглядають як фізично нескінченно малі, тобто вони є досить малими для того, щоб речовину в межах шарів можна вважати однорідною, але, з іншого боку, вони є досить великими для того, щоб властивості цих шарів можна було розглядати в межах термодинаміки та статистичної фізики. Базуючись на цьому підході, для хімічного потенціалу однокомпонентної системи  $\mu(\vec{r})$  у зовнішньому полі можна отримати відому класичну формулу

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}), \quad (1)$$

де  $\mu_0$  — хімічний потенціал системи у відсутності зовнішнього поля.

© Д. А. Гаврюшенко, 2013

Зрозуміло, що даний підхід є локальним у тому розумінні, що він передбачає розгляд термодинамічних потенціалів системи як функцій чисельної густини замість того, щоб розглядати їх як відповідні функціонали. Це призводить до втрати інформації про “колективну” поведінку системи, яка є надзвичайно важливою при описанні властивостей системи в околі точок фазових перетворень другого роду.

Дж. Лебовиц та Дж. Перкус з урахуванням нелокальних (“колективних”) властивостей однокомпонентної системи отримали вираз, аналогічний (1):

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + a\nabla^2 n(\vec{r}), \quad (2)$$

де стала  $a$  визначається через другий просторовий момент так званої прямої кореляційної функції другого порядку. Вираз (2) дозволяє в певному наближенні проводити обчислення просторового розподілу густини рідини в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи критичну точку [1].

Для побудови послідовної термодинамічної теорії, яка описувала поведінку однокомпонентної неоднорідної системи, раніше було запропоновано фундаментальний підхід, що базується на обчисленні внеску від кожного шару між еквіпотенційними поверхнями не у відповідні термодинамічні потенціали, а в гамільтоніан системи. В цьому випадку замість виразів (1) та (2) можна записати

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + \Delta\mu_{\text{cor}}(\vec{r}), \quad (3)$$

де  $\Delta\mu_{\text{cor}}$  — внесок від кореляційних ефектів, для якого було отримано вираз у вигляді нескінченного ряду.

Метою даної роботи є узагальнення запропонованого в [1] формалізму на випадок двокомпонентного розчину, що знаходиться під дією зовнішнього поля в системах з обмеженою геометрією в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи окіл критичної точки розшарування.

Для описання термодинамічної поведінки неоднорідного бінарного флюїду в обмеженій системі застосуємо гратчасту модель рідини, в рамках якої молекули розчину знаходяться у вузлах ґратки, причому загальне число частинок  $N$  збігається з кількістю вузлів ґратки  $N'$ :

$$N = N' = N_A + N_B. \quad (4)$$

Очевидно, що відсутність незайнятих вузлів ґратки (тобто відсутність “третього компонента розчину” — незайнятих частинками вузлів ґратки — “дірок”) відповідає випадку достатньо стиснутої рідини. В термінах ізотермічної стисливості ґратчастої рідини

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (5)$$

модель, що розглядається, відповідає випадку малих значень  $\beta_T$ . Це дозволяє нам в рамках обраної моделі проводити дослідження особливостей поведінки бінарного розчину поблизу саме критичної точки розшарування, виключаючи з розгляду критичну точку рідина–пара. Крім того, прості розрахунки вказують на те, що саме така ситуація має місце у випадку так званого випадкового щільного пакування частинок системи, що характерно, зокрема, для рідини в нанооб’єктах, таких як карбонові нанотрубки та фулерени.

Розіб'ємо об'єм системи на шари товщиною  $l$ , перпендикулярні лінії дії зовнішньої сили, геометрія яких визначається формою екіпотенціальних поверхонь зовнішнього поля. Для зручності далі будемо розглядати зовнішні поля такої симетрії, екіпотенційні поверхні яких дозволяють ввести ортогональну систему координат. Гамільтоніан такої системи запишемо у вигляді

$$H = H'_0 + \sum_{i=1}^M (N_A^i u_A^i + N_B^i u_B^i), \quad (6)$$

де  $H'_0$  — частина гамільтоніану, яка описує міжчастинкову взаємодію;  $M$  — кількість шарів;  $N_A^i$  та  $N_B^i$  — кількість частинок сорту  $A$  та  $B$  відповідно в шарі з номером  $i$ ;  $u_A^i$  та  $u_B^i$  — потенціальна енергія частинок сорту  $A$  та  $B$  в зовнішньому полі в цьому шарі.

Введемо концентрацію компонента  $B$  в  $i$ -му шарі  $x_i$ :

$$x_i = \frac{N_B^i}{N^i}, \quad (7)$$

де  $N^i$  — загальна кількість частинок в  $i$ -му шарі. Зазначимо, що завдяки накладанню умови (4)  $N^i$  залежить лише від зовнішнього поля, а саме — від геометрії екіпотенціальних поверхонь, і не залежить від просторового розподілу концентрації. В цьому випадку вираз (6) можна подати у вигляді

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^M u_{BA}^i x_i, \quad (8)$$

де  $H_0 = H'_0 + \sum_{i=1}^M N_i u_A^i,$

$$u_{BA}^i = (u_B^i - u_A^i) N_i. \quad (9)$$

Для подальшого опису системи, за аналогією з теорією рідин, введемо пряму кореляційну функцію  $s$ -го порядку “концентрація–концентрація” у відповідних шарах розчину з урахуванням  $\delta$ -подібних особливостей  $C_s(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{s-1})$ :

$$C_s(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{s-1}) = \frac{\delta^{s-1}(\beta u_{BA}(\vec{r}))}{\delta x(\vec{r}_1) \dots \delta x(\vec{r}_{s-1})} \Big|_{x(\vec{r}_1)=x^0, \dots, x(\vec{r}_{s-1})=x^0}, \quad (10)$$

де  $\beta = 1/(kT)$ ,  $u_{BA}(\vec{r}) = (u_B(\vec{r}) - u_A(\vec{r}))N(\vec{r})$ .

Зауважимо, що в цих виразах  $\vec{r}$  та  $\vec{r}_i$  — не довільні радіус-вектори, а вектори, перпендикулярні екіпотенційним поверхням.

Важливо відзначити, що введені кореляційні функції мають певні особливості. По-перше, вони враховують кореляції виключно між різними шарами розчину, не враховуючи кореляції в межах самого шару, тобто вздовж екіпотенційних поверхонь, і, незважаючи на свою псевдоодновимірність, описують поведінку дво- або тривимірної (залежно від задачі, що розглядається) системи. По-друге, ці кореляційні функції містять не лише явну інформацію про просторову залежність потенціалу зовнішнього поля, але й інформацію про повну кількість частинок у кожному шарі.

Розглядаючи фізично нескінченно тонкі шари як математично нескінченно малі, як це прийнято робити в польових теоріях неоднорідних систем [1], розкладемо потенціал зовнішнього поля  $u_{BA}(\vec{r})$  у функціональний ряд Тейлора [1] за відхиленнями  $\Delta x(\vec{r}) = x(\vec{r}) - x^0$  концентрації  $x(\vec{r})$  від її значення  $x^0$  у відсутності зовнішнього поля:

$$\begin{aligned} \beta u_{BA}(\vec{r}) = & \int_V d\vec{r}_1 \frac{\delta(\beta u_{BA}(\vec{r}))}{\delta x(\vec{r}_1)} \Big|_{x(\vec{r}_1)=x^0(\vec{r}_1)} \Delta x(\vec{r}_1) + \\ & + \frac{1}{2!} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \frac{\delta^2(\beta u_{BA}(\vec{r}))}{\delta x(\vec{r}_1)\delta x(\vec{r}_2)} \Big|_{x(\vec{r}_1)=x^0(\vec{r}_1), x(\vec{r}_2)=x^0(\vec{r}_2)} \Delta x(\vec{r}_1)\Delta x(\vec{r}_2) + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Ряд (11) збігається завдяки обмеженості інтегралу  $\int_V d\vec{r}_1 (x(\vec{r}_1) - x^0)$  [5].

З урахуванням виразу (10) розклад (11) можна записати у вигляді:

$$\beta u_{BA}(\vec{r}) = \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) \Delta x(\vec{r}_1) + \frac{1}{2!} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \Delta x(\vec{r}_1) \Delta x(\vec{r}_2) + \dots \quad (12)$$

Зауважимо, що у виразі (12)  $C_s(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{s-1})$  — відповідні прямі кореляційні функції однорідної системи у відсутності зовнішнього поля.

Записавши для відхилень концентрації формальний вираз

$$\Delta x(\vec{r}_1) = \Delta x(\vec{r}) + [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] \quad (13)$$

і підставивши його у формулу (12), отримаємо

$$\begin{aligned} \beta u_{BA}(\vec{r}) = & \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) + \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] + \\ & + \frac{1}{2!} [\Delta x(\vec{r})]^2 \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) + \\ & + \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] + \\ & + \frac{1}{2!} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] [\Delta x(\vec{r}_2) - \Delta x(\vec{r})] + \dots, \end{aligned} \quad (14)$$

де було враховано симетричність прямих кореляційних функцій “концентрація–концентрація” відповідних шарів однорідної системи відносно перестановки їхніх аргументів.

Застосовуючи розвинену в роботі [3] процедуру для описання однокомпонентних систем, для  $u_{BA}(\vec{r})$  одержуємо вираз, аналогічний (3)

$$u_{BA}(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + \Delta\mu_{\text{cor}}(\vec{r}), \quad (15)$$

де  $\Delta\mu_{\text{cor}}$  — внесок в різницю хімічних потенціалів від кореляційних ефектів

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu_{\text{cor}}(\vec{r}) &= \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] + \\ &+ \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] + \\ &+ \frac{1}{2!} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] [\Delta x(\vec{r}_2) - \Delta x(\vec{r})] + \dots \end{aligned} \quad (16)$$

Для випадку досить плавної просторової зміни концентрації  $\Delta x(\vec{r})$  різницю  $\Delta x(\vec{r}_i) - \Delta x(\vec{r})$  можна розкласти в ряд Тейлора за ступенями  $(\vec{r}_i - \vec{r})$ . Тоді вираз (16) набуває вигляду:

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu_{\text{cor}}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) (\vec{r}_1 - \vec{r})^2 + \\ &+ \frac{1}{2} (\vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}))^2 \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) (\vec{r}_1 - \vec{r}) (\vec{r}_2 - \vec{r}) + \\ &+ \vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}) \left\{ \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) (\vec{r}_1 - \vec{r}) + \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) (\vec{r}_1 - \vec{r}) \right\} + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

В цьому випадку формулу (15) можна записати у вигляді, аналогічному формулі для густини рідини (2):

$$\beta u_{BA}(\vec{r}) = \beta(\mu_0 - \mu(\vec{r})) + a \vec{\nabla}^2 \Delta x(\vec{r}) + b (\vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}))^2 + \vec{c} \vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}) \dots, \quad (18)$$

де позначено

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{2} \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) (\vec{r}_1 - \vec{r})^2, \\ b &= \frac{1}{6} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) (\vec{r}_1 - \vec{r}) (\vec{r}_2 - \vec{r}), \\ \vec{c} &= \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) (\vec{r}_1 - \vec{r}) + \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) (\vec{r}_1 - \vec{r}). \end{aligned} \quad (19)$$

Якщо в цьому виразі обмежитися доданком, пов'язаним з  $\vec{\nabla}^2 \Delta x(\vec{r})$  (тобто наближенням, аналогічним до наближення Лебовиця–Перкуса), отримуємо диференціальне рівняння другого порядку відносно  $\Delta x(\vec{r})$ , побудова розв'язку якого для обмежених систем має певні особливості. Зокрема, на розв'язок цього рівняння необхідно накладати умови трансверсальності, які в даному випадку мають такий очевидний вигляд:

$$\vec{n}_S \cdot \vec{\nabla} \Delta x(\vec{r})|_S = 0, \quad (20)$$

де  $S$  — поверхня, що обмежує систему;  $\vec{n}_S$  — нормаль до поверхні  $S$  в деякій її точці, та ізопериметризму (в даному випадку — постійності кількості частинок в системі):

$$\int_{VI} d\vec{r}_1 \Delta x(\vec{r}_1) = 0. \quad (21)$$

Зауважимо, що накладання на розв'язок рівняння (23) додаткової умови (21) пов'язано з необхідністю задання хімічного потенціалу однорідної системи.

Важливим частинним випадком неоднорідної бінарної системи є система з кубічною решіткою, в якій вздовж осі  $Oz$  діє зовнішнє поле  $u(z)$ , крім того, система в цьому напрямку обмежена, тому  $z$  може змінюватися в межах  $[-L, L]$ . Така ситуація реалізується, наприклад, в однорідному гравітаційному полі або в системі з плоскопаралельними стінками, біля яких діє прістінковий потенціал, у відсутності гравітаційного поля. В цьому випадку у виразі (8)  $u_{BA}^i = (u_B^i - u_A^i)N_l$ ,  $N_l = Nl/(2L) - \text{const}$  — кількість частинок (вузлів) у шарі товщиною  $l$ . Отже, очевидно, рівняння (18) можна подати у такому вигляді:

$$\beta u_{BA}(z) = \beta(\mu_0 - \mu(z)) + a \frac{d^2}{dz^2} \Delta x(z) + b \left( \frac{d}{dz} \Delta x(z) \right)^2 + \dots, \quad (22)$$

де

$$a = \frac{1}{2} \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1) (z_1 - z)^2, \quad (23)$$

$$b = \frac{1}{2} \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) (z_1 - z)(z_2 - z).$$

Таким чином, що в цьому випадку умови трансверсальності (20) та ізопериметризму (21) набувають вигляду

$$\left. \frac{d}{dz} \Delta x(z) \right|_{\pm L} = 0, \quad (24)$$

$$\int_{-L}^L dz \Delta x(z) = 0. \quad (25)$$

Для густини розчину в цьому випадку можна записати вираз

$$\rho(z) = \frac{N}{2LS} \{ m_{A0} + (m_{B0} - m_{A0})x_0 + (m_{B0} - m_{A0})\Delta x(z) \}, \quad (26)$$

де  $S$  — площа поверхні в напрямку, перпендикулярному  $Oz$ ;  $m_{0A}$  та  $m_{0B}$  — маси молекул сорту  $A$  та  $B$  відповідно, а для відхилення густини від його значення у відсутності зовнішнього поля

$$\Delta \rho(z) = \frac{N}{2LS} (m_{B0} - m_{A0}) \Delta x(z). \quad (27)$$

Одержані результати свідчать про те, що класичну формулу (1) можна застосовувати виключно для описання розподілу концентрації неоднорідних бінарних систем лише у випадку наявності зовнішніх полів з малими просторовими градієнтами далеко від критичної точки. Але при наближенні до критичної точки роль кореляційних доданків зростає і тому необхідно користуватися виразом (17), враховуючи все більше поправочних доданків. Аналогічна ситуація має місце і далеко від критичної точки при наявності великих відхилень концентрації  $\Delta x(z)$ .

Ситуація в самій критичній точці за наявності зовнішнього поля (навіть досить гладкого) потребує особливого підходу. Так як в критичній точці похідні  $\vec{\nabla}\Delta x(\vec{r})$  стають сингулярними, у виразі (18) відповідні доданки починають відігравати превалюючу роль. Але оскільки в околі точки розшарування на критичній ізотермі, згідно з теорією масштабних перетворень [1],  $(\mu - \mu_c) \sim |x - x_c|^\delta$ , де  $\delta$  — критичний індекс ( $\delta \approx 4,6$  у тривимірній системі), то зрозуміло, що прямі кореляційні функції порядку шість і більше стають далекодіючими, і нульові моменти прямих кореляційних функцій відповідних порядків розбігаються в самій критичній точці. Очевидно, що розбігаються і моменти більш високих порядків від цих далекодіючих прямих кореляційних функцій.

1. Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M. Spatial distribution of components of a binary mixture in a bounded system // Ukr. J. of Phys. – 2007. – **52**, No 10. – P. 934–938.
2. Монстер А. Химическая термодинамика. – Москва: Мир, 1971. – 296 с.
3. Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M. Non-uniform liquid in external field // Fizika. – 1998. – **A6**. – P. 89–95.
4. Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M. Thermodynamic potential density of a nonuniform system // Ukr. J. of Phys. – 2002. – **47**, No 11. – P. 1085–1088.
5. Леви П. Конкретные проблемы функционального анализа. – Москва: Наука, 1967. – 510 с.
6. Лаврентев М. А., Люстерник Л. А. Курс вариационного исчисления. – Москва; Ленинград: ГИТТЛ, 1950. – 133 с.
7. Покровский А. З., Паташинский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – Москва: Наука, 1982. – 382 с.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 29.11.2012

**Д. А. Гаврюшенко**

### **Химический потенциал неоднородной бинарной системы**

*На основе решеточной модели флюида предложен метод расчета концентрации неоднородного бинарного раствора, а также химического потенциала его компонент путем последовательного учета корреляционных слагаемых в разложении химического потенциала.*

**D. A. Gavryushenko**

### **Chemical potential of a non-uniform binary system**

*A method of calculation of a non-uniform binary solution concentration and the chemical potentials of its components is proposed with regard for correlation terms in the expansion of the chemical potential within the lattice model.*

В. В. Стыров, С. В. Симченко

## Генерация хемо-ЭДС в наноразмерных структурах с $p$ - $n$ -переходами на основе SiC

*(Представлено академиком НАН Украины А. Г. Наумовцем)*

*Изучена генерация хемо-ЭДС в результате преобразования химической энергии, выделяющейся на поверхности полупроводниковых структур (наноразмерные  $p$ - $n$ -переходы на основе SiC), в электрическую энергию. Преобразование энергии происходит за счет генерации электронно-дырочных пар в полупроводнике в экзотермических химических актах (адсорбция и рекомбинация атомов  $H+H$ ,  $H+O$ ,  $O+O$ ) и последующего разделения компонентов электронно-дырочных пар электрическим полем  $p$ - $n$ -перехода. Лицевой  $p$ -слой структуры на основе SiC был нанометровой толщины ( $\sim 30$  нм). Хемо-ЭДС в разомкнутой цепи достигала 3 мВ, а хемоток короткого замыкания — 320 нА.*

Проблема новых возобновляемых источников энергии становится все более актуальной в связи с истощением традиционных энергетических ресурсов (уголь, газ, торф, нефть). Продолжаются поиски новых способов получения (превращения) энергии. Один из них связан с открытием генерации “горячих” электронов в металлической пленке, входящей в состав диода Шоттки, на поверхности которой протекает каталитическая реакция [1]. При нанометровой толщине пленки (обычно  $< 20$  нм) горячие электроны с энергией 1–3 эВ баллистически, т. е. без потери энергии, достигают барьера Шоттки, преодолевают его за счет своей кинетической энергии и, входя в полупроводник, образуют электрический ток во внешней цепи. Перспективы практического использования этого явления для превращения химической энергии в электрическую пока не ясны из-за малой эффективности преобразования химической энергии в энергию горячих электронов ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  электронов на химический акт) [1, 2].

Нами развивается альтернативное направление прямого превращения химической энергии в электрический ток, основанное на применении полупроводниковых  $p$ - $n$ -переходов [3]. На возможность применения полупроводников для решения этой задачи мы указывали еще в работе [4], а недавно — в [5]. При протекании экзотермической химической реакции на “лицевой” поверхности полупроводниковой структуры, обычно планарной, в последней генерируются электронно-дырочные пары за счет освобождающейся химической энергии. Пары диффундируют к области  $p$ - $n$ -перехода, и компоненты пары разделяются его электрическим полем, образуя электрический ток (chemicurrent) и хемо-ЭДС. Явление вполне аналогично по механизму генерации фото-ЭДС и получило название хемо-ЭДС (префикс хемо-, как и фото-, подчеркивает нетермическое происхождение явления).

Ранее исследованная перспективная система H–Ge [5] обладает тем недостатком, что имеется большое рассогласование между теплотой химической реакции (энергия диссоциации  $H_2$  в газовой фазе  $D_g$  равна 4,48 эВ) и шириной запрещенной зоны Ge ( $E_g = 0,67$  эВ), так что значительная часть освобождающейся химической энергии бесполезно превращается в тепло. Представляет интерес исследовать системы газ — твердое тело с более благоприятным соотношением между  $D_g$  и  $E_g$ , в частности широкозонные полупроводники.



Объектом нашего исследования был выбран карбид кремния (6H-SiC) с  $E_g = 3,05$  эВ [6], а в качестве химических реакций использованы реакции радикалов:  $\text{H} + \text{H}$ ,  $\text{H} + \text{O}$ ,  $\text{O} + \text{O}$ ,  $\text{CH}_3 + \text{H}$ .

Образец полупроводниковой структуры на основе 6H-SiC был получен нанесением методом сублимации слоя  $p$ -типа нанометровой толщины ( $\sim 30$  нм), легированного алюминием, на подложку SiC  $n$ -типа (легирована азотом). Образец имел форму квадрата со стороной 5 мм, нижний  $n$ -слой которого толщиной 200 мкм снабжен омическим контактом. На верхний слой термическим напылением в вакууме наносили омический контакт из нихрома в форме квадрата со стороной 1 мм. Омичность контакта проверяли по измерениям фото-ЭДС.

Образец помещали в вакуумную камеру, откачиваемую магниторазрядным насосом (остаточное давление составляло  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  Па), где крепили на резистивном микронагревателе. Атомы H, O и радикалы  $\text{CH}_3$  получали путем диссоциации молекулярных газов  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , и  $\text{CH}_4$  соответственно (чистота газов — 99,9%) с помощью ВЧ разряда (40 МГц) в трубке Вуда. Область разряда была удалена от образца на расстояние  $\sim 30$  см, что не позволяло проникать к образцу быстро рекомбинирующим заряженным частицам. С образцом взаимодействовали лишь нейтральные частицы (атомы H, O и т. п.). Рассеянное излучение разряда поглощалось “черным” рогом Вуда. Отсутствие подсветки образца ультрафиолетом из разряда контролировалось по отсутствию свечения люминофора, помещаемого на место образца. Концентрацию атомов в газовой фазе у образца (и, следовательно, поток атомов на образец) определяли изотермическим прецизионным проволочным платиновым микрокалориметром. Измерения проводили в температурном интервале 300–380 К. Состояние поверхности контролировали масс-спектрометрически (масс-спектрометр MX-7304) по составу десорбирующихся газов.

Для измерения хемо-ЭДС и хемотоков нами разработана измерительная система, состоящая из блока усиления сигналов и блока регистрации. Усилительный блок сконструирован на базе инструментального усилителя AD620, а также двух последующих усилительных каскадов и активного фильтра (каскады и фильтр построены с использованием операционных усилителей ОР-07). Блок регистрации собран на микропроцессоре C8051F342, имеющем встроенный аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) и поддержку протокола USB (MIPS-48, частота  $F$  — от 0 до 48 МГц, память Flash — 64 кБ, память RAM — 5,25 кБ). Максимальный коэффициент усиления по напряжению составлял  $10^6$ , по току —  $10^7$ . В случае необходимости для лучшего шумоподавления предусмотрена возможность использования встроенного активного фильтра Бесселя 5-го порядка с варьируемыми частотами среза (10, 25, 50 Гц). Усиленный сигнал поступал на блок регистрации, подключенный к компьютеру. Сигнал отображался на мониторе компьютера в режиме реального времени и одновременно записывался в файл на жестком диске с возможностью его дальнейшей обработки и анализа.

Измерительная схема благодаря своей чувствительности позволяла оценить роль мешающих факторов при регистрации хемо-ЭДС, в частности, учесть возможный вклад термо-ЭДС вследствие разогрева лицевого слоя структуры теплотой реакции.

С этой целью были проведены специальные измерения ЭДС, когда разогрев лицевого слоя осуществлялся в отсутствие реакции путем резкой подачи на образец потока горячего воздуха (с помощью технического фена), что имитировало начало поступления на поверхность теплового потока от химической реакции. Одновременно регистрировались в кинетическом режиме температура поверхности (дистанционным ИК болометром Cason CA380 с

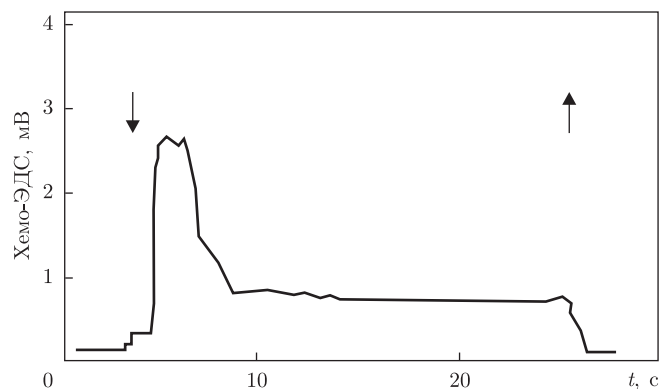


Рис. 1. Кинетика хемо-ЭДС при рекомбинации атомов водорода на структуре SiC с  $p$ - $n$ -переходом ( $T = 300$  К,  $j \approx 10^{22}$  м<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>). Стрелками указаны моменты “включения” (↓) и “выключения” (↑) атомов водорода

лазерным указателем точки измерения, чувствительность 0,1 °С) и величины генерируемой термо-ЭДС. Сигнал термо-ЭДС лежал в микровольтовой области ( $\leq 40$  мкВ) и составлял примерно 2 мкВ на градус.

В условиях реакции подъем температуры поверхности регистрировался по показаниям микротермопары (ИК болометр не мог быть применен из-за оптических свойств выходного окна экспериментальной установки) и не превышал 2,4–2,6 °С. SiC обладает рекордной для полупроводников теплопроводностью, что обеспечивало минимальные температурные градиенты, и сигнал термо-ЭДС на фоне хемо-ЭДС не мог, с учетом вышеизложенного, превышать нескольких мкВ.

Выявлено, кроме того, что полярность термо-ЭДС была противоположна полярности хемо-ЭДС, при этом наблюдалось запаздывание сигнала термо-ЭДС по отношению к хемо-ЭДС. В то же время фото-ЭДС в изучаемой структуре (облучение “активной” фронтальной поверхности образца излучением синего светодиода Edison EUVPL-3,  $\lambda_{\text{макс}} = 407$  нм) имела ту же полярность, что и хемо-ЭДС. Указанные экспериментальные факты позволяют однозначно идентифицировать ЭДС, наблюдаемую в ходе исследуемой реакции, как хемо-ЭДС, аналогичную фото-ЭДС и отличающуюся от последней только источником энергии, передаваемой полупроводнику для генерации ( $e$ - $h$ ) пар.

На рис. 1 представлена характерная кинетическая кривая хемонапряжения холостого хода (хемо-ЭДС), измеренная при “включении” атомов водорода над хорошо оттренированным образцом (поверхность не содержит адсорбированных атомов H). С этого момента начинается взаимодействие атомов с поверхностью  $S$  по схеме



Первая адсорбционная стадия характеризуется теплотой адсорбции  $q_1$ , а вторая, собственно рекомбинационная, — теплотой  $q_2$  ( $q_1 + q_2 = D_g = 4,48$  эВ, теплота диссоциации молекулы  $\text{H}_2$  в газовой фазе).

В соответствии с этой схемой начальную “вспышку” на кинетической кривой следует связать с электронным возбуждением кристалла в ходе адсорбции атомов на поверхности (стадия 1) за счет теплоты хемосорбции  $q_1$ . На свободных центрах в момент времени  $t = 0$  интенсивность хемосорбции максимальна и затухает по мере их адсорбционного заполнения. Одновременно возрастает интенсивность рекомбинационной стадии 2. Величина хемо-ЭДС

в функции времени отражает скорость адсорбции атомов в каждый момент времени. “Адсорбционное” хемонапряжение должно было бы полностью исчезнуть при завершении адсорбции, т. е. достижении стационарного состояния атомных адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности. Этого, однако, не происходит из-за наличия рекомбинационной стадии 2 в вышеприведенной схеме. Эта стадия освобождает поверхностные центры для новых актов адсорбции атомов. В результате процесс адсорбции атомов продолжается и существует стационарно до тех пор, пока на поверхности идет реакция рекомбинации. Благодаря этому наблюдается стационарная адсорбционная хемо-ЭДС (см. рис. 1). Сама рекомбинационная стадия 2, по-видимому, не активна в генерации ( $e-h$ ) пары из-за дефицита энергии:  $q_2 = D_g - q_1 \leq 4,48 - 3,05 = 1,43$  эВ, т. е.  $q_2 \leq E_g$ , что недостаточно для генерации ( $e-h$ ) пары в рекомбинационном акте. Мы здесь не рассматриваем возможные двухступенчатые (или многоступенчатые) процессы образования ( $e-h$ ) пары за счет энергии  $q_2$  с участием глубоких центров в SiC, так как такие процессы менее вероятны, чем одноступенчатые. С точки зрения преобразования химической энергии в электрическую принципиальным является сам факт генерации неравновесной электронно-дырочной пары в полупроводнике в ходе поверхностной гетерогенной реакции безотносительно к тому, в какой стадии рождается ( $e-h$ ) пара. Вышеописанные эксперименты по наблюдению хемо-ЭДС (хемотоков) в  $p-n$ -структуре на основе SiC однозначно свидетельствуют о том, что в рассматриваемых нами процессах аккомодация химической энергии полупроводником действительно происходит с рождением в последнем ( $e-h$ ) пар. Ранее из данных по хемилюминесценции SiC в атомарном водороде мы оценили величину  $q_1$  ( $q_1 > 2,6$  эВ [7]). Наблюдаемый здесь эффект хемо-ЭДС позволяет уточнить эту величину, которая во всяком случае больше 3 эВ ( $E_g = 3,05$  эВ).

При взаимодействии на поверхности структуры атомов кислорода O и смеси атомов O + H также генерировалась хемо-ЭДС (рис. 2). При этом хемо-ЭДС (напряжение холостого хода) в атомарном кислороде достигало в первоначальной “вспышке” 3 мВ (см. рис. 2, а), а хемоток (ток короткого замыкания) — 320 нА. В продуктах диссоциации метана (CH<sub>4</sub>) в ВЧ разряде хемо-ЭДС и хемоток имели несколько меньшие по величине значения, чем в случае реакций H + H и H + O (рис. 3). На основании сходства температурных зависимостей хемо-ЭДС для реакций атомов O и смеси H + O, с одной стороны, и атомов H и смеси CH<sub>3</sub> + H, с другой (см. рис. 3), можно сделать предварительный вывод о том, что в смеси H + O наиболее активным компонентом является атомарный кислород, а в смеси CH<sub>3</sub> + H — атомарный водород. Об этом же свидетельствует сравнение графиков, характеризующих зависимость изучаемых эффектов от концентраций (потоков) активных компонентов в газовой фазе (рис. 4; кривые “H + O” и “O” практически совпадают). Графики, построенные по методу наименьших квадратов, линейны в области исследованных величин потоков  $j$ , что удобно при использовании структуры в качестве сенсора атомарных частиц.

Отметим, что при взаимодействии атомов O и особенно смеси атомов H + O с исследуемой структурой на начальном участке кинетики (обычно в интервале времени до 5 с) наблюдалось сложное кинетическое поведение, носящее иногда характер колебательного процесса (см. рис. 2, б, в). В отдельных случаях (в зависимости от предыстории поверхности) колебания имели стохастический характер на продолжительном временном интервале (см. рис. 2, в). Природа колебательных процессов требует дополнительного исследования.

На основании полученных данных можно оценить некоторые численные параметры хемовозбуждения. Для хемотока короткого замыкания имеем  $I_{кз} = \chi \eta e j \alpha S$ , где  $\eta$  — вероятность образования пары  $e + h$  в химическом акте;  $\chi$  — вероятность того, что неравновесный

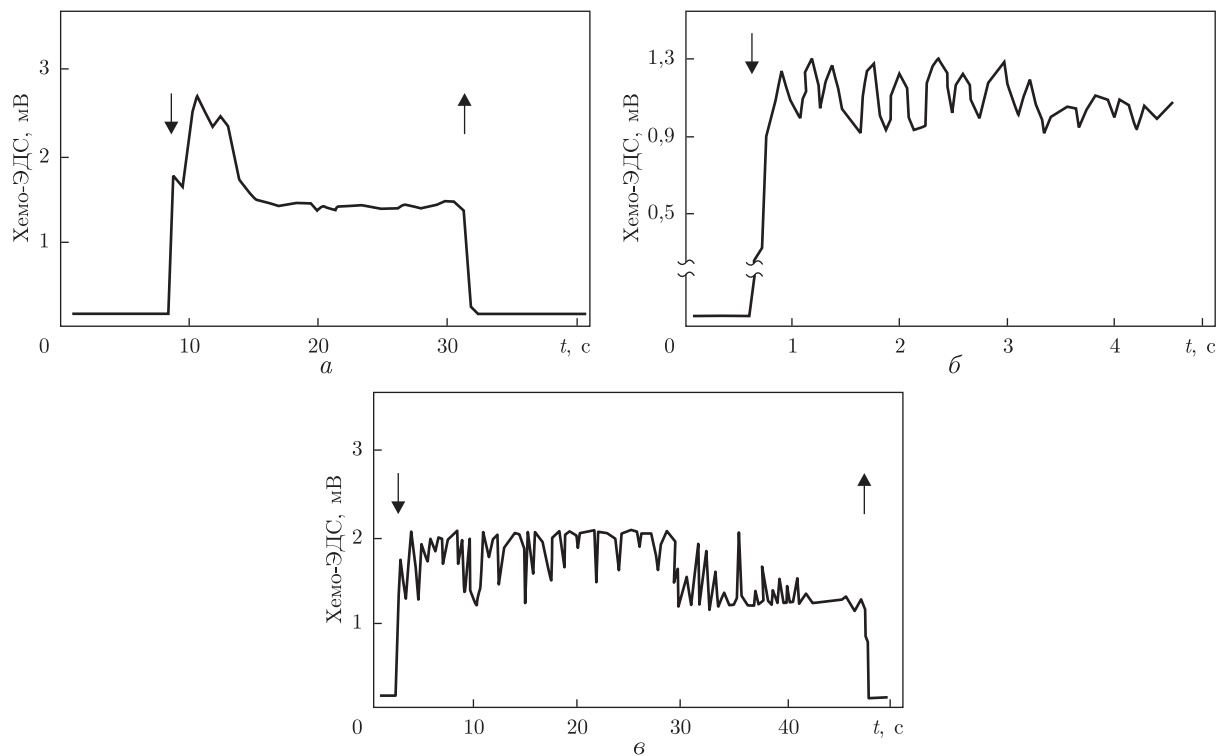


Рис. 2. Вид кинетики хемо-ЭДС в кислородсодержащих атомарных газах:  
 а — атомы О,  $T = 350$  К,  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; б — атомы Н+О,  $T = 300$  К, суммарный поток  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  
 в — атомы Н+О,  $T = 320$  К,  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

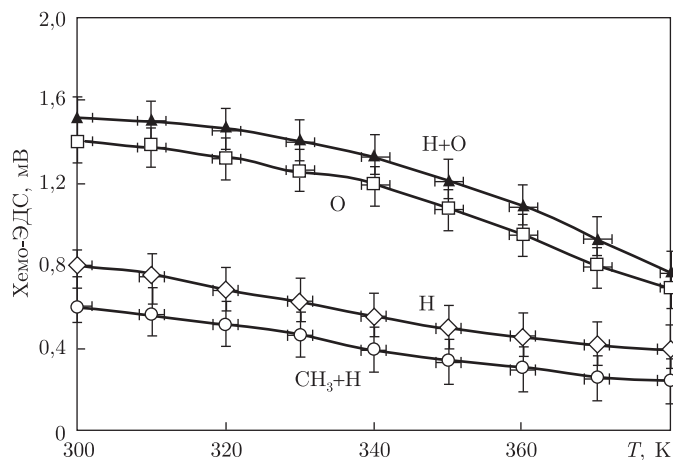


Рис. 3. Зависимость хемо-ЭДС от температуры для различных возбуждающих сред (указаны над кривыми) при  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  (суммарный поток). В случае продуктов диссоциации  $\text{CH}_4$  поток не известен

электрон достигнет  $p$ - $n$ -перехода;  $e$  — элементарный заряд;  $j$  — плотность потока атомов;  $\alpha$  — вероятность того, что при ударе о поверхность произойдет химический акт (в нашем случае адсорбция атома);  $S$  — рабочая площадь поверхности образца. Принимая для атомарного кислорода  $\alpha \sim 10^{-3}$  [8, 9], получаем для атомов кислорода при хемостоке 320 нА  $\chi\eta \approx 10^{-2}$  ( $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $S = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ ). Если почти все пары достигают облас-

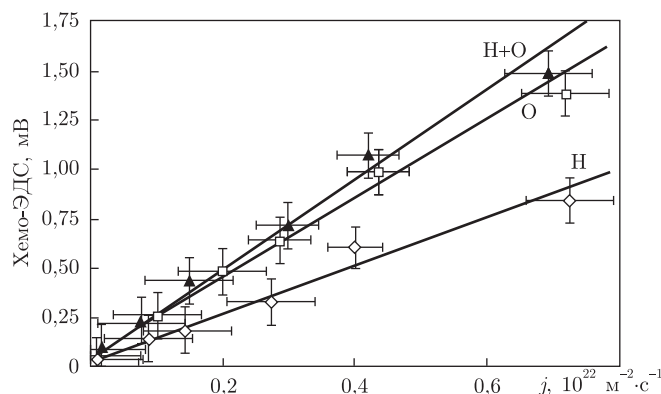


Рис. 4. Зависимость хемо-ЭДС от потока налетающих атомов при  $T = 300$  К. Нижний предел измерений соответствует  $j \approx 8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

ти  $p$ - $n$ -перехода ( $\chi = 1$ ), что вполне вероятно для лицевого слоя нанометровой толщины, то такую же величину  $\sim 10^{-2}$  имеет вероятность образования пары  $e + h$  в химическом акте. В настоящее время наиболее признанным механизмом передачи химической энергии электронам твердого тела является механизм многоквантового колебательно-электронного перехода [10]. Согласно этому механизму электронные возбуждения в твердом теле возникают в результате диполь-дипольного (в общем случае мультиполь-мультипольного) взаимодействия между колеблющейся на высоких колебательных уровнях вновь образованной химической связью (ангармонический осциллятор), сосредоточившей освобожденную химическую энергию, и электроном кристалла. Полученная оценка величины  $\eta$  не противоречит данному механизму [10].

При нанометровой толщине лицевого слоя неравновесные носители тока, возбужденные в химической реакции, могут преодолевать его даже баллистически, и этим, по-видимому, объясняется достаточно высокая эффективность поступления во внешнюю цепь неравновесных неосновных носителей тока ( $\chi\eta \approx 10^{-2}$ ).

Данная SiC структура исследована впервые, и ее параметры (уровень легирования, сопротивление  $n$ - и  $p$ -слоев и т. д.), вероятно, далеки от оптимальных. Но уже сейчас можно сказать, что она пригодна для преобразования “химических” сигналов в электрические (в частности, в химических сенсорах). Подобные структуры позволяют изучать физическими методами ход гетерогенных каталитических реакций, в том числе быстропротекающих, и следить за неадиабатическими процессами энергообмена между “тяжелой” (ядерной) и “легкой” (электронной) подсистемами участников реакции, что важно для понимания механизмов катализа.

*Авторы выражают благодарность проф. О. Т. Сергееву за предоставление образцов и фирме “Ингаз” за поставку особо чистых газов.*

1. Georgen B., Nienhaus H., Weinberg W. H., McFarland E. Chemically induced electronic excitations at metal surfaces // Science. – 2001. – **294**. – P. 2521–2523.
2. Zuppero A. et al. Pre-equilibrium chemical reaction energy converter // Pat. US 4667088. – Publ. 11.05.2003.
3. Kabansky A. Y., Styrov V. V. A new means of chemical energy conversion by semiconductor // Advanced Materials for Energy Conversion II / Eds. D. Chandra, R. G. Bautista, L. Shlapbach. – Charlotte, USA: Publ. TMS, 2004. – P. 43–52.
4. Кабанский А. Е., Стыров В. В., Тюрин Ю. И. О возможности прямого преобразования химической энергии в электрическую на полупроводниках // Письма в ЖТФ. – 1979. – **5**, № 14. – С. 833–836.

5. Стыров В. В., Симченко С. В. Высокоэффективная генерация электронно-дырочных пар на селеновом  $p-n$ -переходе под действием атомарного водорода // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – **96**. – № 5–6. – С. 343–346.
6. Иванов П. А., Челноков В. Е. Полупроводниковый карбид кремния – технология и приборы // Физика и техника полупроводников. – 1995. – **29**. – № 11. – С. 1921. – 1943.
7. Styrov V. V., Tyutyunnikov V. I., Sergeev O. T. et al. Chemical reaction of atomic hydrogen at SiC surface and heterogeneous chemiluminescence // J. Phys. and Chem. Solids. – 2005. – **66**. – P. 513–520.
8. Gerasimova O., Protsenko S., Borisov S. Molecular dynamics simulation of atomic oxygen/silicon carbide surface interaction // Book of abstracts 25<sup>th</sup> Intern. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, St.-Petersburg, July 21–28, 2006. – St.-Petersburg, 2006. – P. 128.
9. Zhong Z. T., Wang D. W., Fan Y., Li C. F. The passivating effect of Si(100) – As surface and the adsorption of oxygen // J. Vac. Sci. and Technol. B. – 1989. – **7**, issue 5. – P. 584555–584561.
10. Тюрин Ю. И. Возбуждение поверхности твердого тела атомами тепловых энергий // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 9. – С. 115–125.

Институт нанотехнологий  
и физической инженерии, Бердянск  
Бердянский государственный  
педагогический университет

Поступило в редакцию 21.01.2013

**В. В. Стыров, С. В. Симченко**

### **Генерація хемо-ЕРС в нанорозмірних структурах з $p-n$ -переходами на основі SiC**

*Вивчено генерацію хемо-ЕРС у результаті перетворення хімічної енергії, яка виділяється на поверхні напівпровідникових структур (нанорозмірні  $p-n$ -переходи на основі SiC), в електричну енергію. Перетворення енергії відбувається за рахунок генерації електронно-діркових пар у напівпровіднику в екзотермічних хімічних актах (адсорбції та рекомбінації атомів  $H+H$ ,  $H+O$ ,  $O+O$ ) і наступного розділення електронно-діркових пар електричним полем  $p-n$ -переходу. Лицьовий  $p$ -шар структури на основі SiC був нанометрової товщини ( $\sim 30$  нм). Хемо-ЕРС у розімкненому колі досягала 3 мВ, а хемострум короткого замикання – 320 нА.*

**V. V. Styrov, S. V. Simchenko**

### **Generation of chemo-EMF in nanosized structures with $p-n$ junctions based on SiC**

*Generation of chemo-EMF as a result of the chemical energy conversion deposited on the surface of a semiconductor structure (nanosized  $p-n$  junctions based on SiC) into electricity is studied. Energy transformation occurs due to the creation of electron-hole ( $e-h$ ) pairs in a semiconductor in the course of chemical events (adsorption and recombination of atoms  $H+H$ ,  $H+O$ ,  $O+O$ ) and the subsequent separation of the  $e-h$  pairs by the electric field of the junction. The face  $p$ -layer of the SiC structure was of a nanometer thickness ( $\sim 30$  nm). The chemo-EMF in the open circuit achieved 3 mV, and the short circuit chemocurrent – 320 nA.*



УДК 621.165

Член-корреспондент НАН України А. А. Тарелин

## **Электrofизические аспекты в теории создания и эксплуатации паровых турбин**

*Представлено новое научное направление в теории паровых турбин — теплоэлектрофизика. Впервые тепловые процессы, происходящие в паровых турбинах, рассматриваются с учетом электрофизических явлений и оценки их влияния на экономичность и надежность. На этой основе предложены практические рекомендации повышения КПД турбоустановок, созданы новые способы диагностики характеристик двухфазного потока, представлена и обусловлена методология электрохимической коррозии металлических конструкций.*

Многочисленные исследования показали, что процессы электризации и электрические поля как естественного, так и искусственного происхождения могут оказывать существенное влияние на природные явления и технологические процессы.

Бурное развитие авиации в начале XX века, многочисленные пожары и взрывы, вызванные статическим электричеством, стимулировали исследования в этой области [1]. Развитие промышленности потребовало разработки электрофильтров и способствовало созданию теории и методов расчетов электрогазодинамических систем [2].

Сейчас стало очевидным, что влажный пар всегда электризуется при движении в различных каналах, и кажется странным, что за более чем сто лет эксплуатации паровых турбин явление электризации влажного пара было не только не изучено, но и не обнаружено. Тем не менее явление электризации влажного пара в паровых турбинах было впервые обнаружено и исследовано под руководством автора данной работы только в конце прошлого века. В 1992 г. был зафиксирован факт наличия электрических зарядов в паровом потоке турбины мощностью 50 МВт (ТЭС-2, “Эсхар”, г. Харьков).

Измеренная плотность зарядов за последней ступенью оказалась на порядок выше, чем в грозовом облаке, и составила  $\sim 10^{-3}$  Кл/м<sup>3</sup> при напряженности электрического поля  $\sim 2 \cdot 10^5$  В/м. Дальнейшие исследования на многих других ТЭС и ТЭЦ Украины, России и США подтвердили этот факт. Установлена динамика образования в проточной части зарядов. Их плотность может постепенно возрастать от  $\sim 10^{-8}$  Кл/м<sup>3</sup> в зоне фазового перехода до  $\sim 10^{-3}$  Кл/м<sup>3</sup> — на выхлопе турбины.

---

© А. А. Тарелин, 2013

Такая плотность зарядов в двухфазной среде инициирует электрические разряды и ионизацию пара, что, как известно из теоретических основ физики, может оказывать влияние на свойства рабочего тела, тепломассообменные и газодинамические процессы. Это и было подтверждено впоследствии теоретическими и экспериментальными исследованиями.

На основании полученных новых знаний были скорректированы физические представления о термодинамических и тепломассообменных процессах парового потока с учетом его электризации и разработаны соответствующие математические модели; предложены оригинальные и эффективные способы управления двухфазным потоком, повышающие КПД турбоустановки; разработаны методы диагностики концентрации эрозионноопасной влаги, пульсации потока и др., а также определена степень влияния ранее не учитываемых электрофизикохимических процессов на конструкционную прочность лопаточных аппаратов. Ниже представлена краткая информация о результатах этих исследований.

*Математическое моделирование процессов*, происходящих при неравновесном расширении пара в двухфазной области при наличии гетерогенных зародышей конденсации, и разработка соответствующих программных комплексов позволяют проектантам турбин с большей достоверностью осуществлять расчеты основных параметров и характеристик установки, что приводит к повышению их эффективности. Результаты этих исследований подробно изложены в [3].

*Управление тепловыми процессами* с целью повышения КПД турбоустановки в данной работе осуществлялось за счет активации и деактивации плотности зарядов, путем ввода или отвода в рабочую среду электрической энергии на различных стадиях технологического цикла<sup>1</sup>. В соответствии с этим разработано два метода.

Представляя первый метод, следует напомнить, что еще известный ученый А. Стодола в своих опытах обнаружил, что процесс конденсации в реальных условиях отличается от равновесного представления — он запаздывает, в результате чего температура пара опускается ниже температуры насыщения, т. е. пар становится переохлажденным. При этом уменьшается его удельный объем и, соответственно, работа расширения, что и является одной из причин уменьшения вырабатываемой мощности современных турбомашин. По оценкам специалистов, снижение мощности по этим причинам может достигать 0,4–0,7%.

По мере расширения пара переохлаждение достигает критического (предельного) значения, после чего возникает спонтанная конденсация, сопровождающаяся скачками давления и изменением других термодинамических параметров пара. Такая конденсационная нестационарность возбуждает колебания в паровом потоке с частотой 500–2000 Гц, что создает дополнительные вибрации, приводит к возрастанию напряжений на 40–50%, интенсифицирует коррозионно-усталостные процессы и может приводить к поломке рабочих лопаток. По мнению многих специалистов [4], на долю повреждений ступеней, работающих в такой нестационарной среде, приходится 20–25% общего числа аварий турбин.

Отсутствие реальных методов управления процессом объемной конденсации до последнего времени являлось сдерживающим фактором развития данного направления. К сожалению, предпринимавшиеся попытки управлять этими процессами до настоящего времени не нашли промышленного применения. Например, использование химических добавок в питательную воду для создания зародышей конденсации оказалось дорогостоящим из-за необхо-

---

<sup>1</sup>В данной статье речь идет только о паровой фазе рабочего тела. Параллельно с этими работами в институте ведутся исследования, связанные с физическими воздействиями на жидкую фазу с целью изменения ее свойств.



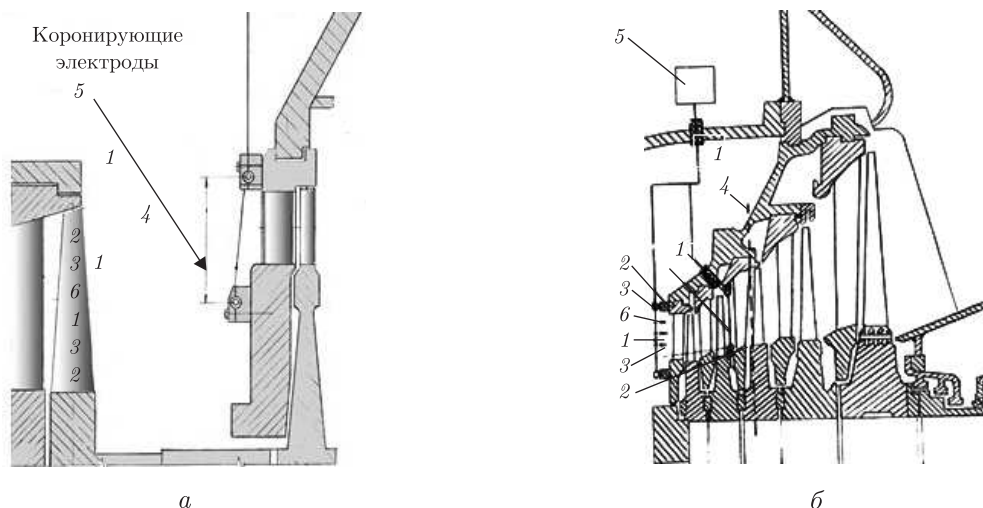


Рис. 1. Размещение коронирующих электродов для ионизации парового потока в проточной части турбины: *a* — перед первой ступенью ЦНД; *б* — непосредственно в проточной части ЦНД (1 — коронирующие электроды; 2 — изоляторы; 3 — коллектор; 4 — зона начала конденсации; 5 — высоковольтный источник; 6 — паровой поток)

димости непрерывного добавления реагентов. Кроме того, продукты разложения реагентов могут негативно отразиться на надежности турбомашин.

Наиболее эффективным для практического использования оказался способ создания зародышей конденсации за счет искусственной ионизации парового потока перед зоной фазового перехода, впервые предложенный А. А. Тарелиным, В. П. Скляровым и О. Вересом [5]. На основании теоретических и экспериментальных, в том числе натуральных, исследований было показано, что концентрация искусственных (за счет ионизации) зародышей, при которой скачок конденсации уже не возникает и процесс максимально приближается к равновесному, имеет значение  $J_g \approx 1,4 \cdot 10^{15}$ . При этом затраты на ионизацию пара составляют 0,03–0,15% от энергии, выделяющейся при конденсации пара. В качестве источника ионизации необходимо использовать генератор барьерного разряда, обеспечивающий квазинейтральный пар, который не вызывает электрокоррозию в проточной части [3].

Анализ возможного использования ионизации пара в проточной части цилиндра низкого давления (ЦНД), например турбины К-300-240, показал, что прирост мощности ее на номинальном режиме составит  $\sim 1500$  кВт при затратах энергии на ионизацию пара не более 5 кВт.

На рис. 1 приведены возможные варианты ионизации в ЦНД паровой турбины. Кроме того, имеется принципиальная возможность размещать ионизирующее устройство вне проточной части, что существенно упростит практическую реализацию данной технологии.

Если непосредственно за зоной фазового перехода в проточной части имеет место дефицит зарядов, то за последней ступенью, наоборот, — их избыток. Как показали многочисленные экспериментальные натурные исследования, паровой поток в этой области заряжается положительно, а рабочие лопатки — отрицательно, в результате чего возникает электрическая сила, направленная против движения потока. Это вызывает повышение давления за последней ступенью на 200–350 Па и более, что снижает мощность турбины на  $\sim 0,1$ –0,15%.

Поэтому второй метод повышения эффективности работы турбоагрегата связан с отводом электрической энергии и нейтрализацией зарядов.



Рис. 2. Общий вид нейтрализатора на выходе турбины

В ИПМаш НАН Украины разработаны и запатентованы два вида конструкций нейтрализаторов объемного заряда — пассивный и активный, позволяющие устранять негативное влияние этого явления на работу турбины [6]. При использовании пассивного нейтрализатора эффект достигается за счет стекания зарядов из объема пара на “землю”, а активного — за счет добавления в объем компенсирующих зарядов противоположного знака. Общий вид одного из них представлен на рис. 2. Данный нейтрализатор успешно прошел испытания на турбине Т-250/300-240 в г. Харькове.

Установление факта наличия электрических зарядов в паровом потоке открывает широкие возможности в разработке и создании новых методов и устройств в области диагностики.

Рассмотрим разработанный в ИПМаш НАН Украины метод диагностики концентрации крупнодисперсной, эрозионноопасной влаги. Крупные и мелкие капли имеют существенное отличие. Капли, образующиеся в процессе объемной конденсации, очень мелкие и всегда электрически нейтральные, в то время как крупные капли, образующиеся при срыве с поверхностей проточной части (лопаток), несут избыточный электрический заряд. Это различие может быть использовано для контроля наличия и изменения концентрации крупнодисперсной влаги в паровом потоке турбины, что крайне важно для прогнозирования эрозионного разрушения рабочих лопаток.

Основной механизм электризации капель связан с разрывом двойного электрического слоя. Схема образования зарядов на каплях при срыве влаги с кромок рабочих поверхностей приведена на рис. 3, а. На рис. 3, б представлена конструкция зонда, разработанного с учетом сказанного выше. Такой зонд отличается простотой в эксплуатации, высокой надежностью и позволяет контролировать изменение крупнодисперсной влаги при изменении режима работы турбины. Многочисленные эксперименты подтверждают, что зона максимальной концентрации крупнодисперсной влаги по показаниям электрического зонда и зона реального эрозионного разрушения вершины лопатки практически всегда совпадают. Так как в большинстве случаев на практике эрозионный износ имеет место в области вершины лопатки, то для непрерывного его контроля рекомендуется в этой зоне устанавливать стационарный электрический зонд с выводом соответствующей информации на самописец (рис. 3, в), что позволяет определять в реальном масштабе време-

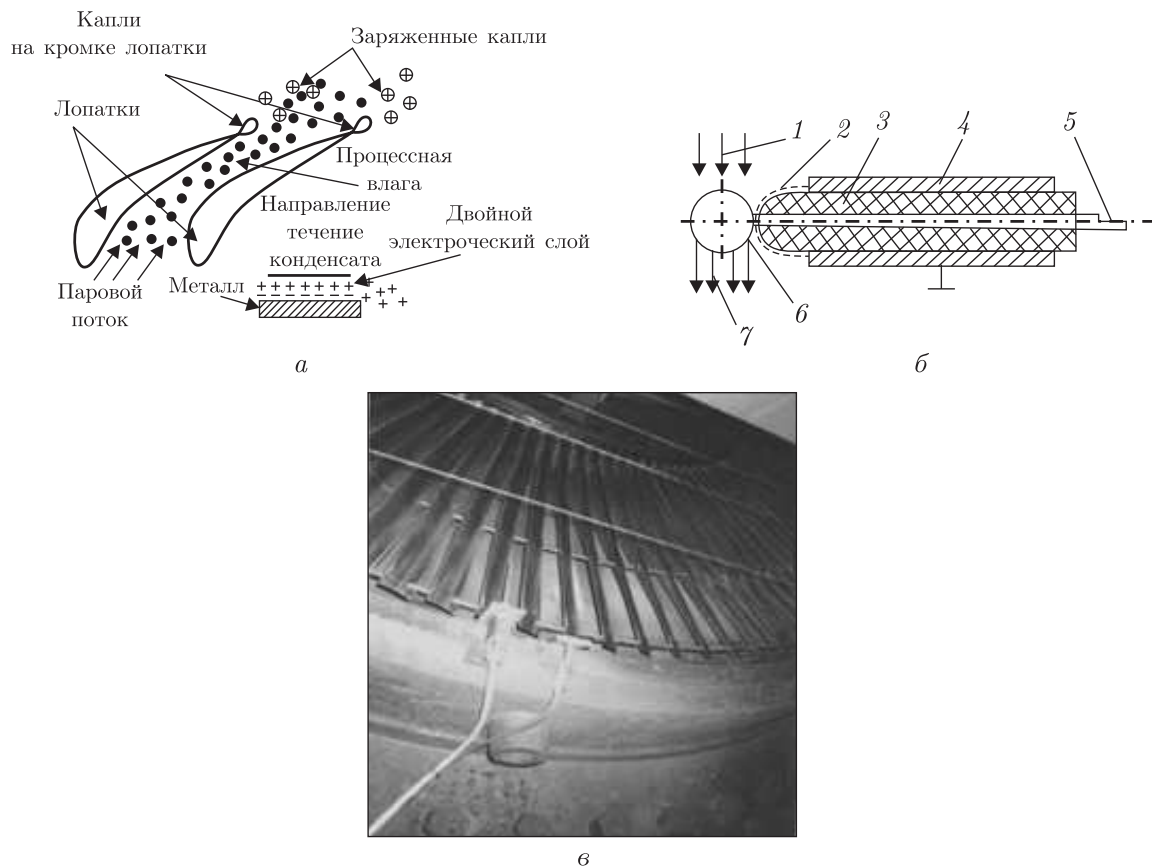


Рис. 3. Электрические зонды и их практическая реализация в турбинах: *a* — схема образования зарядов в паровом потоке; *б* — конструкция зонда (1 — поток, приходящий на зонд; 2 — водяная пленка; 3 — изолятор; 4 — корпус; 5 — вывод зонда); *в* — стационарный электрический зонд за рабочим колесом турбины

ни наиболее опасные, с точки зрения эрозионного износа лопатки, режимы эксплуатации турбин.

Такой подход контроля концентрации крупнодисперсной влаги имеет большое практическое значение при выборе оптимальных режимных параметров эксплуатации турбин. По рекомендациям, изложенным в [7], с целью максимального использования теплоты фазового перехода на переменных режимах рекомендуется снижать до оптимального уровня температуру вторичного пара. В реальных условиях эксплуатации это повышает экономичность турбоустановок на 1–1,5%. В масштабах Украины это позволит получить без существенных капитальных затрат экономию топлива 380 000–570 000 т в год. К сожалению, в настоящее время существует общепринятое мнение, что уменьшение температуры вторичного пара приводит к увеличению влажности, а значит — к увеличению крупнодисперсной влаги и активизации эрозионного износа. Именно это обстоятельство и сдерживало реализацию указанной выше рекомендации. Исследования, проведенные на натуральных объектах с помощью разработанного зонда, показали, что уменьшение температуры вторичного пара хотя и увеличивает влажность, но при этом приводит к перераспределению концентрации мелко- и крупнодисперсной влаги и не всегда приводит к увеличению последней, а чаще — наоборот [7].

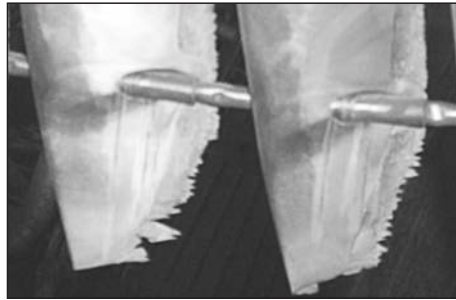


Рис. 4. “Игольчато-пилообразный” рельеф эродированной поверхности лопаток

Поэтому появившаяся возможность контролировать изменение концентрации эрозионно-опасной влаги по сравнению с максимально допустимой дает возможность обоснованно осуществлять выбор оптимальных режимов эксплуатации с точки зрения экономичности и надежности.

Проведенные экспериментальные исследования показали возможность использовать информацию об электрической составляющей пара также для определения неравномерности скорости потока на входе в конденсатор с применением простейших конструкций зондов на постоянной и длительной основе, фиксировать anomальные случаи вибрации лопаток и конструктивные изменения элементов турбины и др.

Электрофизические явления играют немаловажную роль и в понимании процессов, связанных с конструкционной прочностью и разрушением элементов турбомашин.

Анализ существующих представлений физических процессов каплеударной эрозии металлов [8] показывает, что, несмотря на определенные успехи в создании матмоделей и программных продуктов, позволяющих оценивать вероятность эрозионного износа турбинных лопаток, природа этого явления до конца не выявлена.

В настоящее время прогнозирование кинетики эрозионного разрушения рабочих лопаток и оценки их долговечности осуществляется на основе явлений, вызванных упруго-пластическими деформациями от поверхностных колебаний (волн Релея) и приводящих к усталостным разрушениям. При этом на обоснование и анализ механизма возникновения развитого “игольчато-пилообразного” рельефа эродированной поверхности лопаток должного внимания не обращали (рис. 4).

На наш взгляд, такой рельеф поверхности лопатки объяснить только механическим воздействием нельзя. Комплексные исследования электрофизических процессов, возникающих в последних ступенях и в выхлопной части турбин [3], показывают, что каплеударная эрозия — это сложный механо-электрохимический процесс разрушения материала. Возникающие в паровом потоке электрические явления могут вызвать:

- катодное наводораживание металла и, как следствие, проявление водородной хрупкости;
- электроэрозионное или электроискровое разрушения;
- локальный ВЧ нагрев металла до температуры фазово-структурных повреждений;
- разрушение металла по механизму анодного растворения.

Таким образом, одним из основных, после прямого механического воздействия, факторов разрушения материала турбинных лопаток является электрохимический.

Все эти явления и, в большей мере, катодное наводораживание, играют существенную роль в разрушении металла и образовании конфигурации лопаток в виде игло-пилообразной поверхности. Понимание явлений электрохимической коррозии позволяет предложить

практические рекомендации с тем, чтобы исключить негативные последствия деградации конструкции, например, путем нейтрализации зарядов, нагрева поверхности направляющих лопаток и др.

Все вышеприведенные исследования проводились на стендах ИПМаш НАН Украины и на ТЭЦ и ТЭС в Украине, России, США. В результате этих исследований были приведены в соответствие с реальными условиями матмодели термодинамических процессов, протекающих в турбинах; предложены практические рекомендации повышения КПД турбоблоков за счет управления тепловыми процессами на 0,5–0,7%, а с учетом использования рекомендаций по выбору оптимальных режимов — более чем на 1%; созданы новые способы диагностики характеристик двухфазного парового потока; представлена и обоснована методология электрохимической коррозии металлических конструкций, ранее не рассматриваемая в теории турбомашин.

На базе этих результатов впервые в теории и инженерной практике создания и эксплуатации турбомашин сформировалось *новое научное направление — теплоэлектрофизика* [3], основоположниками которого являются украинские ученые.

1. *Аппаратура* для исследования статической электризации самолетов и некоторые результаты измерений / Под ред. И. М. Имянитова // Тр. Главной геофиз. обсерватории. – 1968. – Вып. 225. – С. 106–116.
2. *Ватажин А. Б.* Электрогазодинамические течения. – Москва: Атомиздат, 1983. – 349 с.
3. *Тарелин А. А., Скляр В. П.* Электрофизические явления и неравновесные процессы в паровых турбинах. – Харьков: Изд-во “ФОП Иванченко И. С.”, 2011. – 272 с.
4. *Качуринер Ю. Я., Орлик В. Г.* Особенности начальной конденсации пара и ее влияние на коррозионные повреждения в турбинах // Теплоэнергетика. – 2007. – № 2. – С. 31–34.
5. *Пат.* 2005207880 US, МПК F01D 25/00, F01D 25/30. Electrostatic method and device to increase power output and decrease erosion in steam turbines / Tarelin A. O. (UA), Skliarov V. P. (UA), Weres O. (US); заявитель и патентообладатель Tarelin A. O. (UA), Skliarov V. P. (UA), Weres O. (US). – № 20050034907. – Заявл. 12.01.2005, опубл. 22.09.2005.
6. *Пат.* 2385259 CA, МПК F01D 25/30. Device to increase turbine efficiency by removing electric charge from steam / Tarelin A. O. (UA), Skliarov V. P. (UA), Weres O. (US). – № 20022385259. – Заявл. 16.05.2002, опубл. 22.11.2002. – 16 с.
7. *Скляр В. П.* Повышение экономичности паротурбинных установок с учетом особенностей термодинамических процессов в области двухфазового течения: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Харьков, 2012. – 40 с.
8. *Шубенко-Шубин Л. А., Шубенко А. Л., Ковальский А. Э.* Кинетическая модель процесса и оценка инкубационного периода разрушения материалов, подвергаемых воздействию капельных потоков // Теплоэнергетика. – 1987. – № 2. – С. 46–50.

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

*Поступило в редакцию 19.12.2012*

Член-корреспондент НАН України **А. А. Тарелін**

## **Електрофізичні аспекти в теорії створення та експлуатації парових турбін**

*Подано новий науковий напрям в теорії парових турбін — теплоелектрофізика. Вперше теплові процеси, що відбуваються в парових турбінах, розглядаються з урахуванням електрофізичних явищ і оцінки їх впливу на економічність та надійність. На цій основі запропоновано практичні рекомендації підвищення ККД турбоустановок, створено нові способи діагностики характеристик двофазного потоку, наведено і обґрунтовано методологію електрохімічної корозії металевих конструкцій.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. A. Tarelin**

## **Electrophysical aspects in the theory of design and operation of steam turbines**

*The article introduces a new scientific direction in the theory of steam turbines such as heat-electro-physics. Thermal processes that occur in steam turbines are examined considering, for the first time, the electrophysics phenomena with evaluation of their influence on the efficiency and the reliability. On this basis, the practical recommendations on increasing the turbo-installation efficiency factor are proposed. The new methods of diagnostics of two-phase flow data are created. A methodology of electrochemical corrosion of metallic constructions is introduced and validated.*



УДК 622.794

В. С. Білецький, О. А. Круть, П. В. Сергєєв

## Водовугільна суспензія з позиції теорії агрегативної стійкості ліофобних дисперсних систем

(Представлено академіком НАН України А. Ф. Поповим)

*Показано, що застосування теорії агрегативної стійкості ліофобних дисперсних систем (теорії ДЛФО) для аналізу енергетичного стану твердої фази висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС) є перспективним інструментом вивчення цього об'єкта і може бути покладено в основу теорії ВВВС. Подано аналіз енергетичного стану твердої фази висококонцентрованих водовугільних суспензій, що дозволяє пояснити природу явищ, які мають місце при зміні крупності і поверхневого потенціалу вугільних і мінеральних частинок, гідрофільно-гідрофобного балансу їх поверхні.*

**Постановка проблеми та стан її дослідження.** В умовах дефіциту паливних ресурсів і зміни цінової політики щодо нафти та газу в Україні все актуальнішим стає збільшення частки вугілля у паливно-енергетичному балансі. Однією з перспективних технологій є використання як палива висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС). Вона, по-перше, дозволяє одержувати стійке транспортабельне водовугільне паливо (ВВП), яке може спалюватися в топках котлів без попереднього зневоднення. По-друге, ця технологія відрізняється значно більшою екологічною чистотою [1, 2].

Разом з тим сама висококонцентрована водовугільна суспензія являє собою складний об'єкт, який характеризується багатьма фізико-хімічними факторами, що визначають її агрегативну і седиментаційну стійкість та реологічні властивості.

Високу стабільність і текучість суспензій обумовлюють їх тиксотропні властивості. Зокрема, в умовах турбулентних потоків обернена тиксотропна відновлюваність забезпечується, згідно з теорією ДЛФО, коагуляцією дисперсної твердої фази суспензії у положенні так званої другої потенційної ями на кривих сумарна енергія взаємодії ( $E_c$ ) — відстань між частинками ( $h$ ) [3–5].

Теоретичні основи тиксотропних рідинних систем базуються на основних положеннях колоїдної хімії, розроблених в роботах [3, 4, 6, 7]. Теорія водовугільних суспензій наразі знаходиться на стадії накопичення емпіричного матеріалу і опрацювання робочих гіпотез.

© В. С. Білецький, О. А. Круть, П. В. Сергєєв, 2013

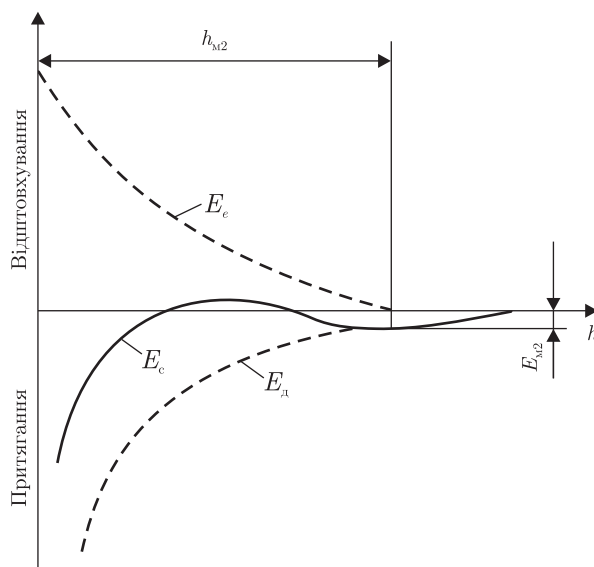


Рис. 1. Криві потенційної енергії взаємодії двох частинок залежно від відстані між ними

Метою цієї роботи є оцінка базисних властивостей ВВВС і тенденцій їх зміни з позицій сучасної теорії стійкості ліофобних дисперсних систем (теорії ДЛФО).

**Основний матеріал.** Основними факторами, які визначають поведінку вугільної частинки у коагульованій структурі, є: крупність частинки, гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні частинок, загальний та електрокінетичний потенціал цієї поверхні. Характеристика коагульованої тиксотропної водовугільної системи в цілому визначаються “глибиною”  $E_{m2}$  та координатою  $h_{m2}$  другої енергетичної ями (рис. 1) [4].

Сумарна енергія  $E_c$  взаємодії двох сферичних частинок у рідині, згідно з теорією ДЛФО, має дві складові — іонно-електростатичну  $E_e$  та молекулярну дисперсійну (ван-дер-ваальсову)  $E_d$ :

$$E_c(h) = 2\pi\epsilon_0 r \varphi^2 \ln[1 + \exp(-\chi h)] - \frac{A_r}{12h}, \quad (1)$$

де  $\epsilon_0$  — абсолютна діелектрична проникність води ( $\epsilon_0 = 7,26 \cdot 10^{-10}$  Ф/м);  $r$  — радіус сферичних вугільних частинок, м;  $\varphi$  — потенціал дифузної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні вугільних частинок, В;  $\chi$  — зворотний дебаївський радіус (обернене значення товщини дифузного шару  $\delta$ ),  $\chi = 1/\lambda$ , де  $\lambda$  — протяжність (довжина) дифузного шару ПЕШ (для більшості випадків  $\lambda = 1 \cdot 10^{-8}$  м<sup>-1</sup>);  $h$  — відстань між частинками твердої фази у суспензії;  $A_r$  — константа Гамакера, Дж.

Існування другої енергетичної ями кривої  $E_c(h)$  обумовлюється тим, що крива  $E_d(h)$  убуває за степеневим законом, а  $E_e(h)$  — за експоненціальним, тобто остання убуває швидше, ніж  $E_d(h)$  (див. рис. 1).

Розглянемо вплив зазначених вище факторів на характер кривої  $E_c(h)$ . Для цього задамося вихідними параметрами рівняння (1).

Область варіювання крупності ( $d$ ) вугільних частинок прийнята 10–100 мкм, що відповідає основному раціональному діапазону крупності твердої фази ВВВС [1, 2] і, згідно з [5], відповідає крупності грубодисперсних об’єктів колоїдної хімії. Зауважимо, що така позиція



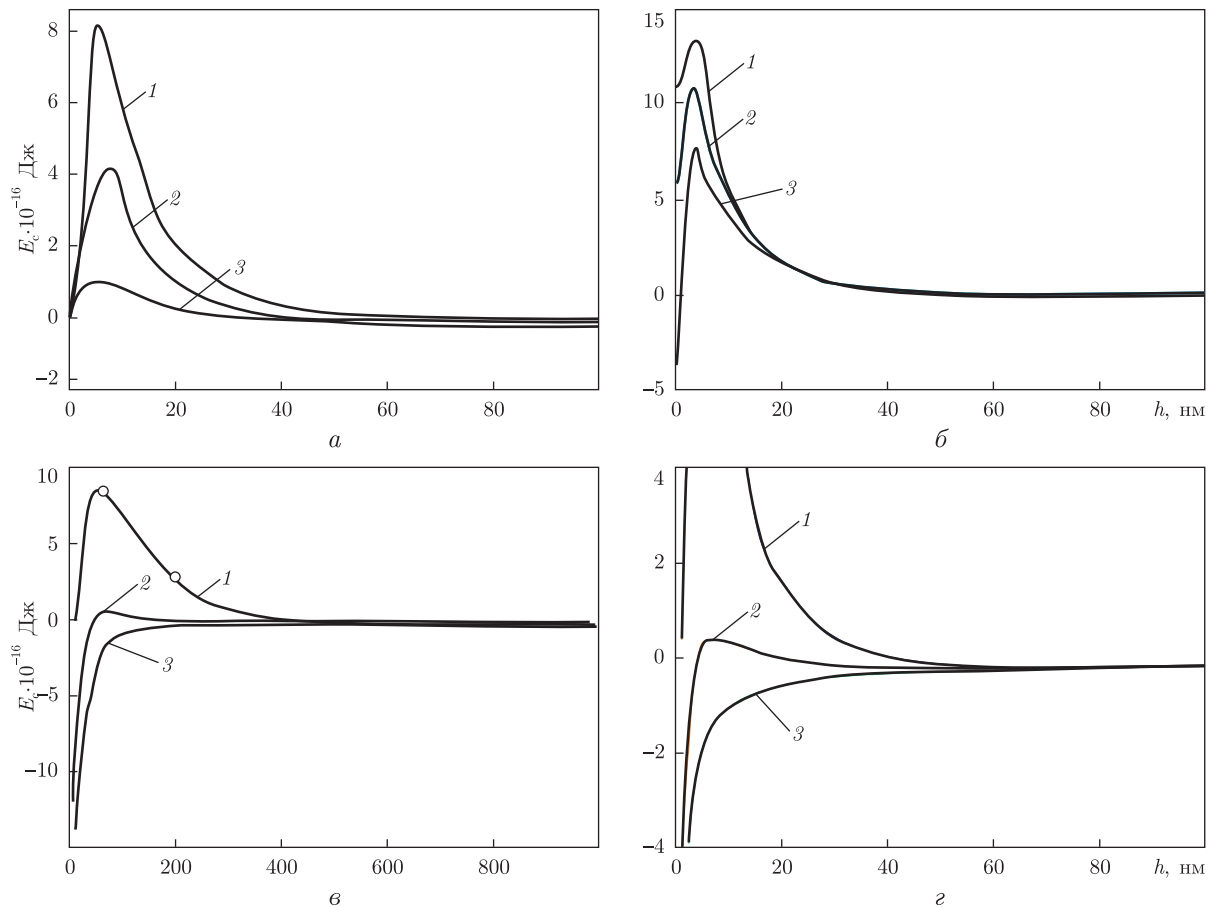


Рис. 2. Аналітичні залежності  $E_c(h)$  для вугільних частинок:  $a$  — крупністю 1 — 100 мкм; 2 — 50 мкм; 3 — 10 мкм;  $b$  — при зміні гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні вугільних частинок, константа Гамакера (1 —  $A_r = 0,5 \cdot 10^{-19}$  Дж; 2 —  $A_r = 1,5 \cdot 10^{-19}$  Дж; 3 —  $A_r = 3,5 \cdot 10^{-19}$  Дж);  $c, z$  — для потенціалу поверхні вугільних частинок (1 — 100 мВ; 2 — 50 мВ; 3 — 20 мВ) ( $c$  — загально-оглядовий масштаб кривих;  $z$  — деталізований відносно осі  $E_c$ )

небездоганна, але, без сумніву, має місце принаймні для частини тонких зерен вказаного діапазону крупності.

Область зміни загального потенціалу поверхні вугільних частинок за [8, 9] прийнято 20–100 мВ. Константа Гамакера ( $A_r$ ) для гетерогенної вугільної поверхні у зв'язку з різним гідрофільно-гідрофобним балансом змінюється в межах  $(0,5 \div 3,5) \cdot 10^{-19}$  Дж [4].

На рис. 2,  $a$  подано криві  $E_c(h)$  для різних крупностей вугільних частинок, одержані за допомогою програми MathCAD при потенціалі  $\varphi = 100$  мВ і константі Гамакера  $A_r = 3,5 \cdot 10^{-19}$  Дж.

Як видно, зі збільшенням крупності вугільних зерен збільшується енергетичний бар'єр відштовхування і одночасно зростає глибина “другої потенціальної ями”. Перше відзначене явище — збільшення енергетичного бар'єра відштовхування — обумовлює зростання агрегативної стійкості, оскільки цей бар'єр перешкоджає потраплянню і незворотній коагуляції частинок у “першій потенціальній ямі”.

Друге явище — збільшення глибини “другої потенціальної ями” — сприяє зростанню стабільності тиксотропної структури. Чим більша “глибина” цієї потенціальної ями, тим

більша енергія взаємодії між частинками в обернених коагуляційних структурах і тим більша стійкість ВВВС.

Розглянемо тепер вплив на енергетичний стан частинок ВВВС фактора гетерогенності вугільної поверхні. Ця гетерогенність (гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні) в теорії ДЛФО оцінюється константою Гамакера (див. рівняння (1)).

Як відомо [4], чим сильніше взаємодіє вугільна фаза з водою, тим менше константа Гамакера  $A_r$ . Це означає, що сили притягання між частинками дещо зменшуються. Тобто зростання значення константи  $A_r$  відповідає збільшенню гідрофобних властивостей вугільної поверхні. Одержані нами аналітичні криві  $E_c(h)|_{A_r = \text{var}, d_3 = 100 \text{ мкм}, \varphi = 100 \text{ мВ}}$  підтверджують цю тезу і показують (рис. 2, б), що збільшення гідрофобних властивостей вугільних частинок приводить до деякого зменшення висоти енергетичного бар'єра відштовхування і, відповідно, зменшення агрегативної стійкості ВВВС.

На рис. 2, в, г наведено криві  $E_c(h)$  при зміні сумарного потенціалу поверхні вугільних частинок в межах 20–100 мВ при крупності зерен вугілля  $d_3 = 100 \text{ мкм}$  і константі Гамакера  $A_r = 3,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ .

Аналіз кривих показує, що збільшення потенціалу вугільної поверхні приводить до появи і збільшення енергетичного бар'єра відштовхування. Цей бар'єр з'являється при  $\varphi \approx 50 \text{ мВ}$ . При  $\varphi < 50 \text{ мВ}$  водовугільна суспензія агрегативно нестійка. Її зерна під дією дисперсійних ван-дер-ваальсових взаємодій незворотно коагулюють між собою і суспензія розшаровується.

При  $\varphi > 50 \text{ мВ}$  спостерігається два характерних ефекти. По-перше, істотно зростає висота енергетичного бар'єра відштовхування, що відповідно збільшує агрегативну стійкість ВВВС. По-друге, координата другої енергетичної ями  $h_{m2}$  зміщується вправо. Це призводить до збільшення відстані між вугільними частинками, які фіксуються у другій потенційній ямі тиксотропної структури. Наслідком цього є збільшення для вугілля з відносно великим поверхневим потенціалом частки води в складі ВВВС (і, відповідно, зменшення концентрації в ній твердої фази).

**Вплив на тиксотропні властивості ВВВС мінеральної складової.** Проаналізуємо вплив на тиксотропні властивості висококонцентрованих водних суспензій мінеральної складової твердої фази.

За даними [10], мінеральна складова енергетичного вугілля Донбасу, що може бути використане для приготування ВВВС, в основному представлена монтморилонітом, каолінітом, гідрослюдою та кварцом. Зауважимо, що у ВВВС як тиксотропної структури можна виділити декілька видів контактних взаємодій: вугільне зерно–вугільне зерно, мінеральне зерно–мінеральне зерно, вугільне зерно–мінеральне зерно. Відповідні ланцюжки і просторові структури цих зерен можуть утворювати локальні характерні зони в тиксотропній структурі ВВВС. Зони представлені тільки контактними взаємодіями типу вугільне зерно–вугільне зерно, розглянуті нами вище.

Проаналізуємо тепер випадок контактних взаємодій типу мінеральне зерно–мінеральне зерно. Для цього задамося вихідними параметрами рівняння (1). Область варіювання крупності ( $d$ ) мінеральних частинок прийнята 1–10 мкм, що відповідає реальному діапазону крупності мінеральної компоненти ВВВС [5]. Область зміни загального потенціалу поверхні мінеральних частинок за [11, 12] прийнято 40–200 мВ. Значення константи Гамакера ( $A_r$ ) для гідрофільної мінеральної поверхні за [12] можна прийняти в межах  $(0,2-2,0) \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ . Зворотний дебаївський радіус  $\chi$ , згідно з [12], не залежить від густини поверхневого заряду і потенціалу поверхні зерна, а є лише функцією заряду іонів ПЕШ і їх концентрації. Товщи-

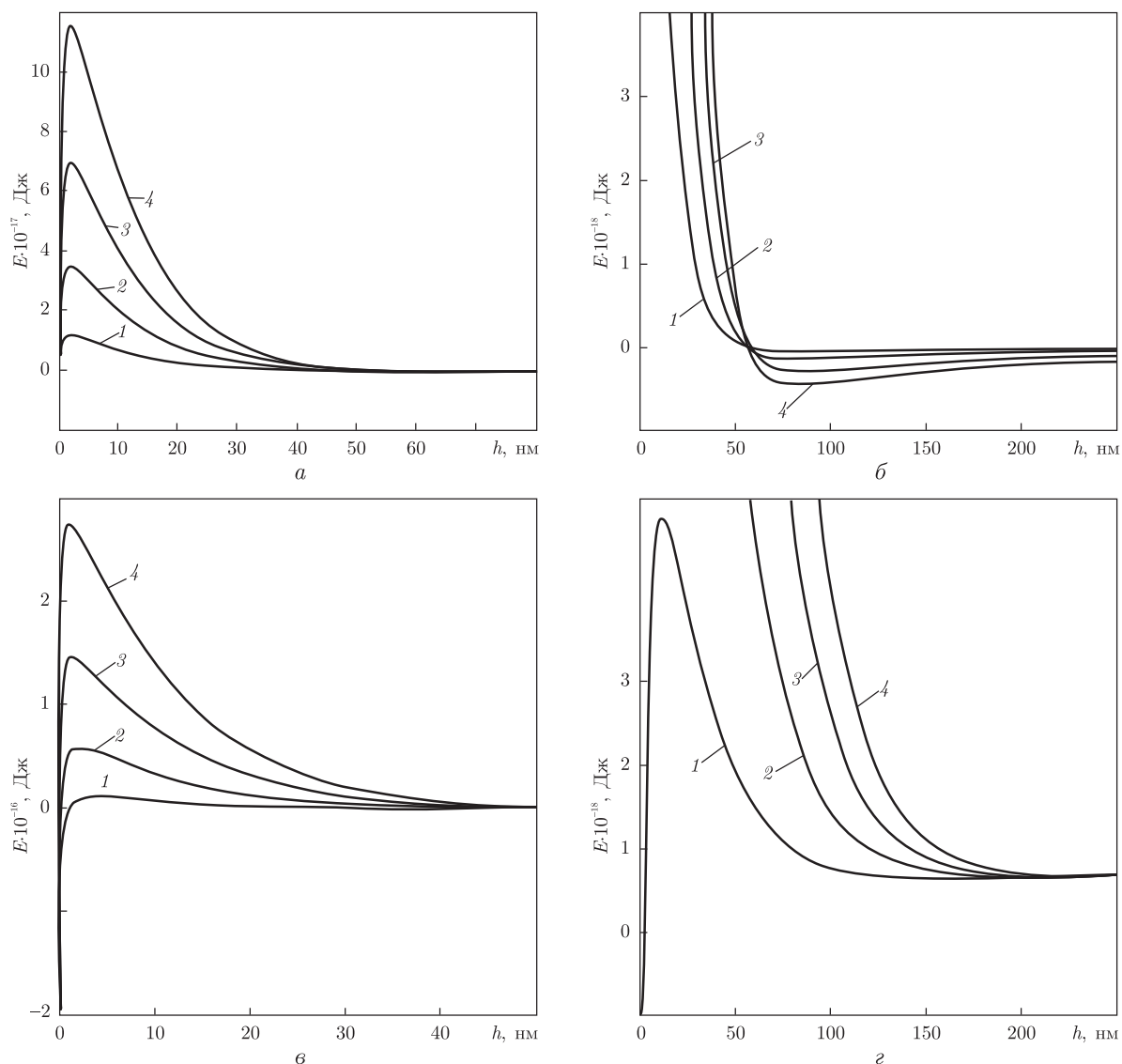


Рис. 3. Аналітичні залежності  $E_c(h)$ :

$a, б$  — при крупності мінеральних частинок 1 мкм (крива 1); 3 мкм (крива 2); 6 мкм (крива 3); 10 мкм (крива 4) ( $a$  — загальнооглядовий масштаб кривих;  $б$  — деталізований відносно осі  $E_c$ );  $в, г$  — при зміні потенціалу поверхні мінеральних частинок в межах 50–200 мВ: 1 — 50 мВ; 2 — 100 мВ; 3 — 150 мВ; 4 — 200 мВ ( $в$  — загальнооглядовий масштаб кривих;  $г$  — деталізований відносно осі  $E_c$ )

на дифузному шару ПЕШ для мінеральних зерен у воді, за даними [12], знаходиться в межах  $\delta = 1\text{--}1000$  нм. Відповідно зворотний дебайівський радіус  $\chi$  варіює в межах  $10^9\text{--}10^6$  м $^{-1}$ . На рис. 3,  $a, б$  подано криві  $E_c(h)$  для різних крупностей частинок при  $\varphi = 100$  мВ і константі Гамакера  $A_r = 1 \cdot 10^{-19}$  Дж. Як видно, зі збільшенням крупності мінеральних зерен збільшується енергетичний бар'єр відштовхування і одночасно зростає глибина “другої потенціальної ями”. Перше відзначене явище — збільшення енергетичного бар'єра відштовхування — обумовлює зростання агрегативної стійкості, оскільки цей бар'єр перешкоджає потраплянню і незворотній коагуляції частинок в “першій потенціальної ями”. Друге явище — збільшення глибини “другої потенціальної ями” — сприяє зростанню стабільності тик-

сотропної структури мінеральної суспензії. Чим більша “глибина” цієї потенціальної ями, тим більша енергія взаємодії між частинками в обернених коагуляційних структурах і тим більша стійкість суспензії мінеральних частинок.

Відзначені закономірності аналогічні встановленим нами для вугільних частинок, тобто вони мають універсальний характер для всієї твердої фази ВВВС. Разом з тим, в реальних умовах внаслідок меншої крупності мінеральних зерен і меншого значення константи Гамакера, яка віддзеркалює фізико-хімічні властивості твердої поверхні речовини, висота енергетичного бар'єра відштовхування мінеральних частинок істотно менша, ніж для вугільних зерен ВВВС (від декількох разів до 10). Це обумовлює їх більшу схильність до незворотної коагуляції у першому енергетичному мінімумі.

На рис. 3, в, г наведено криві  $E_c(h)$  при зміні сумарного потенціалу поверхні мінеральних частинок в межах 50–200 мВ при крупності зерен  $d_3 = 5$  мкм і константі Гамакера  $A_r = 1 \cdot 10^{-19}$  Дж.

Аналіз одержаних кривих показує, що збільшення потенціалу мінеральної поверхні приводить до появи і збільшення енергетичного бар'єра відштовхування. Цей бар'єр так само, як і для вугільних зерен, з'являється при  $\varphi \approx 50$  мВ. При  $\varphi < 50$  мВ мінеральна суспензія агрегативно нестійка. Її зерна під дією дисперсійних ван-дер-ваальсових взаємодій незворотно коагулюють між собою і мінеральна суспензія розшаровується.

При  $\varphi > 50$  мВ, як і у випадку пари вугільне зерно–вугільне зерно, для розглядуваної пари мінеральне зерно–мінеральне зерно спостерігається два характерних ефекти. По-перше, істотно зростає висота енергетичного бар'єра відштовхування, що, відповідно, збільшує агрегативну стійкість мінеральної суспензії. По-друге, координата другої енергетичної ями  $h_{m2}$  зміщується вправо. Це призводить до збільшення відстані між мінеральними частинками, які фіксуються у другій потенційній ямі тиксотропної структури. Наслідком цього є збільшення для мінеральної компоненти з відносно великим поверхневим потенціалом частки води в складі суспензії (і, відповідно, зменшення концентрації в ній твердої фази).

Одержані дані показують, що тенденції поведінки кривих  $E_c(h)$  при зміні сумарного потенціалу поверхні мінеральних і вугільних частинок однакові. Для прийнятих реальних умов ВВВС у випадку мінеральних частинок висота енергетичного бар'єра відштовхування порівняно з вугільними зернами при рівних значеннях потенціалу поверхні зменшується приблизно на порядок. Тобто ще раз підтверджується, що мінеральна суспензія більш схильна до незворотної коагуляції в першому енергетичному мінімумі.

Корисним є також аналіз впливу на енергетичний стан мінеральної суспензії природи частинок, які її складають. Відмінність у речовинному складі мінеральної компоненти суспензії у теорії ДЛФО оцінюється константою Гамакера.

Як відомо [4], чим сильніше взаємодіє мінеральна фаза з водою, тим менше константа Гамакера  $A_r$ , тобто сили притягання між частинками суспензії зменшуються. Зростання значення константи  $A_r$  відповідає збільшенню гідрофобних властивостей мінеральної поверхні. Одержані нами аналітичні криві  $E_c(h)$  при зміні  $A_r$  у діапазоні  $(0,2-2,0) \cdot 10^{-19}$  Дж, а також  $d_3 = 5$  мкм,  $\varphi = 100$  мВ підтверджують цю тезу і показують, що збільшення гідрофобних властивостей мінеральних частинок приводить до деякого зменшення висоти енергетичного бар'єра відштовхування і, відповідно, зменшення агрегативної стійкості мінеральної суспензії.

Як видно з рис. 4, збільшення константи Гамакера супроводжується зростанням глибини другого енергетичного мінімуму, тобто зростання ймовірності та міцності фіксації мінеральних частинок суспензії у другому потенційному мінімумі.

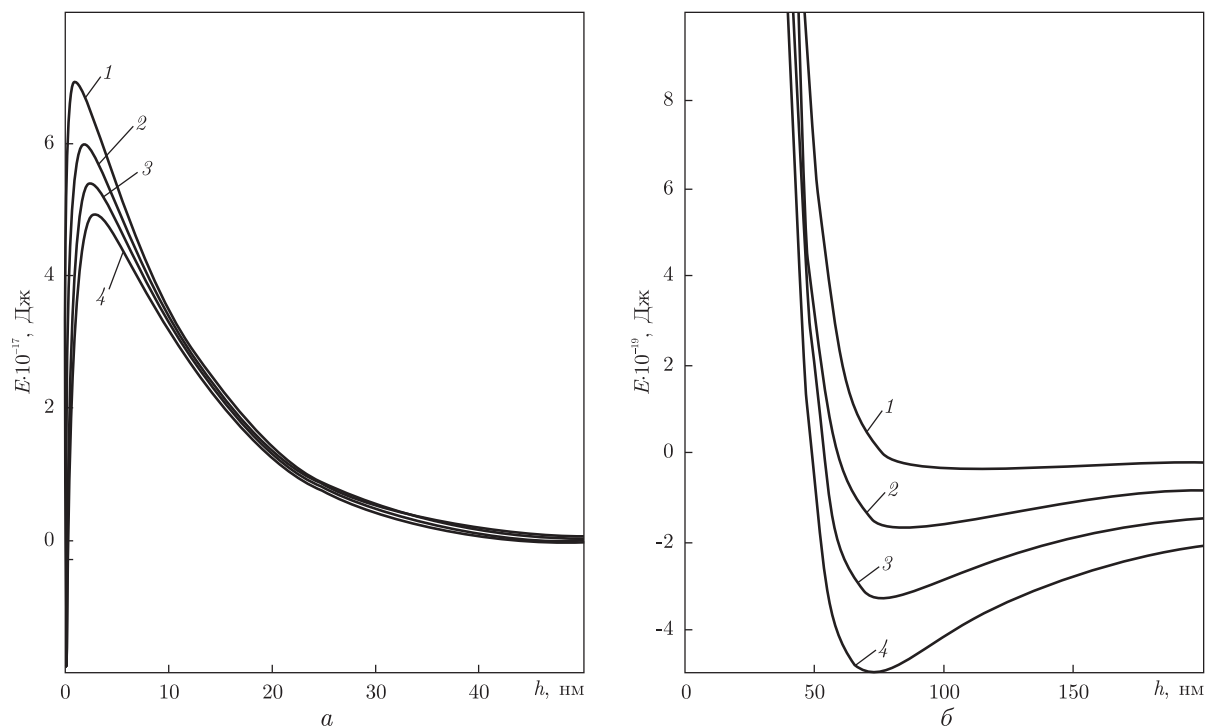


Рис. 4. Аналітичні залежності  $E_c(h)$  при зміні константи Гамакера для мінеральних частинок: 1 –  $A_r = 0,2 \cdot 10^{-19}$  Дж; 2 –  $A_r = 0,8 \cdot 10^{-19}$  Дж; 3 –  $A_r = 1,4 \cdot 10^{-19}$  Дж; 4 –  $A_r = 2,0 \cdot 10^{-19}$  Дж (*a* – загально-оглядовий масштаб кривих; *б* – деталізований відносно осі  $E_c$ )

Таким чином, спостерігаються дві протилежні тенденції впливу природи мінеральної речовини на характеристики суспензії. З одного боку, при зростанні  $A_r$  знижується агрегативна стійкість суспензії до незворотної коагуляції, а з іншого – зростають тиксотропні властивості мінеральної суспензії (утворення просторової “сітки” мінеральних зерен, фіксованих у другій потенційній ямі).

Зауважимо, що друга тенденція переважає над першою, а саме, при одних і тих же умовах збільшення глибини другої потенційної ями становить близько 10 разів, а зменшення висоти потенційного бар’єра відштовхування – тільки 1,5 раза.

Відзначена суттєва різниця у поведінці мінеральних зерен різної природи у другій потенційній ямі підтверджується даними емпіричних досліджень [10]. Тобто речовинний склад мінеральної компоненти ВВВС є окремим фактором впливу на тиксотропні характеристики водовугільної суспензії.

На закінчення зробимо такі висновки.

1. Застосування теорії ДЛФО для аналізу енергетичного стану твердої фази висококонцентрованих водовугільних суспензій є перспективним інструментом вивчення цього об’єкта і може бути покладено в основу теорії ВВВС. Зокрема, застосування теорії ДЛФО дозволяє пояснити природу явищ, які мають місце при зміні крупності і поверхневого потенціалу вугільних і мінеральних частинок, гідрофільно-гідрофобного балансу їх поверхні.

2. Як показує аналіз одержаних нами енергетичних кривих  $E_c(h)$ , при відносно малих поверхневих потенціалах вугільних частинок ( $\varphi < 50$  мВ) водовугільна суспензія агрегативно нестійка.

3. Збільшення потенціалу частинок грубодисперсних колоїдних систем в області  $\varphi > 50$  мВ приводить до збільшення агрегативної стійкості водовугільних суспензій. Разом з тим, для вугілля з поверхневим потенціалом  $\varphi > 50$  мВ спостерігається збільшення відстані між вугільними частинками при їх фіксації у “другій потенціальній ямі” енергетичних кривих  $E_c(h)$ , що обумовлює збільшення частки води в складі ВВВС.

4. Зростання гідрофобності вугільної поверхні приводить до деякого зменшення агрегативної стійкості ВВВС.

5. Речовинний склад мінеральної компоненти ВВВС є окремим фактором впливу на тиксотропні характеристики водовугільної суспензії.

**Напрями подальших досліджень.** Залишається нерозвинутим ряд аспектів теорії агрегативної стійкості висококонцентрованих водовугільних суспензій у динамічних умовах. Крім того, перспективним видається і напрям дослідження впливу на властивості ВВВС чинників механо-хімічної деструкції твердої фази, а також розкриття пор.

1. Делягин Г. Н. Водугольные суспензии – новый вид энергетического топлива // Строительство трубопроводов. – 1989. – № 8. – С. 9–12.
2. Круть О. А. Водовугільне паливо. – Київ: Наук. думка, 2002. – 172 с.
3. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – Москва: Химия, 1988. – 256 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. – Ст-Петербург: НПО “Профессионал”, 2006. – 900 с.
5. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – Москва: Химия, 1980. – 320 с.
6. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. – Ленинград: Химия, 1971. – 192 с.
7. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – Москва: Наука, 1986. – 206 с.
8. Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. – Киев: Наук. думка, 1988. – 192 с.
9. Зубкова Ю. Н., Родин Д. П., Кучер Р. В. Исследование электрокинетических свойств ископаемых углей // Химия тв. топлива. – 1973. – № 4. – С. 16–19.
10. Елишевич А. Т., Корженевская Н. Г., Самойлик В. Г., Хилько С. Л. Исследование влияния содержания минеральных примесей на реологические свойства водугольных суспензий // Там же. – 1988. – № 5. – С. 130–133.
11. Байченко А. А. Научные основы и интенсивная технология очистки шламовых вод углеобогащения. – Дис. ... докт. техн. наук. – Кемерово, 1987. – 478 с.
12. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 1984. – 368 с.

Донецький національний технічний університет  
Інститут вугільних енерготехнологій  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 21.12.2012

**В. С. Билецкий, А. А. Круть, П. В. Сергеев**

### **Водугольная суспензия с позиции теории агрегативной стойкости лиофобных дисперсных систем**

*Показано, что применение теории агрегативной стойкости лиофобных дисперсных систем для анализа энергетического состояния твердой фазы высококонцентрированных водугольных суспензий (ВВС) является перспективным инструментом изучения этого объекта и может быть положено в основу теории ВВС. Приведенный анализ энергетического состояния твердой фазы ВВС позволяет пояснить природу явлений, которые имеют место при изменении крупности, поверхностного потенциала угольных и минеральных частиц, гидрофильно-гидрофобного баланса их поверхности.*

V. S. Bilecky, O. A. Krut', P. V. Sergeev

**Coal water slurry considered from the standpoint of the theory of aggregative stability of lyophobic disperse systems**

*It is shown that the use of the theory of aggregative stability of lyophobic disperse systems for the analysis of an energy state of the solid phase of a high-concentrated coal water slurry (CWS) is a promising tool to study this subject, and it can be used as a basis of the CWS-theory. The analysis of an energy state of the solid phase of a high-concentrated CWS is given allowing the explanation of the nature of phenomena that occur while changing the size and the surface potential of coal and mineral particles as well as hydrophilic/hydrophobic balance of their surface.*



УДК 669.018.95:669.14.218.256+669.046.558.28

**О. М. Шевченко**

## **Структурні основи створення хромової карбідосталі евтектичного типу з підвищеною зносостійкістю**

*(Представлено академіком НАН України С. О. Фірстовим)*

*За простою технологією отримано новий дешевий матеріал типу карбідосталі з високими зносостійкими властивостями. Дослідження показали, що в результаті гарячого пресування та термообробки в отриманому матеріалі формується досить складна гетерофазна структура внаслідок одночасного проходження процесів гарячої деформації, дифузії та синтезу карбідів.*

Як відомо, існує принципова можливість досягнення високої працездатності в умовах сухого тертя дисперсних двофазових евтектичних матеріалів, що характеризуються однорідністю структури, низькою крихкістю та задовільною в'язкістю. Опір матеріалу руйнуванню тертям у них досягається завдяки створенню композитної системи з пластичної матриці та рівномірно розподілених твердих дисперсних фаз. Тиск при цьому концентрується на твердих частинках (зміцнювальних фазах), що забезпечують невеликий коефіцієнт тертя та високий опір злипанню.

До подібних композиційних матеріалів відносяться також карбідосталі, що складаються з карбиду переважно від 20 до 70% (за масою) та сталеві основи [1]. Раніше було показано ефективність використання карбідів хрому для створення карбідосталей конструкційного призначення [2, 3]. В Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України проводились дослідження по розробці карбідосталі на основі нержавіючих сталей з домішками карбиду хрому ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ). Матеріал отримували спіканням пресовок із суміші порошоків нержавіючих сталей та  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  у вакуумі або водні при температурі 1200–1240 °С з витримкою 2 год. Пористість після спікання становила 14–24%. Було встановлено наявність взаємодії карбідів хрому з основою, ефективність якої залежить від дисперсності карбідних включень [3]. Ці самі матеріали з домішкою 15%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  отримували також гарячою штамповкою при 1150 °С спечених при 1000–1240 °С пресовок [4]. Пористість штампвок 5–6%, твердість після термообробки 30–40 HRC.

Нами запропоновано спосіб отримання хромової карбідосталі методом гарячого пресування, використовуючи як вихідні матеріали порошки феросплаву марки Х30 та графіту.

---

© О. М. Шевченко, 2013



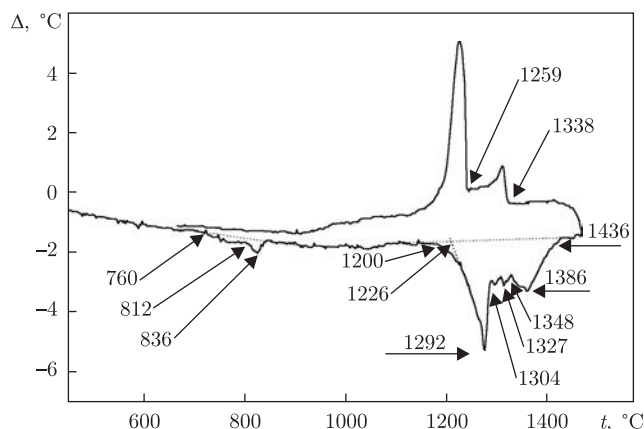


Рис. 1. ВДТА хромової карбідосталі, отриманої гарячим пресуванням при 1200 °С та  $\tau = 10$  хв

Це дозволяє синтезувати карбіди безпосередньо при компактуванні. Таким чином можна поліпшити взаємозв'язок карбідів з основою, дисперсність структури та, як наслідок, механічні властивості матеріалу. Крім того, в системі Fe–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> існує евтектика [3], тому можливо отримати практично повністю евтектичну структуру карбідосталі, якщо масовий вміст Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> буде ~30%, що дозволить підвищити функціональні властивості та розширити сфери застосування цього виду зносостійких матеріалів.

**Матеріали та методика досліджень.** Було підготовлено суміш порошоків ферохрому марки Х30 та графіту для отримання карбідосталі з 30% за масою Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Методом гарячого пресування при температурах 1200 й 1250 °С та витримці 10–20 хв отримано зразки карбідосталі з твердістю 44–48 HRC. Здійснювався також додатковий дифузійний відпал за режимом: нагрів до 1100 °С з піччю, витримка 5 год, охолодження на повітрі (зразок був запаятий у кварцову ампулу з відкачкою вакууму до 10<sup>-1</sup>–10<sup>-2</sup> мм рт. ст.).

Після кожного режиму гарячого пресування і термообробки проводилось дослідження структури за допомогою рентгенофазового аналізу. Мікроструктуру отриманого матеріалу вивчали методами світлової та растрової мікроскопії. Мікротвердість структурних складових вимірювали на мікротвердомірі ПМТ-3. Крім структурних досліджень, проведено термічний аналіз матеріалу, отриманого при температурі 1200 °С та витримці 10 хв.

Випробування на зносостійкість здійснювалось за експресним методом, розробленим у нашому інституті, за схемою вал — вкладиш без мастила. Зразок дослідного матеріалу — хромової карбідосталі, що отримано гарячим пресуванням при температурі 1200 °С та витримці 20 хв, зусиллям  $P = 5$  кг притискався до контртіла із сталі марки 65Г. Тертя здійснювали при трьох швидкостях — 5, 10 й 15 м/с, шлях тертя становив 2 й 25 км. Зносостійкість оцінювали за коефіцієнтом тертя та втратою маси зразка на кілометр шляху.

**Обговорення результатів досліджень.** Порівнюючи дані ВДТА (рис. 1) з квазібінарним розрізом Fe–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [3] діаграми стану системи Fe–Cr–C, можна стверджувати, що отриманий матеріал має склад, близький до евтектичного. Його плавлення починається вже при температурах 1200–1225 °С. Криві плавлення та кристалізації свідчать про гетерофазність композита. Є дві окремі стадії плавлення: I — карбідної евтектики, що закінчується при 1290–1300 °С; II — металевої основи (починається при 1350 °С). Крім того, при плавленні між цими основними стадіями існують щонайменше ще два піки, які можуть означати присутність та розчинення різних карбідів хрому в рідкій фазі. Весь процес плавлення за-

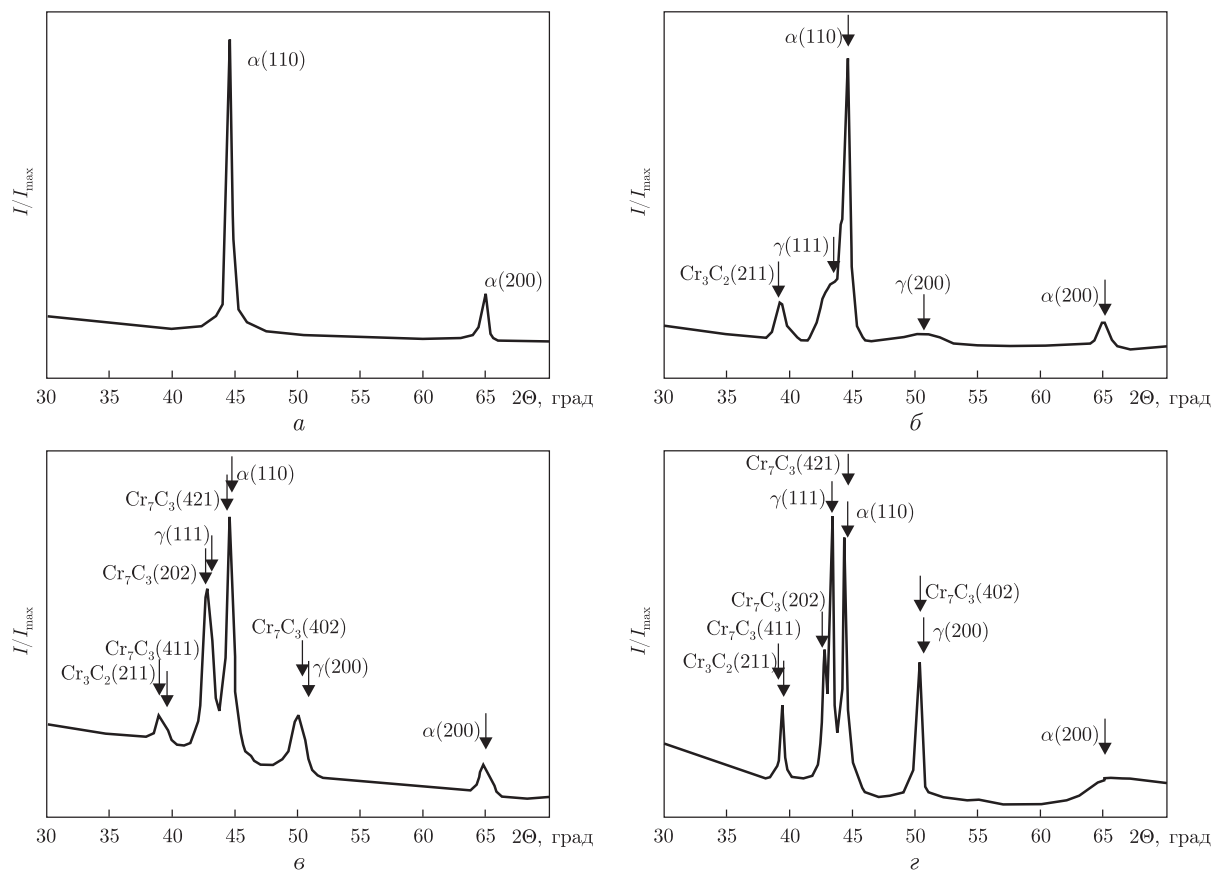


Рис. 2. Рентгенограми ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) вихідного матеріалу і карбідосталі при різних режимах гарячого пресування та після термообробки: порошок марки Х30 (а); гаряче пресування при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10$  хв (б);  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10$  хв (в); дифузійний відпал при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 год (г)

кінчується при  $1435\text{ }^\circ\text{C}$ . На відміну від плавлення кристалізація має два більш чіткі піки, тому що завдяки дифузії у рідкій фазі відбулося вирівнювання складу. Діаграма стану та крива нагріву показують також, що в даному матеріалі відбувається фазове перетворення в твердому стані в області температур  $750\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ , яке можна використовувати при термічній обробці для додаткового зміцнення отриманого матеріалу.

Рентгенофазовим аналізом вихідного порошку марки Х30 встановлено, що матеріал основи має об'ємноцентровану гратку (рис. 2, а), тобто є хромистим феритом з параметром гратки  $a_{\text{Х30}} = 0,287$  нм. Матриця отриманого матеріалу зберігає об'ємноцентровану гратку, проте вже при температурі гарячого пресування  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  та витримці 10 хв внаслідок дифузії та насичення її вуглецем утворюються також  $\gamma$ -фаза й  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , що засвідчує поява відповідних ліній  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  та залишкового аустеніту на рентгенограмі (див. б на рис. 2). Можна припустити присутність у зразках вільного вуглецю, який неможливо виявити через низьку інтенсивність його рентгенівських ліній. Крім того, вірогідна наявність нижчого карбиду  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , оскільки найінтенсивніші його лінії майже збігаються з першими інтенсивними лініями  $\gamma$ - та  $\alpha$ -фаз і перекриваються ними.

При підвищенні температури або витримки (див. в на рис. 2) лінії карбідів стають інтенсивнішими. Це означає, що більш повно проходить дифузія та процес їх синтезу. В ре-

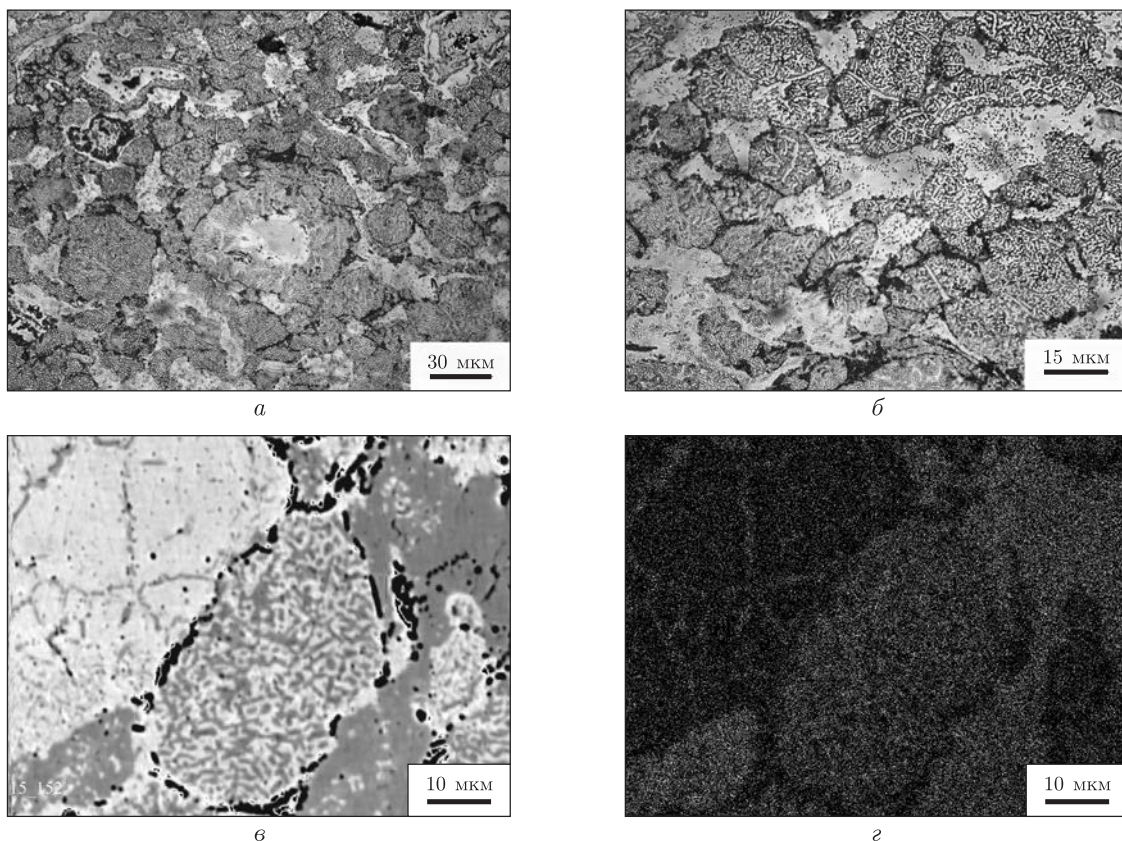


Рис. 3. Структура отриманої гарячим пресуванням карбідосталі з карбідами хрому:  
*a, б* — зйомка в світловому мікроскопі; *в, г* — растрове електронно-мікроскопічне зображення структури карбідосталі (в режимі “contro” (*в*)); зйомка у хромовому випромінюванні (*г*)

зультаті відпалу зменшується уширення рентгенівських ліній внаслідок зняття внутрішніх напружень. Видно, що кількість та інтенсивність ліній  $Cr_3C_2$  на рентгенограмі після відпалу ще збільшується (див. *г* на рис. 2). Твердість відповідно зростає до 52–55 HRC. Підвищення твердості матеріалу та інтенсивності карбідних ліній можна пояснити виділенням вторинних карбідів у процесі відпалу.

При зйомці зразків у растровому електронному мікроаналізаторі Super Probe 733 у режимі “contro” і Cr-випромінюванні виявляється неоднорідність матеріалу по хрому (див. *в, г* на рис. 3). Результати досліджень показують, що мікроструктура після гарячого пресування даного виду карбідосталі складається переважно з ділянок карбідної евтектики. Крім пластинчастих та зернистих карбідів хрому в структурі присутня  $\alpha$ -фаза у вигляді прошарків хромистого фериту карбідної евтектики і ділянок мартенситу, а також високовуглецевий аустеніт з дисперсними виділеннями вторинних карбідів та залишки графіту. Мікротвердість отриманого матеріалу представлено в табл. 1. Спостерігаються відхилення її значень у структурних складових, що пояснюється наявністю багатьох фаз та їх неоднорідністю.

Стадії фазових та карбідних перетворень в процесі отримання карбідосталі можна представити в такій послідовності. Через низьку розчинність вуглецю в  $\alpha$ -фазі його дифузія не могла б бути достатньо активною, якби не дефекти кристалічної ґратки, що виникають

у ході деформації. Внаслідок цього, значне перенасичення приводить до утворення  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  з орторомбічною граткою, що зароджується на дефектах ОЦК-гратки металевої основи та має з нею когерентний зв'язок. При подальшій дифузії і відповідній температурі відбувається перебудова гратки в  $\gamma$ -фазу, розчинність вуглецю в якій значно вища. Оскільки  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  є термодинамічно нестійким при наявності в системі заліза та хрому, за більшої витримки при гарячому пресуванні створюються умови його переходу в нижчій, більш стійкий,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , що має гексагональну гратку і когерентний зв'язок з ГЦК-граткою аустеніту [5, 6].

В отриманій карбідосталі при досить короткочасній ізотермічній витримці при гарячому пресуванні не проходить повністю дифузія між карбідною і металевою складовими, тому в карбідній фазі крім  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  залишається також  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , який не провзаємодіє з основою. Тому вказана температура та витримка не забезпечують повністю врівноваженого стану, і для даного матеріалу необхідний дифузійний відпал. У процесі відпалу кількість та розміри первинних карбідів в евтектиці збільшуються за рахунок часткової перекристалізації  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  у  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  та розчинення атомів Fe в останньому і утворення складного карбиду  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ , відбувається також коагуляція карбідів. Беручи до уваги, що  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  не має області гомогенності і практично не розчиняє в собі заліза, карбідна складова композита є вищим карбідом та  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ , в якому до 60% атомів Cr можуть бути замінені атомами Fe [5], що призводить до деякого зниження твердості. Стадії карбідних перетворень у ході дифузійного відпалу можна представити таким чином:  $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ . Мікротвердість первинних карбідів при цьому змінюється від 20 до 15 ГПа залежно від їх складу, зокрема від співвідношення хрому та заліза.

На ряду з цим у ділянках аустеніту, збагачених вуглецем, у процесі відпалу утворюються вторинні карбіди, що виділяються з пересиченого твердого розчину. Ці дисперсні карбіди (розміром менше 1 мкм), що рівномірно розподілені в металевій матриці, можна виявити тільки методами електронної мікроскопії [5]. Вони підвищують мікротвердість металевої фази, а потрапляючи в пляму мікросонда, завищують результати вимірів кількості хрому, заліза й вуглецю в ній. Таким чином, виділення вторинних карбідів мікронного розміру в структурі хромової карбідосталі проявляється у вигляді ефекту дисперсного зміцнення металевої основи, що розширює перспективи використання даного типу карбідосталі. Для уточнення карбідного складу, механізмів утворення карбідів, їх розчинення та перекристалізації потрібні додаткові електронно-мікроскопічні дослідження. Оскільки отримана карбідосталь може бути відносно дешевим заміником зносостійких матеріалів на основі нержавіючих сталей та твердих сплавів, що працюють в умовах абразивного зношування, сухого тертя або обмеженої подачі мастила, важливо було дослідити її триботехнічні властивості. Отримані результати представлено в табл. 2 у порівнянні з контрольним зразком, яким в даному випробуванні був твердий сплав ВК8.

Таблиця 1. Мікротвердість карбідосталі після гарячого пресування та термообробки

Стан	Фаза	$H_{\mu 100}$ , МПа
Після гарячого пресування	Феритні прошарки	4625
	Карбідна евтектика	6370
	Карбіди та аустеніт з вторинними карбідами	7880
Після відпалу	Ферит + мартенсит	7350
	Карбідна евтектика	9660
	Аустеніт з вторинними карбідами	12070
	Карбіди	17145

Таблиця 2. Триботехнічні характеристики хромової карбідосталі, отриманої гарячим пресуванням при 1200 °С впродовж 20 хв

Матеріал	Швидкість обертання, м/с	Шлях тертя, км	Коефіцієнт тертя	Втрата маси, 10 <sup>-3</sup> г/км
Хромова карбідосталь	5	2	0,36	0,875
	10	2	0,33	1,475
	15	25	0,32	0,556
ВК8	15	25	0,36	0,575

Із зростанням швидкості обертання швидше відбувається прироблення пари і коефіцієнт тертя зменшується. При збільшенні шляху тертя зменшуються втрати маси в розрахунок на кілометр. При більш жорстких режимах тертя (високих швидкостях обертання) може відбуватися деформаційне  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення матриці та додаткове зміцнення матеріалу завдяки утворенню мартенситу, що підвищує його триботехнічні властивості. В отриманій карбідосталі графіт, який залишається в структурі та потрапляє в зону тертя в процесі зношування матеріалу, може виконувати роль твердого мастила.

Результати випробувань показали, що отримана хромова карбідосталь має досить високі триботехнічні характеристики, що перевищують за досліджуваними показниками твердий сплав ВК8. Якщо ж порівнювати її з карбідосталлю, отриманою спіканням у вакуумі при 1220–1240 °С, на основі нержавіючої сталі марки Х18Н15 з 30%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  та домішкою 5%  $\text{MoS}_2$ , що виконує роль твердого мастила, то коефіцієнти тертя останньої за аналогічних умов становлять 0,35–0,41 [3].

Таким чином, хромова карбідосталь евтектичного складу має оптимальне співвідношення карбідної та металеві складової, для того щоб створити матрично-наповнену, а не карбідно-каркасну, мікроструктуру з рівномірним розподілом дрібних карбідів, що забезпечує шаржування поверхні та знижує частку крихкого руйнування в зоні тертя. Найоптимальнішим режимом отримання карбідосталі цього типу є гаряче пресування при температурі 1200 °С з витримкою 15–20 хв, оскільки при більш високих температурах можлива поява великої кількості рідкої фази.

1. Шевченко О. М. Карбидостали. Види и способы их получения: Обзор // Современные проблемы физического материаловедения. – Киев: Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 2011. – Вып. 20. – С. 51–64.
2. Шевченко О. М., Буженец Е. И., Палагута Н. Г. и др. Получение новых износостойких композиционных материалов типа карбидостали // Тез. докл. VI Междунар. конф. “Материалы и покрытия в экстремальных условиях”, Понизовка, АР Крым, 20–24 сент. 2010 г. – Киев: Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 2010. – С. 176.
3. Маслоу В. А., Напара-Волгина С. Г. Стойкие к износу и коррозии материалы типа карбидосталей с различными матрицами // Порошк. металлургия. – 1999. – № 9./10. – С. 108–114.
4. Маслоу В. А., Напара-Волгина С. Г., Орлова Л. Н. и др. Горячештампованные износостойкие порошковые материалы на основе нержавеющей сталей аустенитного класса // Там же. – 2006. – № 1./2. – С. 26–35.
5. Власюк Р. З., Деймонтович В. Б., Мамонова А. А., Радомысельский И. Д. Растворение карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в железной матрице // Там же. – 1981. – № 10. – С. 26–30.
6. Яковенко Р. В., Маслоу В. А., Грипачевский А. Н., Деймонтович В. Б. Растворение карбида хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в стали Х17Н2 при спекании // Там же. – 2011. – № 3./4. – С. 75–83.

**О. М. Шевченко**

**Структурные основы создания хромовой карбидостали  
эвтектического типа с повышенной износостойкостью**

*По простой технологии был изготовлен новый дешевый материал типа карбидостали с высокими износостойкими свойствами. Исследования показали, что в результате горячего прессования и термообработки в полученном материале формируется довольно сложная гетерофазная структура вследствие одновременного прохождения процессов горячей деформации, диффузии и синтеза карбидов.*

**O. M. Shevchenko**

**Structural bases of the creation of chromium carbide steel of the  
eutectic type with increased wear-resistance**

*A new cheap material such as carbide steel with high wear-resistant properties is obtained by a simple technology. It is shown that a rather compound heterophase structure is formed in the material as a result of the hot-pressing and the heat treatment due to the simultaneous running of the processes of hot deformation, diffusion, and synthesis of carbides.*



УДК 551.583.7:539.1:550.3

С. Г. Бойченко

## Индикаторная связь долгопериодных колебаний бериллия-10 и приземной температуры в последнем тысячелетии

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)

*Установлены квазипериодические колебания в вековом ходе  $^{10}\text{Be}$ , которые можно считать геофизическим индикатором квазипериодических колебаний приземной температуры. Полученный результат важен и потому, что он вполне обоснованно позволяет закладывать в сценарии изменений температуры в 21 ст. колебания с периодом около 60 лет, которые явно носят природный характер и могут приводить в определенные периоды к еще большему усилению или, наоборот, некоторому нивелированию эффекта глобального потепления.*

Космогенные радиоизотопы типа  $^{10}\text{Be}$  (период полураспада  $\tau \sim 1,5 \cdot 10^6$  лет),  $^{14}\text{C}$  ( $\tau \sim 5,7 \cdot 10^3$  лет),  $^{26}\text{Al}$  ( $\tau \sim 7,6 \cdot 10^5$  лет),  $^{36}\text{Cl}$  ( $\tau \sim 3,1 \cdot 10^5$  лет) владеют потенциальной информацией об интенсивности потоков космического излучения, о солнечных и геомагнитных модуляциях в прошлом.

Основная доля  $^{10}\text{Be}$  имеет космогенное земное (атмосферное) происхождение. Образование его происходит непосредственно в атмосфере, главным образом, при взаимодействии высокоэнергетических галактических лучей и, в меньшей мере, солнечных лучей с ядрами азота и кислорода при прохождении ядерной реакции “скалывания”, т. е. реакции, при которой от ядра-мишени отрывается несколько нуклонов. Скорость образования  $^{10}\text{Be}$  в атмосфере составляет  $\sim 8,5 \cdot 10^{-2}$  ат/(см<sup>2</sup> · с) [1]. Имея значительный период полураспада ( $\sim 1,51 \cdot 10^6$  лет),  $^{10}\text{Be}$  депонируется в различных природных архивах: в атмосферных осадках (снеге, льде), почве, в ледовых покровах, в донных морских и континентальных отложениях, а также в костных системах организмов.

Среди других источников  $^{10}\text{Be}$ , правда незначительных, следует назвать космогенные радионуклиды, захваченные из ближнего космоса, образованные при облучении межпланетного вещества (межпланетная пыль, метеоры, кометы) потоками космических лучей,

---

© С. Г. Бойченко, 2013



а также радионуклиды *литосферного происхождения*, которые из-за ветровой эрозии пород диссипируют в атмосферу (со средней скоростью около  $4 \cdot 10^{-4}$  ат/(см<sup>2</sup> · с) [2]).

Сток <sup>10</sup>Ве из атмосферы происходит в основном в процессе влажного и, в меньшей мере, сухого осаждения путем сорбции атмосферными аэрозолями. Скорость осаждения различна в зависимости от физико-химических процессов, проходящих в атмосфере, синоптической ситуации и от высоты слоя атмосферы, из которого происходит осаждение: в **верхней стратосфере** (30–20 км) — преобладает гравитационное осаждение аэрозолей; в **нижней стратосфере — тропопаузе — верхней тропосфере** (20–10 км) — частицы переносятся атмосферной конвекцией (движениями воздушных масс); в **средней и нижней тропосфере** (ниже 10 км) происходит осаждение аэрозолей и осевших на них нуклидов путем вымывания атмосферными осадками [2]. Аэрозоли в этом случае либо служат непосредственно ядрами конденсации, либо захватываются каплями в процессе седиментации. Максимальное и наиболее динамичное вымывание частиц происходит в области облаков на высоте 4–5 км.

Среднее время пребывания <sup>10</sup>Ве в атмосфере различно: так, в стратосфере оно составляет около года, а в тропосфере — около месяца. Максимальные концентрации <sup>10</sup>Ве ((1–250)·10<sup>4</sup> ат/м<sup>3</sup>) в атмосфере приходятся на высоты 8–12 км на широтах 50–60°, что связывают с максимумом образования и влажным осаждением на ячейке Фереля, а также с горизонтальным переносом в направлении низких широт [2, 3].

В современной науке физико-химические свойства <sup>10</sup>Ве используют для решения следующих задач [1, 2, 4]: абсолютного датирования образцов, уточнения вариаций <sup>14</sup>С, восстановления ритмов солнечной активности и определения солнечного форсинга, а также как геохимический трассер для доказательства захвата океанических осадков в процессе субдукции и как хронометр вулканических извержений.

**Особенности колебаний содержания <sup>10</sup>Ве в последнем тысячелетии.** Вековой ход вариации <sup>10</sup>Ве в атмосфере для последних 1–2 тыс. лет был восстановлен несколькими известными научными группами на основании замеров во льдах Центральной Антарктиды на станциях Dome Fuji (DF2001) и PS1 и уточнен замерами на станциях Гренландии (Dye-3 и GISP-2). В данном исследовании были использованы следующие эмпирические ряды:

ряд <sup>10</sup>Ве<sub>1</sub> восстановлен за период 843–1982 гг. [3];

ряд <sup>10</sup>Ве<sub>2</sub> восстановлен за период 695–1882 гг. [5].

Для анализа использовались аномалии содержания <sup>10</sup>Ве для периода 1000–1850 гг., которые были стандартизированы: центрированы на линейный тренд и нормированы на общую дисперсию за рассмотренный период. Как видно из рис. 1, для обоих эмпирических рядов характерна практически линейная тенденция увеличения содержания <sup>10</sup>Ве за период 1000–1850 гг. — с трендом 0,75 и 0,14 за 1000 лет (соответственно для рядов <sup>10</sup>Ве<sub>1</sub> и <sup>10</sup>Ве<sub>2</sub>, нормированных на их общую дисперсию), а для солнечного форсинга характерна обратная тенденция ( $-1,3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}/10^3 \text{ лет}$ ). В соответствии с результатами спектрального анализа стандартизированных (минус линейный тренд) рядов максимальные значения амплитуды колебаний содержания <sup>10</sup>Ве в атмосфере последнего тысячелетия приходятся на периоды (60 ± 10), (100 ± 10), (175 ± 25) лет (рис. 2). Квазипериодические колебания с периодами около 50–70 лет имеют, возможно, одну физическую природу, но в восстановленных рядах, видимо, произошло расщепление волны с периодом около 60 лет.

**Особенности вековых колебаний приземной температуры в последнем тысячелетии.** Восстановление векового хода приземной температуры для последнего тысячелетия проводят с помощью современных физико-химических методов, основанных на анализе



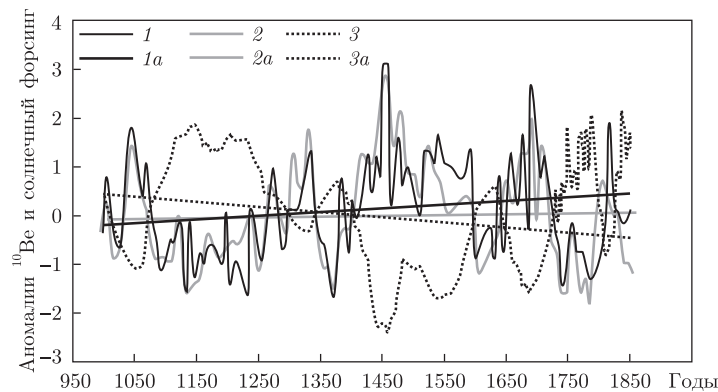


Рис. 1. Вековой ход нормированных аномалий  $^{10}\text{Be}$  (1 — ряд  $^{10}\text{Be}_1$ , 2 — ряд  $^{10}\text{Be}_2$ , 1a и 2a — линейный тренд для этих рядов соответственно) и солнечного форсинга (3 — значения в у. е. и 3a — линейный тренд) в Северном полушарии за период 1000–1850 гг.

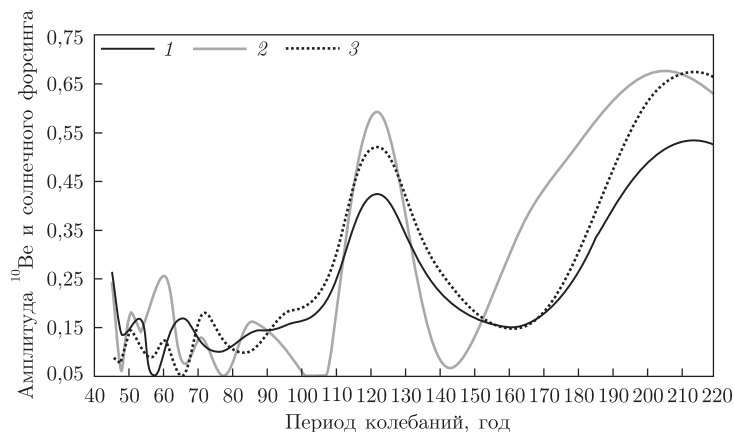


Рис. 2. Спектр Фурье аномалий  $^{10}\text{Be}$  (1 — ряд  $^{10}\text{Be}_1$ , 2 — ряд  $^{10}\text{Be}_2$ ) и солнечного форсинга (3) в Северном полушарии в последнем тысячелетии

изотопных соотношений водорода (H/D) и кислорода ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) в морских и континентальных отложениях, а также во льдах Антарктиды и Гренландии. Температурные реконструкции также калибруют и компилируют с помощью палеоданных, исторических рукописей и частично данных инструментальных наблюдений.

В данном исследовании использованы восстановленные несколькими известными научными группами ряды приземной температуры Северного полушария за период 1000–1850 гг., а именно:

ряд  $T_1$  — аномалии температуры, базирующиеся на пятнадцати палеорядах разных регионов Северного полушария с разрешением от года до нескольких десятилетий [6]. Реконструкции калибровались путем сопоставления с температурами для периода 1961–1990 гг.;

ряд  $T_2$  — аномалии температуры, полученные по двенадцати региональным палеорядам с годовым разрешением [7]. Данные калибровались по инструментальным данным за период 1902–1980 гг.

В связи с тем что аномалии температуры отсчитывались авторами этих рядов от различных периодов, данные ряды были стандартизированы, а для спектрального анализа ряды были еще и центрированы на линейный тренд.

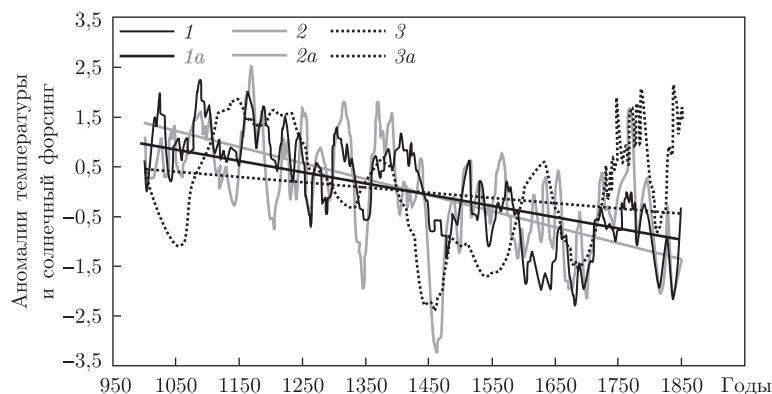


Рис. 3. Вековой ход нормированных аномалий приземной температуры (1 – ряд  $T_1$ , 2 – ряд  $T_2$ , 1a и 2a – линейный тренд для этих рядов соответственно) и солнечного форсинга (3 – значения в у.е. и 3a – линейный тренд) в Северном полушарии за период 1000–1850 .

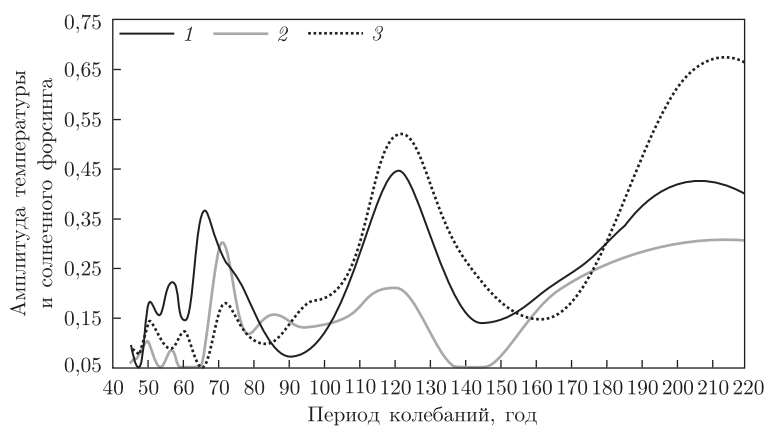


Рис. 4. Спектр Фурье аномалий приземной температуры (1 – ряд  $T_1$ , 2 – ряд  $T_2$ ) и солнечного форсинга (3) в Северном полушарии в последнем тысячелетии

На основе анализа модифицированных рядов векового хода приземной температуры за период 1000–1850 гг. получены оценки, близкие к оценкам, полученным ранее [8]. Таким образом, для климата последнего тысячелетия характерны:

крупномасштабное снижение глобальной температуры с темпом  $\sim -0,2-0,3$  °C/1000 лет, связанное вероятнее всего с уменьшением эксцентриситета земной орбиты [8, 9]) (рис. 3);

долгопериодные квазипериодические колебания температуры с периодом около  $(175 \pm \pm 25)$  лет, развивающиеся на фоне крупномасштабного снижения температуры: потепление в раннем средневековье (*малый климатический оптимум*) и похолодание в позднем средневековье (*малый ледниковый период*), а также квазипериодические колебания температуры с периодами около 50–70 лет, которые практически соответствуют и современным колебаниям температуры с периодом около 60 лет [8] (рис. 4).

Следует отметить, что при анализе векового хода глобальной приземной температуры, полученной путем прямых инструментальных наблюдений за период 1856–2010 гг. (представленных в публикации [10]), установлена практически линейная тенденция к потеплению с темпом  $0,5-0,7$  °C/100 лет, на фоне которого проявились квазипериодические колебания с периодом около 60 лет [8, 11–13]. Однако амплитуда колебаний температуры для современ-

ного периода примерно на порядок выше амплитуды колебаний температуры для периода 1000–1850 гг., что связано, скорее всего, со сглаживанием палеоданных при обработке. Также возможно с этим связано и “расщепление” периода колебаний температуры ~60 лет на два ~50 и ~70 лет, которые имеют, видимо, одну физическую природу.

**О физической природе колебаний климата в последнем тысячелетии.** Колебания температурного режима планеты в последнем тысячелетии связывают с долгопериодными ритмами солнечной активности [1–4, 6–8, 13–15]. Установлено, что относительно теплый период раннего средневековья (*малый климатический оптимум*) совпадает со средневековым максимумом солнечной активности, а похолодание в позднем средневековье (*малый ледниковый период*) согласуется с минимумами солнечной активности (минимум Шпюрера и минимум Маундера) (см. рис. 1–4). Долгопериодные ритмы солнечной активности восстанавливают с помощью  $^{14}\text{C}$  и  $^{10}\text{Be}$  и уточняют с помощью данных визуальных наблюдений за солнечными пятнами и интенсивностью проявления полярных сияний, приведенных в исторических манускриптах [1, 4, 13–15].

Известно, что вариации  $^{14}\text{C}$  и  $^{10}\text{Be}$  в атмосфере имеют обратную связь с возмущениями магнитного поля Солнечной системы (эффект де Врие) [1]. В максимуме солнечной активности магнитное поле Солнца защищает Землю от проникновения высокоэнергетических космических протонов, что приводит к уменьшению образования радионуклидов в атмосфере и, наоборот, в минимуме солнечной активности магнитное поле ослабевает и больше пропускает галактических протонов в атмосферу, где и образуются радионуклиды. Доминирующий вклад в образование радиоизотопов типа  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$  и др. вносят именно космические протоны галактического происхождения, а солнечные протоны дают всего лишь 1–2% их общего содержания [1, 2].

В современной климатологии введено понятие солнечного форсинга как компонента радиационного форсинга (радиационное воздействие рассчитывается для условий восстановления стратосферных температур до радиационного баланса, но при фиксированных значениях всех тропосферных параметров) [10].

Солнечный форсинг определяется с учетом вариаций радиоизотопов  $^{14}\text{C}$  и  $^{10}\text{Be}$ , солнечных и геомагнитных модуляций [4, 14, 15]. Вековой ход солнечного форсинга в последнем тысячелетии рассчитан в [15].

Как видно из рис. 1, вариации  $^{10}\text{Be}$  обратно пропорциональны значениям солнечного форсинга, вариации которого достаточно хорошо согласуются с колебаниями температуры в Северном полушарии для периода 1000–1850 гг. Результаты спектрального анализа, представленные на рис. 2, также указывают на совпадение периодов колебаний около  $(60 \pm 10)$ ,  $(100 \pm 10)$ ,  $(175 \pm 25)$  лет как для  $^{10}\text{Be}$ , так и для приземной температуры и солнечного форсинга.

Все это указывает на то, что долгопериодные ритмы солнечной активности действительно могут быть причиной определенных изменений климата. Основной контраргумент этого предположения — незначительное изменение энергии солнечного электромагнитного излучения, связанного с солнечными ритмами [1, 13]. Поэтому речь может идти не о прямом влиянии солнечной активности на климат (причинно-следственная связь), а об индикаторной связи: синхронное влияние неизвестного космического X-фактора или процесса как на процессы на Солнце, так и на процессы на ее планетах.

**Эмпирическое распределение аномалий  $^{10}\text{Be}$  и приземной температуры Северного полушария в последнем тысячелетии.** Для подтверждения корреляционных связей в вековых колебаниях  $^{10}\text{Be}$ , температуры и солнечного форсинга был проведен ана-

лиз их эмпирических распределений. Как показал анализ, эмпирическое распределение вариаций  $^{10}\text{Be}$ , температуры и солнечного форсинга близко к нормальному, правда, с небольшой асимметрией для  $^{10}\text{Be}$  в правой части, а для температуры — в левой части распределения. Значения коэффициента асимметрии ( $A$ ) и эксцесса ( $E$ ) для  $^{10}\text{Be}$ :  $A = -0,15$  и  $-0,61$ ;  $E = -0,75$  и  $1,41$ , для температуры:  $A = 0,42$  и  $0,41$ ;  $E = 0,30$  и  $-0,26$  (соответственно для каждого из рядов), а для солнечного форсинга:  $A = -0,57$ ;  $E = -0,38$ .

Анализ эмпирических распределений аномалий  $^{10}\text{Be}$ , солнечного форсинга и приземной температуры за период 1000–1850 гг. показал существование довольно тесной их корреляционной связи (коэффициент корреляции около 79–88%).

Таким образом, анализ векового хода аномалий  $^{10}\text{Be}$ , приземной температуры и солнечного форсинга для последнего тысячелетия указывает на существование:

прямой корреляционной связи температуры и солнечного форсинга, а именно: установлена общая тенденция снижения температуры и солнечного форсинга на фоне колебаний с периодами около  $(60 \pm 10)$ ,  $(100 \pm 10)$  и  $(175 \pm 25)$  лет;

обратной корреляционной связи долгопериодных вариаций  $^{10}\text{Be}$ , солнечного форсинга и приземной температуры.

Особый интерес представляют выявленные когерентные колебания с периодом приблизительно около 60 лет. Заметим, что и в вековом ходе современной температуры близкий период колебаний очень резко проявился. Согласно одной из гипотез, которая кажется наиболее вероятной, доминирующим фактором, формирующим колебания с периодом  $\sim 60$  лет, является астрономический фактор — квазипериодические пространственные вариации центра инерции Солнечной системы (эффект Лапласа) [1, 13]. Главный цикл пространственного смещения центра Солнечной системы (повторение конфигурации стояния Солнца, Юпитера и Сатурна) имеет также период около 60 лет. Современные астрономические исследования показали, что Солнце, описывая незамкнутый трилистник вокруг центра инерции, имеет довольно сложные как квазипериодические движения с периодом около 175–200 лет, так и кажущиеся хаотичными движения, а, скорее всего, квазипериодические колебания с меньшими периодами [1]. Этот процесс в Солнечной системе может приводить к солнечным и геомагнитным модуляциям, колебаниям потока электромагнитного солнечного излучения, возмущению гравитационных полей и формированию ритмов тектонической и вулканической деятельности на планетах Солнечной системы и в том числе на Земле.

Выявленные квазипериодические колебания в вековом ходе  $^{10}\text{Be}$  можно считать геофизическим индикатором квазипериодических колебаний приземной температуры с периодом  $\sim 60$  лет, которые свойственны как для тысячелетнего периода, так и современного. Полученный результат важен еще и потому, что это вполне обоснованно позволяет закладывать в сценарии изменений температуры в 21 ст. колебания с периодом около 60 лет, которые явно носят природный характер и могут приводить в определенные периоды к еще большему усилению или, наоборот, некоторому нивелированию эффекта глобального потепления [8, 11].

1. Поток энергии Солнца и его изменения // Под ред. О. Уайта. — Москва: Мир, 1980. — 558 с.
2. Блинов А. В. Долгоживущие космогенные радионуклиды, индикаторы физических процессов в окружающей среде // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. — 2003. — № 4. — С. 108–138.
3. Bard E. G., Raisbeck F. Y., Jouzel J. Solar modulation of cosmogenic nuclide production over the last millennium: comparison between  $^{14}\text{C}$  and  $^{10}\text{Be}$  records // Earth and Planet. Sci. Lett. — 1997. — **150**. — P. 453–462.
4. Schmidt G., Jungclaus J., Ammann C. et al. Climate forcing reconstructions for use in PMIP simulations of the Last Millennium (v1.1) // Geoscientific Model Development. — 2012. — **5**. — P. 185–191.

5. *Delaygue G., Bard E.* An antarctic view of Beryllium – 10 and solar activity for the past millennium // *Clim. Dynam.* – 2011. – **36**. – P. 2201–2218.
6. *Crowley T. J.* Causes of climate change over the past 1000 years // *Science.* – 2000. – **289**. – P. 270–277.
7. *Mann M. E., Bradley R. S., Hughes M. K.* Northern hemisphere temperatures during the past millennium: Inferences, uncertainties and limitations // *Geophys. Res. Lett.* – 1999. – **26**. – P. 759–762.
8. *Бойченко С. Г.* Напівемпіричні моделі та сценарії глобальних і регіональних коливань змін клімату. – Київ: Наук. думка, 2008. – 310 с.
9. *Волощук В. М., Бойченко С. Г.* Особенности реакции климатических условий Земли на “орбитальный сигнал” // *Доп. НАН України.* – 2005. – № 10. – С. 121–125.
10. *Climate change 2007. – The scientific basis – Contribution of working Group I to the IPCC fourth assessment report, UNEP/WMO, 2007. – 250 p. – http://www.ipcc.ch/SPM2feb07.pdf.*
11. *Бойченко С. Г., Волощук В. М.* Основные закономерности современной динамики глобального температурного режима тропосферы // *Доп. НАН України.* – 2006. – № 5. – С. 104–110.
12. *Дацик Н. М., Монин А. С., Берестов А. А. и др.* О колебаниях глобального климата за последние 150 лет // *Докл. РАН.* – 2004. – **339**, № 2. – С. 253–256.
13. *Монин А. С., Сонечкин Д. М.* Колебания климата по данным наблюдений. Тройной солнечный и другие циклы. – Санкт-Петербург: Наука, 2005. – 194 с.
14. *Beer J.* Long-term indirect indices of solar variability // *Space Sci. Rev.* – 2000. – No 94. – P. 53–66.
15. *Mann M., Cane M., Zebiak S., Clement A.* Volcanic and solar forcing of the tropical pacific over the past 1000 years // *J. Climate.* – 2005. – **18**. – P. 447–456.

*Институт геофизики им. С. И. Субботина  
НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 01.11.2012*

**С. Г. Бойченко**

### **Індикаторний зв'язок довгоперіодних коливань берилію-10 і приземної температури в останньому тисячолітті**

*Установлено квазіперіодичні коливання у віковому ході  $^{10}\text{Be}$ , які можна вважати геофізичним індикатором квазіперіодичних коливань приземної температури. Отриманий результат важливий і тому, що він цілком обґрунтовано дозволяє закладати в сценарії змін температури в 21 ст. коливання з періодом близько 60 років, які явно носять природний характер і можуть призвести в певні періоди до ще більшого посилення або, навпаки, деякого нівелювання ефекту глобального потепління.*

**S. G. Boychenko**

### **Indicator connection of long-time fluctuations of beryllium-10 and the ground temperature in the last millennium**

*The quasiperiodic fluctuations in a century course of  $^{10}\text{Be}$  are established which can be counted as the geophysical indicator of quasiperiodic fluctuations of the ground temperature. The obtained result is important, since it allows one to set, in the scenarios of changes of temperature in the 21 century, fluctuations with the period about 60 years which obviously have natural character and can result in the certain periods in the even greater amplification or, on the contrary, in some leveling of the effect of global warming.*

В. Г. Верховцев, О. В. Седлерова, О. В. Волкова

## Аналіз відображення глибинної будови східної (в межах України) частини Азово-Чорноморського регіону в новітніх геоструктурах

(Представлено академіком НАН України В. І. Ляльком)

*Наведено результати структурно-геоморфологічного і аерокосмічного аналізів. Представлені лінеamenti, їх зони, кільцеві структури в межах Азовського моря, Керченського півострова і Прикерченського шельфу, які активно впливають на формування сучасного рельєфу, є ділянками лінійної концентрації новітніх і сучасних напружень, що відбивають латеральні неоднорідності літосфери, контролюють структурний план і є каркасом регіональних геологічних процесів і явищ. Визначено закономірності просторового розміщення родовищ нафти і газу та кореляцію їх положення з основними зонами лінементів і кільцевими структурами.*

Район досліджень охоплює Керченський півострів, акваторію Азовського моря та північно-східну частину Чорного моря.

За тектонічною будовою акваторія Азовського моря і північно-східний шельф Чорного моря поділяються на Південноукраїнську монокліналь Східноєвропейської платформи (СЄП); Північноазовський прогин СЄП, Середньоазовське підняття (Азовський вал) Скіфської плити (Мізієсько-Скіфського тектонічного поясу); Індоло-Кубанський прогин, Керченсько-Таманський прогин. У глибоководній частині Чорного моря виділяють: западину Сорокіна; вал Шатського, Східночорноморську улоговину Чорноморської глибоководної западини, а також Гірський Крим [1].

Загалом неотектонічний етап розвитку земної кори охоплює пізньоолігоцен-четвертинний час. Останній (що триває і зараз) пізньопліоцен-четвертинний підетап розвитку новітніх геоструктур, який розглядається в цьому повідомленні, характеризується практично повсюдними переважними підняттями в межах суходолу території України і знакомінними рухами в межах акваторій.

Основні методи дослідження ґрунтуються на встановленні походження, особливостей будови, геометричних параметрів та інших характеристик різнопорядкових елементів ерозійної мережі, осьових ліній вододілів й інших компонентів ландшафтів суходолу, побудові на підставі отриманих даних ряду спеціальних карт, а також здійснення над ними математичних дій [2]. Було застосовано числові методи аналізу сучасного рельєфу дна (батиметричної, геоморфологічної карт та їх перетворень) з метою виділення аномалій в будові, які є геоіндикаторами активних на новітньому тектонічному етапі глибинних розломів і блоків, та визначення відносної неотектонічної активності останніх. До набору структурно-геоморфологічних методів відносяться морфографічні побудови: карта "стисненого" рельєфу (оцінка взаємного розташування мезо- й мікроформ рельєфу, розвиток терас, уступів, плато) [3]; карти кільових і гребневих ліній (аналіз їх рисунка, співвідношення форми).

---

© В. Г. Верховцев, О. В. Седлерова, О. В. Волкова, 2013

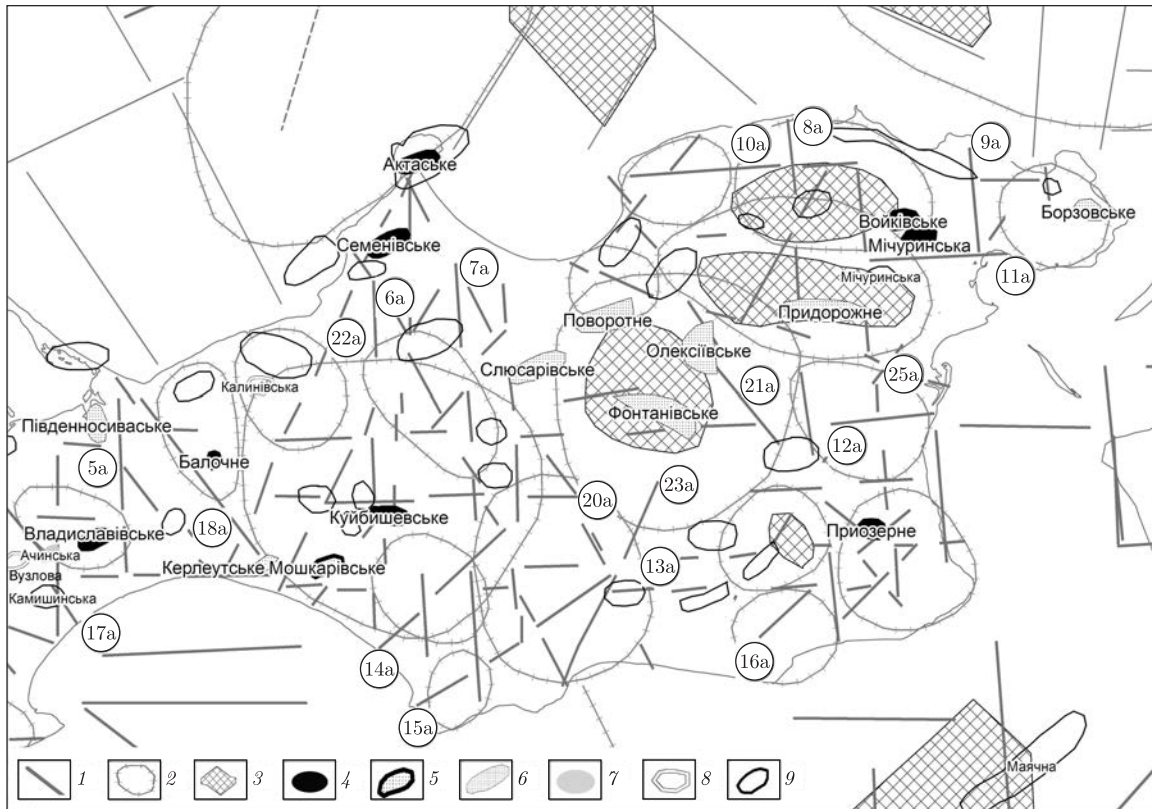


Рис. 1. Схема лінійних і кільцевих геоструктур та зон підвищеної неотектонічної активності Керченського півострова, за даними В. Г. Верховцева:

1 — лінеаментні зони та лінеаменти різних напрямів, що виділені на Керченському півострові (номери в кружках — назви ЛЗ див. в табл. 1); 2 — кільцеві структури різних рангів і морфотипів; 3 — неотектонічно активні блоки (відносного підняття); *родовища*: 4 — нафтові, 5 — нафтогазові, 6 — газові; *нафтогазоперспективні об'єкти*: 7 — виведені з буріння з негативним результатом, 8 — підготовлені до глибокого буріння, 9 — виявлені сейсмозв'язкою (перспективні)

У результаті морфографічного і морфометричного аналізів та дешифрування аерокосмоматеріалів було виділено ті лінеаменти та їх зони (ЛЗ), які активно впливали на формування сучасного рельєфу. Такі зони є ділянками лінійної концентрації новітніх і сучасних напружень, що відбивають латеральні неоднорідності літосфери (рис. 1, 2). Вони контролюють структурний план і є каркасом регіональних геологічних процесів і явищ.

Виявлені у межах Керченського півострова ЛЗ утворюють дві домінуючі системи (ортогональна  $85-90^\circ \perp 355-360^\circ$ , діагональна  $50-60^\circ \perp 320-330^\circ$ ), одну діагональну проміжного типу ( $20-25^\circ \perp 290-295^\circ$ ) (див. рис. 1, табл. 1) та одну діагональну пригнічену систему ( $70-75^\circ \perp 340-345^\circ$ ), що представлені прямолінійними і взаємно перпендикулярними ЛЗ відповідно домінуючих, проміжних і пригнічених напрямів, а також північно-східний проміжний напрям  $35-40^\circ$ .

Усі виділені в межах суходолу кільцеві структури (КС) (крім однієї — Гірсько-Кримської регіональної, що має розміри  $190 \times 120$  км) віднесено до локальних. У свою чергу, їх можна умовно поділити за латеральними розмірами на три групи: а) мезоструктури — від 30 до 70 км у поперечнику; б) мініструктури — від 20 до 30 км; в) мікроструктури — підгрупи від 10 до 15 км і підгрупи менше 10 км у поперечнику. Виходячи з цього, розрахункова



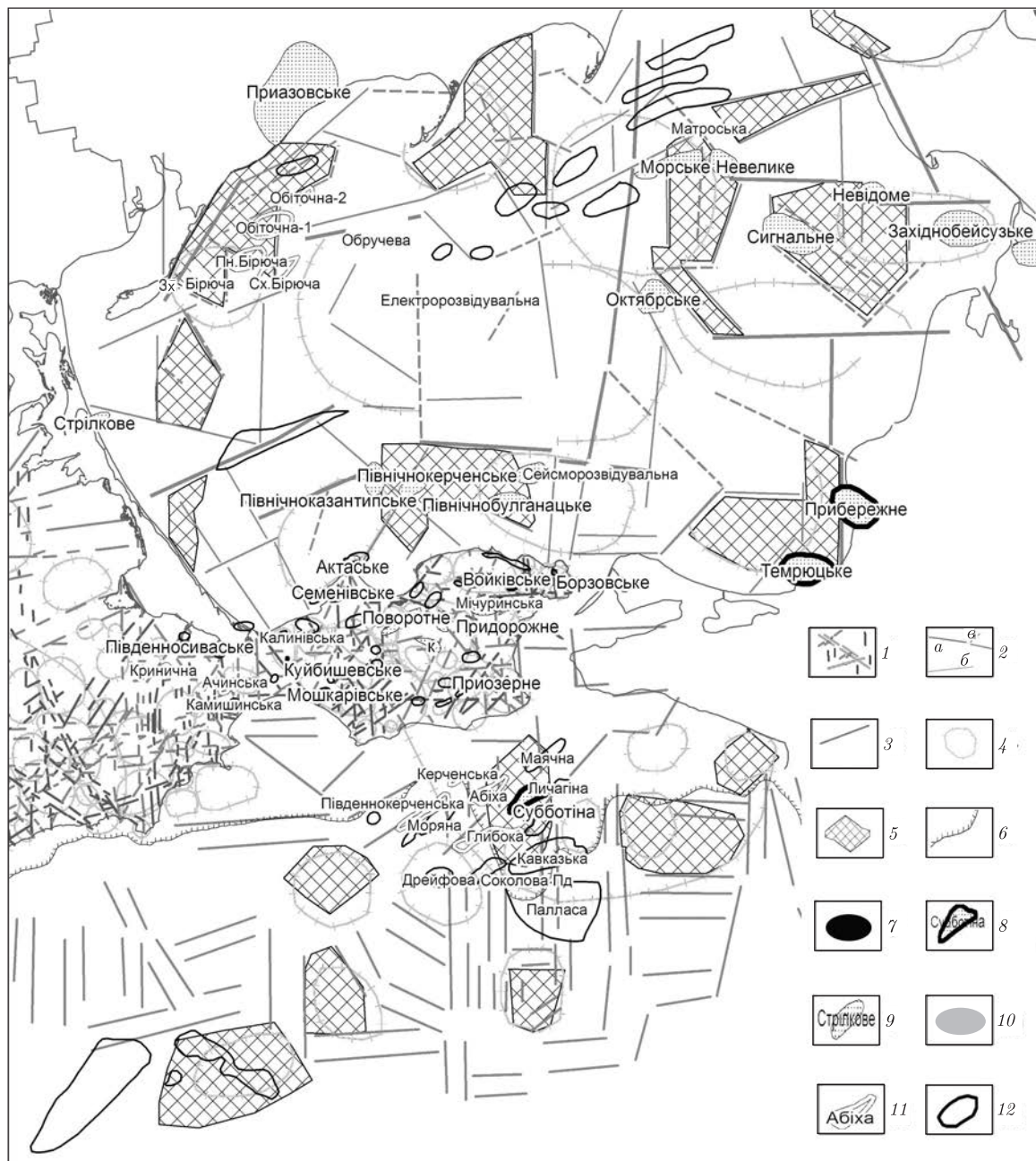


Рис. 2. Схема лінеаментних зон і кільцевих структур Керченського півострова, акваторії Азовського моря та північно-східної частини Чорного моря, за даними [3] з доповненнями 2012 р.:

1 — лінеаментні зони та лінеаменти різних напрямів, що виділені на Керченському півострові, за даними В. Г. Верховцева, 2008 р.; 2 — лінеаменти акваторії Азовського моря, за даними О. В. Седлерової, 2008 р., *ранги лінеаментів*: а — регіональні лінеаменти, що зіставляються з глибинними розломами, б — регіональні лінеаменти, які частково зіставляються з глибинними розломами, в — локальні лінеаменти, природа яких не з'ясована; 3 — лінеаменти в межах північно-східної частини Чорного моря, за даними О. В. Седлерової, 2011 р.; 4 — кільцеві структури; 5 — неотектонічно активні блоки (відносного підняття); 6 — границя шельфу; *родовища*: 7 — нафтові, 8 — нафтогазові, 9 — газові; *нафтогазоперспективні об'єкти*: 10 — виведені з буріння з негативним результатом, 11 — підготовлені до глибокого буріння, 12 — виявлені сейсмозвідкою (перспективні)



глибина їх проникнення (закладення) змінюється від 1,5 до 35 км для локальних кільцевих структур і до 65 км для регіональної.

Досліджено закономірності площового розподілу КС і особливості їх взаємин з ЛЗ. Чітко простежуються такі три види просторового розміщення КС: груповий, лінійний, хаотичний (одиначний). Для Керченського півострова виділено чотири основних типи КС: успадкований, неуспадкований, проміжний і структури “без коренів”.

З урахуванням застосованих загально теоретичних передумов, отриманих даних про співвідношення лінійних і кільцевих структур та розрахункові глибини їх проникнення (закладення) передбачається, що виявлені КС є: 1) ізометричними блоками фундаменту, в першу чергу ті з них, які обмежені з усіх боків ЛЗ, у більшості випадків — це успадковані і не успадковані КС, а також, можливо, Чорноземна і Орловська КС проміжного морфогенетичного типу; 2) структурами осередкового типу, як правило, це КС, що розташовані у вузлах перетину різноспрямованих ЛС — сюди віднесений ряд найбільш крупних КС проміжного типу (при цьому насамперед у фундаменті вони мають значно більші розміри, ніж на поверхні); 3) локальними складками осадового чохла, головним чином — це кільцеві утворення проміжного типу та КС без коренів.

Аналіз складеної карти сумарних амплітуд четвертинних вертикальних рухів показує, що останні мають диференційований (різною мірою залежно від структурного регіону) характер прояву і сильно мінливу (також залежно від регіону) інтенсивність (сумарні амплі-

Таблиця 1. Основні дані про активні на новітньому етапі розвитку лінійні геоструктури Керченського півострова

Номер на карті	Назва, ранг	Основні параметри		Передбачуваний морфотип
		Аз, град	$K_{ер}/K_{вод}$	
ЛЗ домінуючої ортогональної системи $85-90^\circ \perp 355-360^\circ$				
5а	Львово-Приморська, 1	359-360	23/18	З-С
6а	Мисовсько-Червоногірська, 2	0-2	37/20	С
7а	Астанинсько-Качицька, 2	359-1	35/20	С
8а	Новосвітосько-Яковенківська, 1	0-1	48/58	З
9а	Бондаренківсько-Керченська, 2	359-360	7/7	З
10а	Новоотраднівсько-Глазовська, 2	85-88	19/10	С
11а	Астанинсько-Синягинська, 2	88-89	25/25	З
12а	Возрожденсько-Челядиновська, 1	88-90	95/39	С
13а	Журавсько-Заветновська, 2	88-90	30/30	З
ЛЗ домінуючої діагональної системи $50-60^\circ \perp 320-330^\circ$				
14а	Вулканівська, 2	47-52	7/8	З
15а	Безводнівсько-Садовська, 2	57-64	7/5	З
16а	Коясько-Костишинська, 2	48-54	8/9	З
17а	Феодосійсько-Шубинська, 1	326-330	33/16	С
18а	Південівсько-Львівська, 1	322-324	18/19	З
20а	Вулканівсько-Мисова, 1	330-334	37/25	С-З
21а	Сюрюнобсько-Артезіанська, 1	318-332	23/20	З
ЛЗ проміжної діагональної системи $20-30^\circ \perp 290-300^\circ$				
22а	Південівсько-Азовська, 1	23-28	18/26	П-З
23а	Марфовсько-Мисовська, 2	24-30	23/24	З
25а	Приозерно-Нижньозаморська, 2	288-294	17/6	С

Примітка. Умовні позначки (скорочення): Аз<sup>о</sup> — азимут простягання лінеамента;  $K_{ер}$  — кількість ерозійних,  $K_{вод}$  — те саме вододільних ландшафтних індикаторів лінеаментів; З — здвиг; С — скид; П — підкид.

туди коливаються від +10 до +160 м). При цьому найбільш загальні закономірності в їх площовому поширенні узгоджуються з контурами відомих порівняно великих структурних одиниць, а деталі підкреслюють розломно-дрібноблокову будову земної кори і контролюють розміщення локальних КС.

Проведені структурно-геоморфологічні та аерокосмічні дослідження на акваторіях дали змогу виділити лінеаменти кількох рангів і напрямів (див. рис. 2). У межах акваторії Азовського моря виділено лінеаменти трьох рангів: *a* — регіональні лінеаменти, що зіставляються з глибинними розломами; *b* — регіональні лінеаменти, які частково зіставляються з глибинними розломами; *c* — локальні лінеаменти, природа яких часто не з'ясована. Чітко простежується домінуюча ортогональна система лінеаментів  $85-90^\circ \perp 355-360^\circ$  для Азовського валу та домінуюча діагональна система лінеаментів  $50-60^\circ \perp 320-330^\circ$  для Південно-української монокліналі та Індоло-Кубанського прогину.

Лінеаменти домінуючої ортогональної системи субмеридіонального спрямування  $358-4^\circ$  (див. 8а, 9а на рис. 1) мають чітке продовження на південь на Прикерченському шельфі і континентальному схилі Чорного моря. У північно-східній частині Чорного моря за даними структурно-геоморфологічних та аерокосмічних досліджень спостерігаються два значних і кілька фрагментарних лінеаментів субширотного спрямування  $85-90^\circ$ . Ці лінеаменти є границями між шельфом і континентальним схилом, континентальним схилом і глибоководною западиною.

Виділена на Керченському півострові лінеаментна Південівсько-Львівська зона (див. 18а на рис. 1) є південно-східним продовженням Арабатського лінеамента на Азовському морі. У межах Керченського півострова, на південний схід, ближче до мису Чауда, він розсіпається на ланцюг незначних лінійних елементів і на Прикерченському шельфі практично не простежується. При дешифруванні космознімків регіонального масштабу та проведенні структурно-геоморфологічних досліджень у південно-східній частині Чорного моря чітко виділяються лінеаментні зони діагональної системи  $50-60^\circ \perp 320-330^\circ$ , яка для Керченського півострова визначена як домінуюча.

Досить чітко дешифрується лінеамент північно-східного спрямування, в зоні впливу якого знаходяться виявлена структура Східнотетяєва, значна кількість прогнозно-перспективних структур западини Сорокіна та структури Прикерченського шельфу (виявлені сейморозвідкою — Моряна і Маячна та підготовлені до глибокого буріння — Південнокерченська і Абіха). Характерною особливістю структур, що знаходяться у зоні впливу цього північно-східного лінеамента, є те, що вони приурочені і до місць перетину субмеридіональних лінеаментів з вище названим лінеаментом північно-східного простягання.

Можна відзначити також належність підготовлених до глибокого буріння (Південнокерченська, Глибока) і виявлених сейморозвідкою структур (Моряна, Соколова південна, Палласа) до місць перетину ортогональних і діагональних лінеаментів з регіональною кільцевою структурою, що виділяється на Керченсько-Таманському (Прикерченському) шельфі діаметром 105 км (див. рис. 2). Характерною особливістю цієї регіональної кільцевої структури є розподіл по її периферії локальних кільцевих структур, частина з яких відповідає встановленим геофізичними дослідженнями структурам, частина може бути віднесена до прогнозно-перспективних структур. Сама ця кільцева структура може бути ідентифікована з центральною частиною кільцевої структури значно більших розмірів (яка простягається до північного узбережжя Азовського моря), виділеною, згідно з даними М. Н. Смирнової [4].

Виділені попередніми геофізичними дослідженнями глибинні розломи — Корсацько-Синопський, Правдинський, Керченсько-Маріупольський, Кальміус-Джигінський, південний

Кримсько-Кавказький, передгірський Кримсько-Кавказький досить чітко простежуються у сітці лінеamentів. На певних ділянках лінеamenti повністю зіставляються з напрямом, шириною і характером глибинних розломів, на деяких відтинках кореляція втрачається. Такий збіг підтверджує неотектонічну активність глибинних розломів, а це є важливим критерієм їх флюїдопровідності на новітньому етапі розвитку регіону і дає змогу оцінювати їх вплив на формування нафтогазоносних структур.

Спільний аналіз отриманих нами на основі вказаних вище методів дослідження матеріалів разом з відомими геолого-геофізичними даними дозволив зробити такі висновки:

1. Чіткою плановою кореляцією із розломами, які встановлені геолого-геофізичними методами, характеризуються діагональні системи ЛЗ ( $20-30^\circ \perp 290-295^\circ$ ;  $50-60^\circ \perp 320-330^\circ$ ;  $70-75^\circ \perp 340-345^\circ$ , а також напрям  $35-40^\circ$ ). Відомі розломні зони зазначених напрямів, як правило, вписуються в межі ширини виділених ЛЗ повністю або значною частиною своєї довжини.

2. ЛЗ системи  $85-90^\circ \perp 355-360^\circ$  на неотектонічному етапі зазнали активізацію в пізньокімерійський час і на рубежі пліоцен-плейстоцен, системи  $70-75^\circ \perp 340-345^\circ$  — на рубежі пліоцен-плейстоцен, системи  $20-25^\circ \perp 290-295^\circ$ ,  $50-60^\circ \perp 320-330^\circ$  та напрямі  $35-40^\circ$  — у плейстоцені.

3. У більшості випадків відомі родовища вуглеводнів розміщені у вузлах перетину ЛЗ (або в межах області їхнього безпосереднього впливу), насамперед субширотного та північно-східного напрямів, що “накриваються” або “тяжіють” до КС та збігаються з аномальними значеннями сумарних амплітуд новітніх рухів земної кори. При цьому чітко розрізняються між собою за особливостями прояву в неотектонічних критеріях ділянки, перспективні на виявлення нафти або газу: якщо перші розміщені головним чином у центральних частинах інтенсивно роздроблених КС, що активно підіймаються, то інші — по периферії таких структур або в межах більш “спокійних” ділянок (характеризуються відносно зниженими значеннями сумарних амплітуд). Важливо, що відзначені закономірності зберігаються як на регіональному, так і на локальному рівнях і характерні як для Азовського моря [5], так і для Керченського півострова і Прикерченського шельфу [6].

1. Гожик П. Ф., Чебаненко І. І., Клочко В. П. та ін. Нафтогазоперспективні об'єкти України. Теоретичне і практичне обґрунтування пошуків нафти і газу в акваторіях України. — Київ: ВД “ЕКМО”, 2010. — 200 с.
2. Верховцев В. Г. Новітні платформні геоструктури України та динаміка їх розвитку: Автореф. дис. ... д-ра геол. наук: 04.00.01 / Ін-т геол. наук НАН України. — Київ, 2008. — 36 с.
3. Єфіменко Т. А., Седлерова О. В. Геоіндикаційні ознаки неотектонічних процесів Азово-Чорноморського регіону та можливості їх вивчення дистанційними методами // Проблеми геодинамики и нефтегазоносности Черноморско-Каспийского региона: Тез. докл. V Междунар. конф. “Крым-2003”, 8–13 сент. 2003 г., Гурзуф. — Симферополь: Асоц. геологов г. Симферополя, 2003. — С. 269–272.
4. Смирнова М. Н. Керченско-Таманская кольцевая структура (в связи с нефтегазоносностью) // Тектоника и нефтегазоносность Азово-Черноморского региона в связи с нефтегазоносностью пассивных окраин континентов: Материалы I Междунар. конф. “Тектоника и нефтегазоносность Азово-Черноморского региона в связи с нефтегазоносностью пассивных окраин континентов”, Гурзуф, 5–8 сент. 2000. — Симферополь: Асоц. геологов г. Симферополя, 2000. — С. 224–225.
5. Седлерова О. В. Вплив неотектонічного фактору на утворення скупчень вуглеводнів на шельфі // Азово-Черноморский полигон изучения геодинамики и флюидодинамики формирования месторождений нефти и газа: Тез. докл. VIII Междунар. конф. “Крым-2009”, 7–11 сент. 2009 г. — Симферополь: Асоц. геологов г. Симферополя, — 2009. — С. 35–37.

6. Гожик П. Ф., Євдощук М. І., Ставицький Е. А. та ін. Нафтогазоперспективні об'єкти України. Наукові і практичні основи пошуків родовищ вуглеводнів в українському секторі Прикерченського шельфу Чорного моря. – Київ: ВД “ЕКМО”, 2011. – 440 с.

ДУ “Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України”, Київ

ДУ “Науковий центр аерокосмічних досліджень Землі Інституту геологічних наук НАН України”, Київ  
ДП “Науканафтогаз” НАК “Нафтогаз України”, Київ

Надійшло до редакції 12.10.2012

**В. Г. Верховцев, О. В. Седлерова, О. В. Волкова**

**Анализ отображения глубинного строения восточной (в пределах Украины) части Азово-Черноморского региона в новейших геоструктурах**

*Приведены результаты структурно-геоморфологического и аэрокосмического анализов. Представленные линеаменты, их зоны, кольцевые структуры в пределах Азовского моря, Керченского полуострова и Прикерченского шельфа, активно влияющие на формирование современного рельефа, являются участками линейной концентрации новейших и современных напряжений, отражающие латеральную неоднородность литосферы, контролирующую структурный план и являющиеся каркасом региональных геологических процессов и явлений. Определены закономерности пространственного размещения месторождений нефти и газа и корреляция их положения с основными зонами линеаментов и кольцевыми структурами.*

**V. G. Verkhovtsev, O. V. Sedlerova, O. V. Volkova**

**Analysis of the manifestation of the abyssal structure of the eastern Azov-Black Sea region in the recent geostructures (within the margins of Ukraine)**

*The paper contains the results of structural-geomorphologic and remote sensing analyses. The lineaments and their zones and annular structures are described in the margins of the Azov Sea, Kerch Peninsula, and near-Kerch shelf, which actively influence the formation of the recent relief, being the areas of linear concentrations of new and recent tensions. They reflect the lateral heterogeneities of the lithosphere, control the structural plan, and are the frame of the regional geological processes and phenomena. The regularities of the spatial placing of the oil and gas accumulations and their correlations to the main lineament zones and annular structures are shown.*



УДК 544.47

Член-корреспондент НАН України В. В. Брей, С. И. Левицкая,  
Д. В. Шистка

### Селективная конверсия смеси дигидроксиацетон — этанол в этиллактат на амфотерном $ZrO_2-TiO_2$ катализаторе

*Изучена каталитическая трансформация дигидроксиацетона в этанольном растворе на твердых кислотах и амфотерном  $ZrO_2-TiO_2$  оксиде. Показано, что основным продуктом конверсии дигидроксиацетона на Amberlyst 15 и  $ZrO_2-SiO_2$  является полуацеталь метилглюкозаль, а на амфотерном  $ZrO_2-TiO_2$  катализаторе — этиллактат с селективностью до 90%. Выход этиллактата 70–90% при 140–150 °С.*

Этиловый эфир молочной кислоты — этиллактат в настоящее время достаточно широко применяется в качестве экологически приемлемого, биоразлагаемого растворителя, который получают из возобновляемого сырья — молочной кислоты и этанола [1]. В последние годы появились работы по получению метиллактата [2, 3] и этиллактата [4] из дигидроксиацетона с применением твердых катализаторов. В качестве катализаторов использовались деалюминированный фожазит в H-форме (H-USY-6) [2], ионзамещенный монтморилонит (Sn-Mont) [3] и титансиликаты (TS-1, Ti-MCM-41) [4]. В данном сообщении изложены результаты по трансформации этанольных растворов дигидроксиацетона в этиллактат на кислотных и амфотерном катализаторах.

**Экспериментальная часть.** В качестве катализаторов тестировали сульфосмолу Amberlyst 15 (“Aldrich”) и смешанные оксиды  $ZrO_2-TiO_2$ , а также  $ZrO_2-SiO_2$  (мольное соотношение  $Zr : Si = 1 : 2$ ), полученный по методике, описанной в статье [5]. Образцы  $TiO_2-ZrO_2$  с различным атомным соотношением  $Ti : Zr$  синтезировали золь-гель методом из солей соответствующих металлов. А именно: рассчитанное количество  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  растворяли в дистиллированной воде и при перемешивании доливали соответствующий объем предварительно приготовленного 2,21 моль/л раствора  $TiCl_4$ . Избыточную соляную кислоту нейтрализовали добавлением раствора аммиака до  $pH \approx 1,5$ . Затем прибавляли избыток (50% к стехиометрии) карбамида и выдерживали раствор при температуре 90 °С 15 ч. Полученный гель промывали водой до удаления хлорид-ионов в промывных водах, высушивали при 120 °С, а затем кальцинировали при 450 °С в течение 2 ч (скорость нагрева 2 °С/мин).

© В. В. Брей, С. И. Левицкая, Д. В. Шистка, 2013

Нами синтезированы образцы  $ZrO_2-TiO_2$  с мольным соотношением  $Zr : Ti$  от 6 : 1 до 1 : 6. Обозначение образца, например  $ZrTi3$ , означает, что в оксидной матрице содержится в три раза больше ионов  $Ti^{4+}$ , чем ионов  $Zr^{4+}$ . Синтез  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  проводили по аналогичной методике без добавления солей циркония или титана соответственно.

Силу кислотных и основных центров образцов  $TiO_2-ZrO_2$  в терминах функций кислотности ( $H_0$ ) и основности ( $H_-$ ) определяли по стандартной методике с применением 0,1% растворов индикаторов в циклогексане и этаноле. Для определения общей концентрации кислотных или основных центров использовали метод обратного титрования соответственно *n*-бутиламина или бензойной кислоты в присутствии индикатора бромтимолового синего.

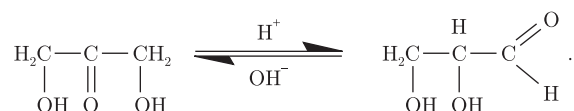
Каталитическую активность полученных  $ZrO_2-TiO_2$  образцов оценивали в тестовой термопрограммируемой реакции (ТПР) превращения 2-метил-3-бутин-2-ола [6].

Параметры пористой структуры образцов определяли стандартным методом низкотемпературной адсорбции азота (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser).

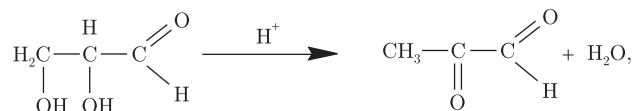
В качестве реакционной смеси использовали 8%-й по массе раствор дигидроксиацетона (>98%, "Merk") в обезвоженном этаноле. Реакцию проводили при 100–160 °С в течение двух часов в автоклавах с тефлоновыми вкладышами (25 мл) при вращении со скоростью 60 об/мин. В автоклав помещали навески дигидроксиацетона (0,5 г), этанола (5,6 г) и 0,3 г катализатора (5% по массе). После окончания реакции продукт отфильтровывали от катализатора и нагревали при 80 °С для удаления избыточного спирта.

Анализ продуктов реакции проводили методами  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии ("Bruker Avance 400") и газовой хроматографии ("Chrom-5" с 50 м капиллярной колонкой). Для отнесения наблюдаемых линий использовали базу данных спектров органических соединений (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Конверсию и селективность рассчитывали в мольных процентах из полученных  $^{13}C$  ЯМР спектров продуктов реакции.

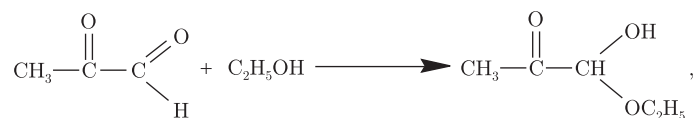
**Результаты и их обсуждение.** Схему трансформации 1,3-дигидрокси-2-пропанона в этиллактат, основываясь на свойствах оксиальдегидов и оксикетонов [7], можно представить следующим образом. В начале происходит перегруппировка Лобри де Брюни-ван Экенштайна:



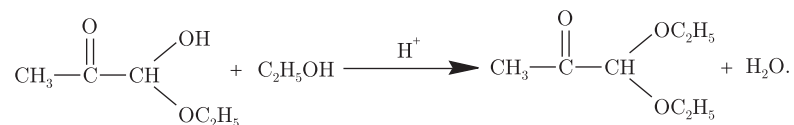
В кислой среде равновесие смещается в сторону образования глицеринового альдегида. Далее (также с участием протонов катализатора) наблюдается отщепление воды с образованием пировиноградного альдегида:



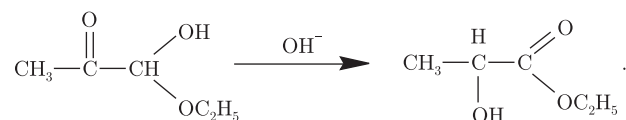
являющегося ключевым промежуточным продуктом. Метилглиоксаль гладко образует с этанолом полуацеталь:



который в присутствии кислот превращается в ацеталь:



Причем, образование ацетала является не желательным в данном случае. Изомеризации полуацетала в этиллактат способствует щелочная среда:



Приведенную схему подтверждают полученные результаты. Так, анализ продуктов реакции, полученных на типичных твердых кислотах — Amberlyst 15 и  $\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2$  (табл. 1), показывает, что при 100%-й конверсии дигидроксиацетона основным продуктом является полуацеталь метилглиоксаля, который не трансформируется в присутствии кислот в этиллактат. Далее продукт, полученный на кислотном катализаторе, с 15%-м содержанием этиллактата был повторно помещен в автоклав и нагрет до 100 °С, но в присутствии твердого основания — гидроталькита. При этом выход лактата повысился до 60% с соответственным снижением содержания ацеталей.

Таким образом, для селективного превращения дигидроксиацетона в этиллактат необходим амфотерный катализатор, на поверхности которого присутствуют как кислотные, так и основные центры.

В качестве такого катализатора был применен амфотерный  $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$  оксид. Его отличительной особенностью является то, что он катализирует как дегидратацию тестовой молекулы 2-метил-3-бутин-2-ола (МВОН) с участием кислотных центров, так и ее деструкцию до ацетилена ( $m/e = 26$ ) и ацетона ( $m/e = 58$ ) на основных центрах. Причем дегидратация спирта с образованием метил-3-бутен-1-ина ( $m/e = 66$ ) наблюдается при более низких температурах, чем его деструкция (рис. 1). Это позволяет сказать, что  $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$  — амфотерный катализатор в отношении к МВОН. Обычно твердые кислоты катализируют только дегидратацию МВОН, а твердые основания — деструкцию МВОН.

Таблица 1. Конверсия дигидроксиацетона и селективность образования продуктов на различных катализаторах (100 °С, 2 ч)

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, % (моль)		
		этиллактат	полуацеталь	ацеталь
Amberlyst 15	100	—	81	19
Zr-2Si	73	18	57	25
ZrO <sub>2</sub>	73	11	22	62
TiO <sub>2</sub>	79	9	81	—
ZrTi8	88	20	77	3
ZrTi6	94	18	79	3
ZrTi4	94	22	76	2
ZrTi3	91	22	78	—
ZrTi	72	29	71	—
2ZrTi	56	23	77	—

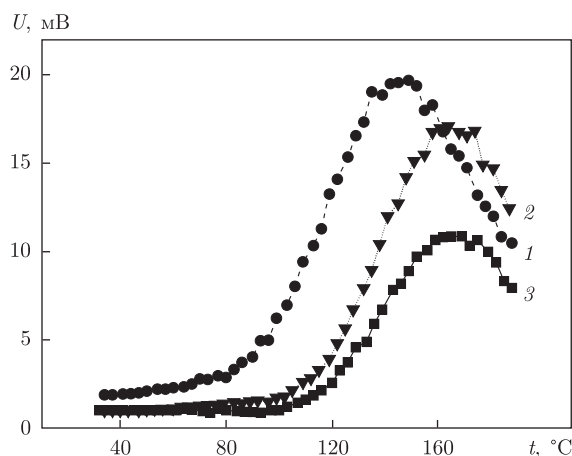


Рис. 1. ТПР спектры образования 3-метил-3-бутен-1-ина (1 – 66 а. е. м.), ацетона (2 – 58 а. е. м.) и ацетилена (3 – 26 а. е. м.) из 2-метил-3-бутин-2-ола, адсорбированного на  $ZrTi_3$

Применение  $ZrO_2-TiO_2$  позволило повысить содержание этиллактата в продуктах реакции (см. табл. 1). Лучшие результаты были получены на образцах  $ZrO_2-TiO_2$ , в которых содержание ионов  $Ti^{4+}$  больше, чем ионов  $Zr^{4+}$ . Такие образцы характеризуются развитой поверхностью (160–300  $m^2/g$ ) и относятся к мезопористым материалам со средним диаметром пор 3–8 нм (табл. 2). Определенные индикаторным методом значения функций  $H_0 \geq +1,5$  и  $H_- \leq +7,2$  для  $ZrTi_3$  указывают на наличие на его поверхности как слабокислотных (0,7 ммоль/г), так и слабоосновных центров (0,5 ммоль/г).

В  $^{13}C$  ЯМР спектре продуктов реакции, полученных на  $ZrTi_3$ , практически отсутствуют сигналы дигидроксиацетона при 212 и 65 м. д., что говорит о его полной конверсии (рис. 2). При 120 °C наблюдается образование как полуацетала ( $\delta$ , м. д.: 202, 95, 63, 25, 15), так и этиллактата ( $\delta$ , м. д.: 176, (175), 67, 62, 20, 14). При повышении температуры реакции содержание этиллактата увеличивается и проходит через максимум при 150 °C с селективностью 92% (рис. 3). Дальнейший подъем температуры не желателен, поскольку вследствие альдольной конденсации глицеринового альдегида с дигидроксиацетоном [7] наблюдается образование темно окрашенных неперделельных соединений.

Таким образом, показано, что основным продуктом трансформации дигидроксиацетона в присутствии этанола на кислотных катализаторах — Amberlyst 15 и  $ZrO_2-SiO_2$  являются полуацеталь и ацеталь пировиноградного альдегида. Применение амфотерного  $ZrO_2-TiO_2$  катализатора позволило повысить селективность по этиллактату до 90%. При 140–150 °C выход этиллактата достигает 70–90%, что значительно выше значений (13–30%), полученных авторами статьи [4] на титансиликатах.

Таблица 2. Состав и текстурные параметры образцов  $TiO_2-ZrO_2$

Образец	$S_{уд}, m^2/g$	$V_{пор}, cm^3/g$	$D_{пор}, nm$
ZrTi6	167	0,35	8,3
ZrTi4	165	0,32	7,8
ZrTi3	180	0,31	7,0
ZrTi	303	0,26	3,4
2ZrTi	267	0,23	3,4
6ZrTi	213	0,16	3,0



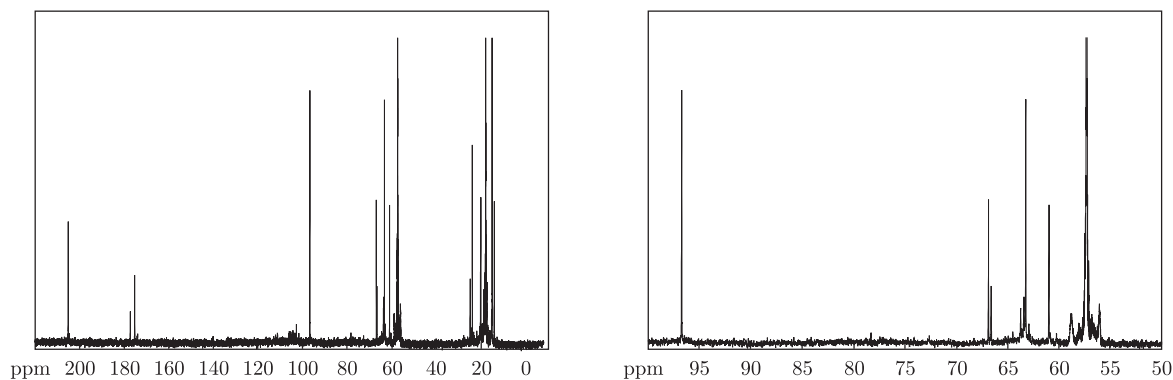


Рис. 2.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр продуктов превращения дигидроксиацетона на  $\text{ZrTi}_3$  при  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , представленный в различных диапазонах химического сдвига

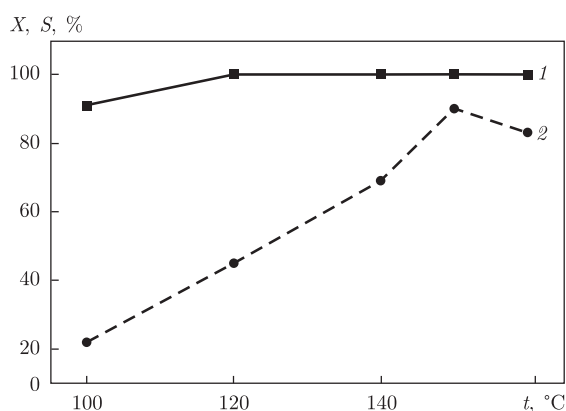


Рис. 3. Конверсия ( $X$ ) дигидроксиацетона (1) и селективность ( $S$ ) по этиллактату (2) на  $\text{ZrTi}_3$  при различных температурах

1. *Pat. US 2006/0041165 A1. Continuous ethyl lactate preparation method / S. Tretjak, E. Burtin, R. Teissier. – Publ. 23.02.2006.*
2. *West R. M., Holm M. S., Saravanamurugan S. et al. Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars // J. Catal. – 2010. – 269. – P. 122–130.*
3. *Wang J., Masui Y., Onaka M. Conversion of triose sugars with alcohols to alkyl lactates catalyzed by Brønsted acid tin ion-exchanged montmorillonite // Appl. Catal. B. – 2011. – 107. – P. 135–139.*
4. *Lin K., Li L., Sels B. F. et al. Titanosilicate beads as versatile catalysts for the conversion of trioses to lactates and for the epoxidation of alkenes // Catal. Today. – 2011. – 173. – P. 89–94.*
5. *Прудюс С.В. Синтез мезопористого кислотного оксида  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$  // Катализ и нефтехимия. – 2010. – № 18. – С. 1–5.*
6. *Брей В.В. Корреляция между силой основных центров катализаторов и их активностью в тестовой реакции разложения 2-метил-3-бутин-2-ола // Теорет. и эксперим. химия. – 2008. – 44, № 5. – С. 310–314.*
7. *Неницеску К.Д. Органическая химия. Т. 2. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. – 1048 с.*

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 24.10.2012

Член-кореспондент НАН України В. В. Брей, С. І. Левицька, Д. В. Шістка

**Селективна конверсія суміші дигідроксіацетон — етанол  
в етиллактат на амфотерному  $ZrO_2-TiO_2$  каталізаторі**

*Досліджено каталітичну трансформацію дигідроксіацетону в етанольному розчині на твердих кислотах та амфотерному  $ZrO_2-TiO_2$  оксиді. Показано, що основним продуктом конверсії дигідроксіацетону на Amberlyst 15 і  $ZrO_2-SiO_2$  є напівацеталь метилглюксалю, а на амфотерному  $ZrO_2-TiO_2$  каталізаторі — етиллактат з селективністю до 90%. Вихід етиллактату 70–90% при 140–150 °С.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. V. Brei, S. I. Levytska,  
D. V. Shistka

**Selective conversion of dihydroxyacetone — ethanol mixture to ethyl  
lactate over amphoteric  $ZrO_2-TiO_2$  catalyst**

*The catalytic transformation of dihydroxyacetone in the ethanol solution over solid acids and amphoteric  $ZrO_2-TiO_2$  mixed oxide has been studied. It is shown that the main product of the dihydroxyacetone conversion on Amberlyst 15 and  $ZrO_2-SiO_2$  is semiacetal of methyl glyoxal; whereas, on the amphoteric  $ZrO_2-TiO_2$  catalyst — ethyl lactate with 90% selectivity. Ethyl lactate yield achieves 70–90% at 140–150 °С.*

С. М. Варваренко, Н. В. Фігурка, В. Я. Самарик, А. С. Воронов,  
І. Т. Тарнавчик, Н. Г. Носова, І. А. Дронь, Р. С. Тарас,  
С. А. Воронов

## Синтез та поверхнево-активні властивості нових поліестерів — псевдополіамінокислот на основі природних двохосновних $\alpha$ -амінокислот

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

*Розроблено новий метод синтезу псевдополіамінокислот на основі природних двохосновних амінокислот — глутамінової, аспарагінової та діолів поліоксіетиленового та поліоксипропіленового ряду через реакцію Стегліха. Структура та властивості нових біодеградабельних, нетоксичних поліестерів схарактеризовані ПМР та ІЧ спектроскопією, гелпроникною хроматографією. Синтезовані псевдополіамінокислоти мають певний гідрофільно-ліпофільний баланс та проявляють відповідні поверхнево-активні властивості. Полімерні дисперсії амфифільних поверхнево-активних поліестерів — псевдополіамінокислот представляють інтерес для використання як нано- і мікроконтейнери цільового транспорту ліків.*

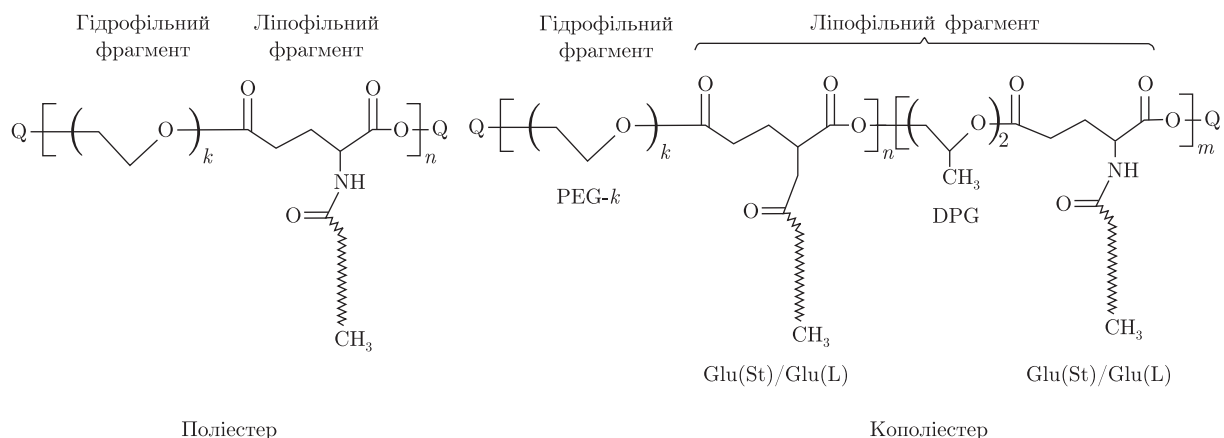
В останні роки спостерігається стрімкий розвиток полімерної хімії в області створення нових полімерних матеріалів для медичного застосування. Особливий інтерес представляють полімери, які отримали назву “псевдополіамінокислоти”. На відміну від поліамінокислот вони містять в основному ланцюзі уретанові, естерні, ангідридні та інші хімічні зв’язки [1–3]. Для створення полімерних систем доставки ліків відзначають так звані псевдополіамінокислоти (ППАК), які містять естерні зв’язки. Перевага їх полягає в тому, що вони є біодеградабельними і при введенні в організм не викликають імунної реакції. У роботах [4–6] є відомості про синтез ППАК поліестерного типу, макромолекули яких побудовані із залишків серину, лізину, тирозину та інших амінокислот. Розвиваються дослідження з синтезу ППАК на основі двохосновних амінокислот та діолів [7].

Метою даної роботи було розроблення нового методу синтезу нових поліестерів — ППАК через реакцію Стегліха з використанням як реагентів природних двохосновних  $\alpha$ -амінокислот і поліестерів діолів різної природи та дослідження їх фізико-хімічних і поверхнево-активних властивостей.

На схемі 1 наведено загальні структурні формули ППАК, з якої видно, що в макромолекулі мономерні залишки об’єднані естерним зв’язком, який забезпечує гнучкість макромолекули та визначає можливість її біодеструкції. В наведених структурах залишки N-заміщеної глутамінової кислоти та дипропіленгліколю відіграють роль ліпофільних фрагментів, а поліоксіетиленові фрагменти — гідрофільних, що надає макромолекулі поверхнево-активні властивості.

---

© С. М. Варваренко, Н. В. Фігурка, В. Я. Самарик, А. С. Воронов, І. Т. Тарнавчик, Н. Г. Носова, І. А. Дронь, Р. С. Тарас, С. А. Воронов, 2013



Разом з тим ППАК об'єднують відомі переваги поліетерів діолів (поліетиленгліколю, поліпропіленгліколю) як складових полімерних ПАР для доставки ліків [8–11] та унікальні властивості амінокислот: біосумісність, нетоксичність, контрольоване вивільнення продуктів деградації. Через регулювання молекулярних мас ліпофільного та поліоксіетиленового фрагментів можна управляти поверхнево-активними властивостями амфифільних полімерних молекул та отримувати ієрархії наносистем полімерних дисперсій різноманітної будови для використання як нано- і мікроконтейнерів цільового транспорту ліків.

**Експериментальна частина.** *Реагенти та розчинники.* Поліетиленгліколи (PEG-300, PEG-600, PEG-1000 та PEG-2000), діетиленгліколь (DEG), дипропіленгліколь (DPG) використовували виробництва фірми “Aldrich” після осушки азеотропною відгонкою бензолу.

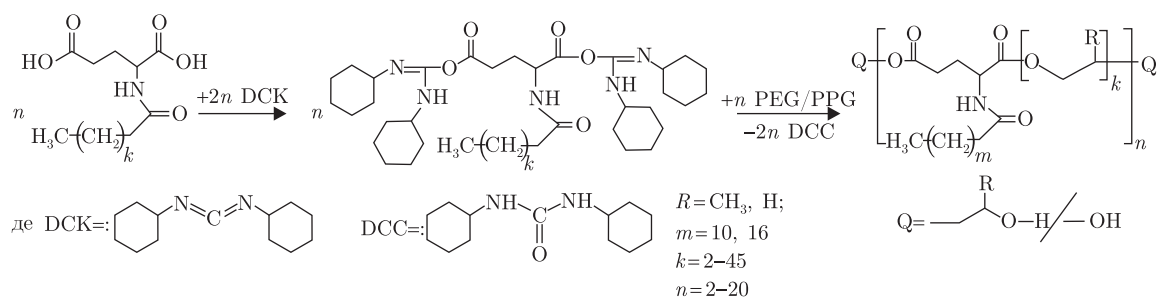
N-ацетилглутамінову кислоту (Glu(Ac)), N,N'-дициклогексилкарбодіїмід (DCK) виробництва фірми “Aldrich” застосовували без додаткової очистки. N-стеарилглутамінову кислоту (Glu(St)), N-лаурилглутамінову кислоту (Glu(L)) отримували та очищали за методикою [12], а розчинники за методиками [13, 14].

*Синтез поліестерів.* Синтез ППАК проводили через взаємодію діолу і N-захищеної глутамінової кислоти (при різних співвідношеннях реагентів), у розчині безводного метилену хлористого. Розчин охолоджували до 280 К, при перемішуванні доливали відповідну кількість 4-диметиламінопіридину (DMAP) та дициклогексилкарбодіїмиду (DCK) у вигляді розчинів у цьому самому розчиннику. Реакційну суміш витримували при 288 К впродовж 3-х год та прогрівали ще 3 год при 308 К. Дициклогексилсечовину (DCC) відділяли фільтруванням, а розчин полімеру упарювали. Для очистки поліестерів від каталізатора та залишків DCK готували їх розчини у бензолі, тричі промивали 15%-м розчином NaCl у 0,1N HCl, 15%-м водним розчином NaCl до нейтрального рН, сушили над сульфатом магнію, фільтрували і упарювали. Вихід полімеру 92–99%. Отримані полімери є твердими, легкотопкими аморфними речовинами, безбарвними або солом'яного кольору.

*Методи досліджень.*  $^1\text{H}$  ЯМР спектри полімерів отримували при застосуванні приладу JEOL's ECA Series Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectrometer, ІЧ-спектри мономерів і полімерів — при застосуванні приладу Thermo Scientific Nicolet 8700. Розмір частинок вимірювали на приладі Zeta Sizer Nano-ZS90 (Malvern). Молекулярну масу визначали гелпроникною хроматографією з використанням хроматографа Waters Corporation. Поверхневий натяг визначали методом Дю-Нуї.

**Результати та їх обговорення.** Реакція Стегліха широко використовується в органічному синтезі для формування естерної групи (схема 2). Особливості її перебігу в синтезі

низькомолекулярних сполук є достатньо дослідженими. Разом з тим є небагато робіт, які описують застосування даної реакції в синтезі поліестерів, зокрема на основі молочної кислоти.



Проте відсутні відомості про застосування естерифікації Стегліха для синтезу поліестерів на основі дикарбонових амінокислот. Реакцію незворотної поліконденсації через реакцію Стегліха можна представити схемою 2.

Нами досліджено особливості даної реакції при синтезі поліестерів на основі похідних природних двоосновних  $\alpha$ -амінокислот N-стеарил-глутамінової (Glu(St)) або N-лаурил-глутамінової кислот (Glu(L)) з діолами поліоксіетиленового (PEG- $k$ ) та/або поліоксипропіленового ряду (PPG- $k$ ).

Перша стадія (за схемою 2) — активація карбоксильної групи за допомогою DCC з утворенням активованої форми двоосновної кислоти; друга — утворення поліестеру за реакцією поліконденсації (при завантаженні реагентів у кількостях, близьких до еквімолярних). При цьому з реакційної суміші виділяється DCC, яка практично нерозчинна в більшості органічних розчинників. Це дає змогу гравіметрично відслідковувати глибину перебігу поліконденсації (конверсію).

Нами встановлено, що синтез поліестерів прямою нерівноважною гетерополіконденсацією за реакцією Стегліха описується загальними закономірностями поліконденсаційних процесів, у яких ступінь поліконденсації визначається еквівалентним або близьким до еквівалентного співвідношенням реагентів та їх конверсією. Тому будь-які реакції, які можуть змінити співвідношення реагентів у реакції поліестерифікації, будуть мати значний вплив на ступінь поліконденсації. Встановлено, що такими процесами при проведенні реакції Стегліха є побічні реакції активованої форми карбоксильної групи — циклізації, перегрупування активного естеру в неактивну ацилсечовину. Вони набувають особливої ваги при співвідношеннях реагентів, близьких до еквівалентного, що є однією з основних умов отримання полімеру.

Основним чинником, який перешкоджає отриманню поліестерів за реакцією Стегліха, є перегрупування активованої DCC карбоксильної групи в неактивну ацилсечовину. Цей процес, з одного боку, спотворює задане співвідношення реагентів (гідроксильних і карбоксильних груп), а з іншого — приводить до отримання неактивних у процесі поліестерифікації кінцевих груп макромолекул, які нездатні продовжувати матеріальний ланцюг. Отже, ступінь поліестерифікації значною мірою визначається співвідношенням швидкостей двох паралельних елементарних реакцій: утворення естерних зв'язків і перегрупування в пасивну ацилсечовину. Усі фактори, які сприяють перебігу першої реакції та уповільнюють другу, спричиняють підвищення ступеня поліконденсації ППАК. У першу чергу — це використання нуклеофільної домішки, за якої найкращі результати показує 4-диметиламінопіридин (DMAP).

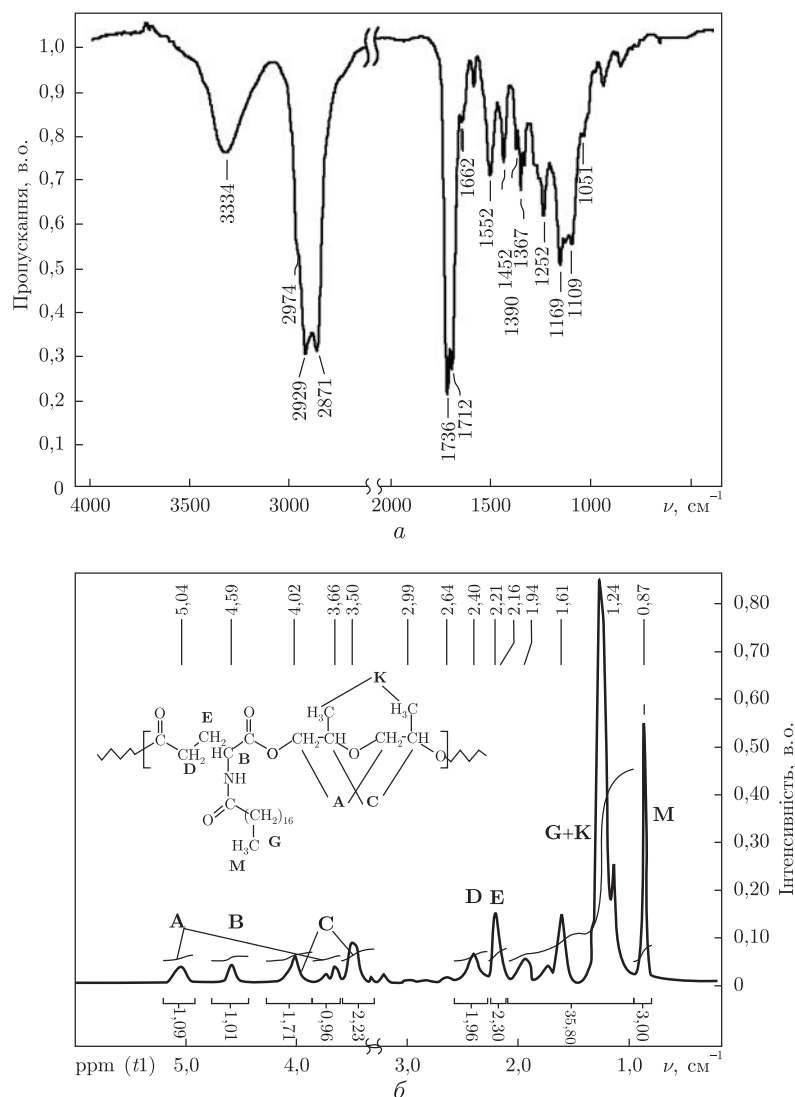


Рис. 1. Спектри зразків поліестерів: *a* — ІЧ-спектр зразка co-Glu(St)-co-PEG-300; *b* — ПМР-спектр зразка co-Glu(St)-co-DPG у дейтерованому бензолі

У результаті проведених досліджень встановлено умови оптимального проведення цієї реакції: температура 286–291 К; використання надлишку гідроксильних груп — до 20% щодо карбоксильних груп; загальна концентрація реагентів 1–3 моль/л; кількість ДСК 10% надлишку до кількості карбоксильних груп, DMAP 5–15% мольних від кількості ДСК. Встановлено, що проведення реакції поліестерифікації в оптимізованих умовах мінімізує побічні процеси. При цьому поліестерифікація за реакцією Стегліха, особливо при використанні стеарильного та лаурильного захисту аміногрупи, проходить з високими виходами, здатними забезпечити високу ступінь поліконденсації синтезованих ППАК ( $M_n = 15000\text{--}20000$  г/моль).

Структура нових поліестерів підтверджена методами ПМР та ІЧ спектроскопії. Типовий ІЧ-спектр кополімеру co-Glu(St)-co-PEG-300, на якому також зроблено віднесення основних смуг поглинання, сукупність яких відповідає структурі кополімеру, ілюструє рис. 1, *a*. На рис. 1, *b* наведено типовий ПМР-спектр кополімеру co-Glu(St)-co-DPG з віднесенням сигналів, що разом з аналізом відношення їх інтегралів підтверджує структуру кополімеру.

Синтезовані ППАК при наявності в структурі гідрофільних та ліпофільних фрагментів мають певний гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ) і проявляють поверхнево-активні властивості. Залежності максимального зниження поверхневого натягу водних дисперсій синтезованих ППАК від їх структури ілюструє рис. 2, з якого видно, що поліестери co-Glu(St)-co-DPG, co-Glu(St)-co-DEG практично не є поверхнево-активними. Встановлено, що регулювання ГЛБ через збільшення величини гідрофільного фрагмента в кополімерах 1–4 (ГЛБ від 3,2 до 8,3) незначною мірою дозволяє підвищити їх поверхневу активність. Очевидно, що збільшення поверхневої активності ППАК за таким методом приводить до необхідності використання як реагенту PEG з молекулярною масою більше 3000 г/моль. Це істотно ускладнює синтез та очистку ППАК. Зменшення величини ліпофільного фрагмента в зразку полімеру 5 практично не впливало на його поверхневу активність (див. рис. 2).

Однак було встановлено, що підвищення поверхневої активності ППАК можна забезпечити за рахунок зміни структури поліестеру. Так, на стадії синтезу частину (50% (моль)) PEG було замінено на DPG і в результаті проведення реакції за схемою 2 отримано кополіестер (див. схему 1). Контроль за входженням у структуру кополіестеру DPG і PEG здійснювали методом ПМР спектроскопії за наявності характерних для них сигналів. Встановлено, що введення в склад кополіестеру фрагментів DPG спричинює зміни його поверхнево-активних властивостей (див. кополіестери 6, 7, 8, 9, ГЛБ = 2,0–15,3 на рис. 2).

При цьому, якщо кополімер co-Glu(St)-co-PEG300 (3) знижує поверхневий натяг води лише до 58,2 мН/м і не дає стійких полімерних дисперсій, то co-Glu(St)-co-DPG-co-PEG300 (6) знижує його до 52,4 мН/м з утворенням стійкої дисперсії. Решта кополіестерів цього ряду (див. кополіестери 7, 8, 9) утворюють агрегативно стійкі полімерні дисперсії. Найбільше зниження поверхневого натягу спостерігається у водних дисперсіях co-Glu(St)-co-DPG-co-PEG600(7) та co-Glu(St)-co-DPG-co-PEG1000 (8).

На рис. 3 наведено ізотерми поверхневого натягу для ряду кополіестерів загальної структури (див. схему 1, кополіестер). Видно, що для даного типу кополіестерів характерні ізотерми поверхневого натягу з двома перегинами. Ординату першого перегину (на рис. 3 ККМ<sub>1</sub>) можна інтерпретувати як критичну концентрацію міцелоутворення, а другого — як концентрацію, при якій в дисперсній фазі відбуваються структурні перетворення.

Можливі структурні перетворення дисперсної фази зі збільшенням концентрації кополіестеру було розглянуто через аналіз даних динамічного світлорозсіювання. Так, рис. 4 демонструє гістограми розподілу частинок дисперсної фази за розміром (див. *B*) при концентрації в області значень ККМ<sub>2</sub>, а третій (див. *B*) — при концентрації, що значно перевищує ККМ<sub>2</sub>. Перші два розподіли частинок дисперсної фази мають бімодальний характер з розміром основної фракції 200 нм та фракцією, що відповідає частинкам 600–850 нм. При цьому з ростом концентрації дисперсної фази спостерігається поступове збільшення частки частинок, що за розміром відповідають другій фракції. Аналіз наведених розподілів сумісно з ізотермами поверхневого натягу показує, що при перевищенні концентрації кополіестеру у воді (більше за ККМ<sub>1</sub>) формуються частинки дисперсної фази з розміром 200 нм. Подальше збільшення концентрації полімеру приводить до зростання розміру частинок, а не збільшення їх кількості. При концентраціях полімеру (вищих за ККМ<sub>2</sub>) дисперсія складається тільки з частинок другої фракції 600–850 нм (див. *B*).

Таким чином, з використанням реакції Стегліха розроблено метод синтезу поліестерів та кополіестерів на основі N-заміщених природних двохосновних  $\alpha$ -амінокислот та діолів поліоксіетиленового та поліоксипропіленового ряду.

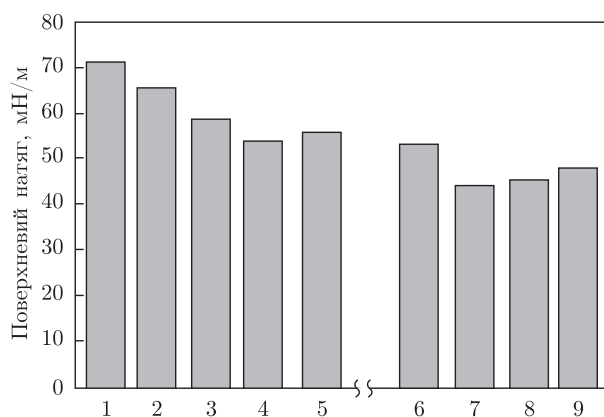


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу водних розчинів ППАК від їх структури.

*Поліестери:* (див. схему 1, поліестер): 1 – co-Glu(St)-co-DPG; 2 – co-Glu(St)-co-DEG; 3 – co-Glu(St)-co-PEG300; 4 – co-Glu(St)-co-PEG600; 5 – co-Glu(L)-co-PEG300.

*Кополіестери:* (див. схему 1, кополіестер): 6 – co-Glu(St)-co-DPG-co-PEG300; 7 – co-Glu(St)-co-DPG-co-PEG600; 8 – co-Glu(St)-co-DPG-co-PEG1000; 9 – co-Glu(St)-co-DPG-PEG2000

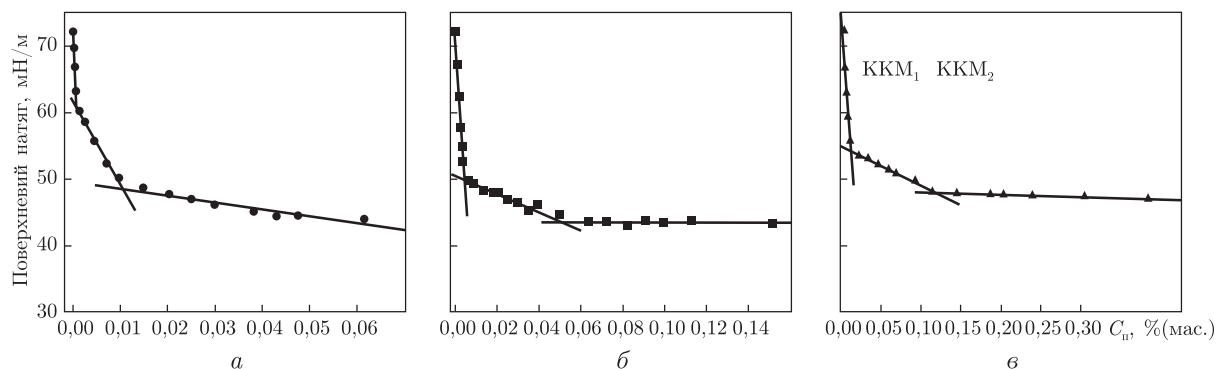


Рис. 3. Ізотерми поверхневого натягу кополіестерів co-Glu(St)-co-DPG-co-PEG-k;  $k = 600$  (а),  $k = 1000$  (б),  $k = 2000$  (в) при 293 К

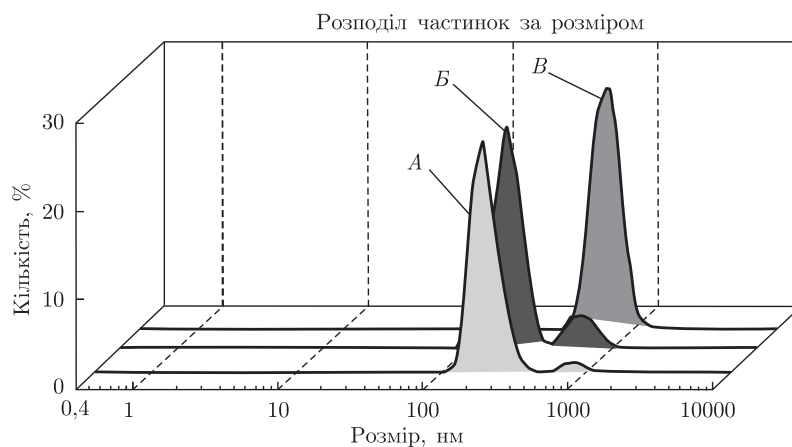


Рис. 4. Гістограми розподілу частинок дисперсної фази поліестеру co-Glu(St)-ко-DEG-ко-PEG1000 за розміром при різних концентраціях полімеру (A – 0,02%, B – 0,05%, B – 0,1%)



Нові поліестери — псевдополіамінокислоти завдяки наявності в структурі гідрофільних та ліпофільних фрагментів мають певний гідрофільно-ліпофільний баланс та проявляють відповідні поверхнево-активні властивості. Із збільшенням концентрації полімеру в розчині ізотерми поверхневого натягу мають два перегини. Це вказує на те, що зі збільшенням концентрації відбувається формування частинок дисперсної фази більшого розміру.

1. *Kohn J., Langer R.* A new approach to the development of biodegradable polymers for controlled release applications employing naturally occurring aminoacids // *Polym. Mater., Sci. and Eng.* – 1984. – **51**. – P. 119–121.
2. *Romberg B., Metselaar J., Baranyi L. et al.* Poly(aminoacids): Promising enzymatically degradable stealth coatings for liposomes // *Intern. J. Pharmaceut.* – 2007. – **331**. – P. 186–189.
3. *Гершкович А. А., Кубирев В. К.* Синтез пептидов. Реагенты и методы. – Киев: Наук. думка, 1987. – 264 с.
4. *Kohn J.* Design, synthesis, and possible applications of pseudo-poly( amino acids) // *Trends Polym. Sci.* – 1993. – **1**. – P. 206–212.
5. *Bourke S. L., Kohn J.* Polymers derived from the amino acid L-tyrosine: polycarbonates, polyarylates and copolymers with poly(ethylene glycol) // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* – 2003. – **55**. – P. 447–466.
6. *Tangpasuthadol V., Shefer A., Hooper K., Kohn J.* Thermal properties and physical aging behavior of tyrosine-derived polycarbonates // *Biomaterials.* – 1996. – **17**, No 4. – P. 463–468.
7. *Won C. Y., Chu C. C., Lee J. D.* Novel biodegradable copolymers containing pendant amine functional groups based on aspartic acid and poly(ethylene glycol) // *Polymer.* – 1998. – **39**, No 25. – P. 6677–6681.
8. *Osada K., Christie R. J., Kataoka K.* Polymeric micelles from poly(ethylene glycol) – poly(amino acid) block copolymer for drug and gene delivery // *Jap. J. R. Soc. Int.* – 2009. – No 6. – P. 325–339.
9. *Alexandridas P., Lindman B.* Amphiphilic block copolymers: Self-assembly and applications. – Amsterdam: Elsevier Sci., 2000. – 131 p.
10. *Nasongkla N., Bey E., Ren J. et al.* Multifunctional polymeric micelles as cancer-targeted, MRI-ultrasensitive drug delivery systems // *Nano-Lett.* – 2006. – No 6. – P. 27–30.
11. *Alexandridis P., Holzwarth J. F., Hatton T. A.* Micellization of poly(ethylene oxide) – poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: Thermodynamics of copolymer association // *Macromolecules.* – 1994. – No 27. – P. 2414–2425.
12. *Zhang Y., Song Y., Zhao Y. et al.* Chiral Discrimination in langmuir monolayers of N-acyl glutamic acids inferred from  $\pi$ -A measurements and atomic force microscopy // *Langmuir.* – 2001. – **27**, No 5. – P. 1317–1320.
13. *Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддис Д.* Органические растворители. – Москва: Изд-во иностр. лит. – 1958. – 519 с.
14. *Гордон А., Форд Э.* Спутник химика. – Москва: Мир, 1976. – 542 с.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 06.02.2012

**С. М. Варваренко, Н. В. Фигурка, В. Я. Самарик, А. С. Воронов,  
И. Т. Тарнавчик, Н. Г. Носова, И. А. Дронь, Р. С. Тарас, С. А. Воронов**

**Синтез и поверхностно-активные свойства новых полиэфиров —  
псевдополиаминокислот на основе природных двухосновных  
 $\alpha$ -аминокислот**

*Разработан новый метод синтеза псевдополиаминокислот на основе природных двухосновных аминокислот — глутаминовой, аспарагиновой и диолов полиоксиэтиленового и полиоксипропиленового ряда через реакцию Стеглица. Структура и свойства новых биодегра-*

*дабельных, нетоксичных полиэфиров охарактеризованы ПМР и ИК спектроскопией, гелепроникающей хроматографией. Синтезированные псевдополиаминокислоты имеют определенный гидрофильно-липофильный баланс и проявляют соответствующие поверхностно-активные свойства. Полимерные дисперсии амфифильных поверхностно-активных полиэфиров – псевдополиаминокислот представляют интерес для использования в качестве нано- и микроконтейнеров целевого транспорта лекарств.*

**S. M. Varvarenko, N. V. Fihurka, V. Ja. Samaryk, A. S. Voronov,  
I. T. Tarnavchuk, N. G. Nosova, I. A. Dron, R. S. Taras, S. A. Voronov**

**Synthesis and surface active properties of novel polyesters —  
pseudo-poly(amino acid)s based on naturally occurring dicarboxylic  
 $\alpha$ -amino acids**

*A new method for the synthesis of pseudo-poly(amino acid)s based on naturally occurring dicarboxylic glutamic and aspartic amino acids and polyoxyethylene/polyoxypropylene glycols via the Steglich reaction has been developed. Structure and properties of novel biodegradable non-toxic polyesters were characterized using IR-, NMR-spectroscopy, and gel penetrative chromatography. Synthesized pseudo-poly(amino acid)s have certain hydrophilic-lipophilic balance and possess corresponding surface active properties. Polymer dispersions of amphiphilic surface active polyester-type pseudo-poly(amino acid)s have potential as nano- and microcontainers for target delivery systems.*

О. М. Лавриненко, І. І. Волобаєв, В. А. Прокопенко

## Утворення феригідриту біогенного та хімічного походження і взаємодія біокомпозитів на його основі з частинками золота

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. Б. Бриком)

*Проведено дослідження процесу формування біокомпозитів на основі клітин мікрободорості *Chlorella vulg.* та ферумокисневмісних мінеральних фаз, утворених в їх структурі за рахунок відновної сорбції феруму з водних розчинів  $\text{FeCl}_3$ . Встановлено залежність складу мінеральних фаз у структурі біокомпозита від вихідної концентрації електроліту, з яким контактують клітини *Chlorella vulg.* Для визначення впливу природи ферумокисневмісних мінеральних фаз на ефективність отриманих біокомпозитів модельною системою вибрано процес хімічної корозії на поверхні сталі. Показано, що найінтенсивніше вилучення золота (87%) з дисперсій проходить при їх взаємодії з біокомпозитом на основі клітин мікрободорості *Chlorella vulg.* з відновленими в їх структурних елементах частинками феригідриту.*

На сьогодні все більшого практичного застосування знаходять нанобіопродукти та нанобіотехнології, які ґрунтуються на використанні біологічних об'єктів і наночастинок, зокрема металів. Одним з актуальних напрямів розвитку таких систем є створення нових реагентів-флокулянтів, спрямованих на вилучення тонкодисперсного золота з тривних руд [1, 2]. Використання металофільних клітин мікроорганізмів як високовибіркових флокулянтів для ультрадисперсних частинок золота вже визнано ефективним і перспективним [3, 4]. Подальший крок у розв'язанні проблеми видобутку високодисперсного золота полягає в сумісності адоптованих до золота клітин з ультрадисперсними частинками сполук феруму, який відрізняється високою геохімічною спорідненістю стосовно золота [5]. Використання комплексного флокулянта дасть змогу залучити до технологічних схем збагачення золота процеси магнітної сепарації, селективної магнітної флокуляції та деякі інші.

Відомо, що одним з представників нанорозмірних ферумокисневмісних мінералів, що утворюється внаслідок проходження окисно-відновних реакцій у клітинах мікроорганізмів, є дволінійний феригідрит. За сприятливих умов феригідрит може перетворюватися на інші мінеральні фази, а саме, гетит, магнетит,  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$  шаруваті подвійні гідроксиди (*Green Rust*) тощо [6]. В умовах навколишнього середовища феригідрит, як і інші ферумокисневмісні мінеральні фази, утворюється на поверхні заліза та сталей у ході корозійного процесу, зокрема в системах проникних реактивних бар'єрів [7]. Для вивчення процесу формування нанорозмірних частинок феригідриту хімічним (корозійним) шляхом модельною системою було вибрано систему залізного (сталевого) електрода за умов контакту його поверхні з дисперсійним середовищем, яке містить аквагідроксоформи феруму (III), та киснем повітря або з іншим окисником [8].

*Мета представленої роботи* полягала в дослідженні процесів біогенного формування та перетворення ферумокисневмісних мінеральних фаз у клітинах мікрободоростей, їх фазо-

вого складу та структури; порівняння властивостей фаз біогенного походження з подібними фазами, отриманими при проходженні хімічного (корозійного) процесу, а також у розгляді механізму взаємодії частинок феригідриту та біокомпозитів на їх основі з частинками золота.

**Об'єкти та методи дослідження.** Біокомпозити, які містять клітини мікроводоростей та ультрадисперсні частинки сполук феруму, отримували шляхом відновної сорбції клітинами іонів феруму (III) з водних розчинів. Формування наночастинок металу зумовлене утворенням екзометаболітів, головним чином, полісахаридів, які містять альдегідні та спиртові групи, і характеризуються наявністю сильних відновних властивостей. Центрами нуклеації таких структур можуть слугувати амінокислотні ділянки (групи) поліпептидів, які несуть негативний заряд та утримують катіони або кластери за рахунок електростатичних сил. В експериментах було використано мікроводорості *Chlorella vulg. Larg 3*, які зрощені на середовищі Тамія [9], з колекції Інституту біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України. Час контакту клітин з електролітом тривав 30 хв.

Для введення в клітини феруму використовували електроліт на основі хлориду феруму (III). Загальну кількість феруму, акумульованого клітинами, визначали методом титрування. Формування частинок феригідриту хімічного (корозійного) походження проводили в лабораторних умовах на поверхні сталевого електрода (Ст 3), який контактував з водним дисперсійним середовищем і киснем повітря [10]. Як дисперсійне середовище було використано водні розчини сульфату феруму (III) з концентрацією  $C_{\text{Fe(III)}} = 100 \text{ мг/дм}^3$ ; значення рН 3,5; окиснення системи — помірне. Частину дослідів проводили за умов контакту сталі з дистильованою водою (рН 6,5) за умов вільного надходження окисника в зону реакції.

Золі золота з розміром частинок 40–80 нм синтезували за методикою, описаною в публікації [11]. Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків ферумокисневмісних сполук проводили на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з двома щілинами Солера та фільтруванням  $\text{Co}_{K\alpha}$ -випромінювання нікелевим фільтром; швидкість зйомки 1 град/хв, граничний кут Вульфа-Брега —  $80^\circ$ . Ідентифікацію фазового складу ферумокисневмісних сполук та нанобіокомпозитів проводили згідно з даними картотеки *ASTM (Powder Diffraction File/International Centre for Diffraction Data/Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1977)*. Інтенсивність взаємодії отриманих частинок феригідриту та біокомпозитів з частинками золота оцінювали методом нефелометрії на фотоелектрокалориметрі ФЕК-56 М за стандартною методикою [12].

**Результати та їх обговорення.** Фазовий склад і дисперсність ферумокисневмісних фаз, утворених в процесі відновної сорбції в клітинних структурах мікроводорості, можна простежити за даними рентгеноструктурного аналізу, результати якого представлені на рис. 1.

Дослідження процесу формування нанорозмірних ферумокисневмісних мінеральних фаз в клітинах мікроводоростей проводили залежно від часу їх контакту з дисперсійним середовищем та концентрації в ньому хлориду феруму (III). Рентгенограми вихідних клітин мікроводоростей та клітин, які контактували з водними розчинами  $\text{FeCl}_3$  при концентраціях, моль/дм<sup>3</sup>:  $C_{\text{Fe(III)}} = 10^{-3}$ ,  $C_{\text{Fe(III)}} = 10^{-2}$ ,  $C_{\text{Fe(III)}} = 10^{-1}$  впродовж 30 хв. Згідно з даними РФА (див. а на рис. 1), вихідні клітини містять у своїй структурі частинки хлориду феруму (III), рефлекс якого відбиваються на 0,55 нм; 0,436; 0,385; 0,303; 0,286; 0,224; 0,203; 0,199; 0,190; 0,165 й 0,160 нм. При контакті клітинної маси з  $10^{-3}$  моль розчинном хлориду феруму (III) у ній починається процес формування слабо окристалізованих ферумокисневмісних мінеральних фаз: феригідриту  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$  та продуктів його перетворення — лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ , гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$  і магнетиту  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ . У той час як

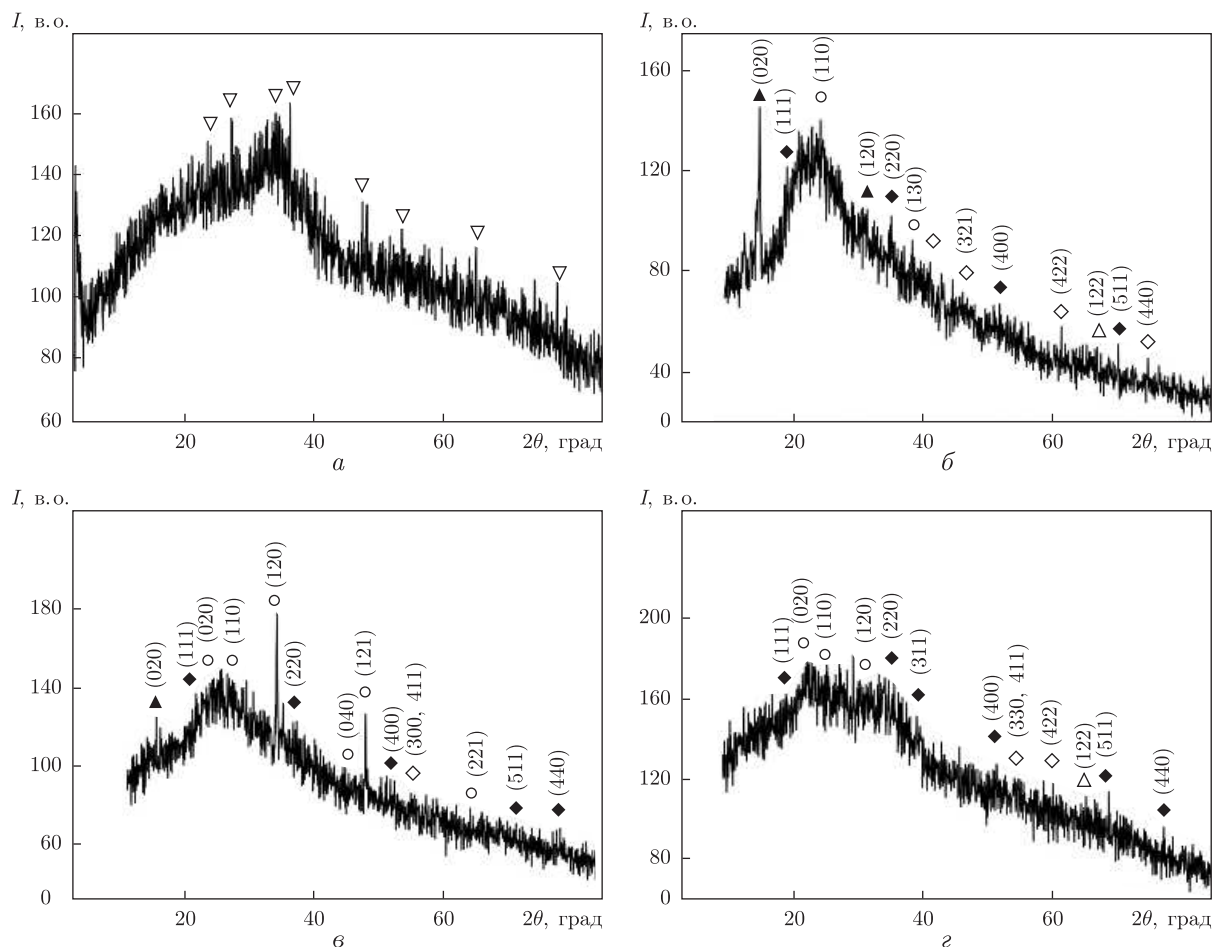


Рис. 1. Ферумокисигенвмісні мінеральні фази, що утворені в структурі клітинної маси при її контакті з водними розчинами хлориду феруму (III): *a* – вихідні клітини мікрободоростей; *б* –  $C_{\text{Fe(III)}} = 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>; *в* –  $C_{\text{Fe(III)}} = 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>; *г* –  $C_{\text{Fe(III)}} = 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Умовні позначення мінеральних фаз:  $\nabla$  – хлорид феруму (III)  $\text{FeCl}_3$ ;  $\circ$  – гетит  $\alpha\text{-FeOOH}$ ;  $\blacktriangle$  – лепідокрокит  $\gamma\text{-FeOOH}$ ;  $\blacklozenge$  – магнетит  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ;  $\triangle$  – феригідрит  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ ;  $\diamond$  – гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

фаза лепідокрокиту відбивається лише на малих кутах (площини (020) й (120)), рефлексії гетиту та феригідриту представлені в повному обсязі. Розмір кристалітів лепідокрокиту (площина (020)), розрахований за рівнянням Шерера, становить  $\sim 38,8$  нм, гетиту (площина (110)) – 137,6 нм, феригідриту (площина (311)) – близько 170 нм. Магнетит, який утворюється у клітинах мікрободоростей в ході подальших фазових перетворень, дає дифракційні відбиття від площин (111), (220), (311), (400), (511), (440). Розмір його кристалітів, згідно з проведеними розрахунками, не перебільшує 130 нм. Збільшення вихідного вмісту феруму (III) до  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> призводить до зміни фазового складу ферумокисигенвмісних частинок: у структурі клітинної маси головною фазою стає продукт перетворення феригідриту – гетит  $\alpha\text{-FeOOH}$ , максимальні піки якого відбиваються від площин (120) й (121), другою, за значенням, фазою – магнетит  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ . Розмір кристалітів гетиту зменшується до 27,8 нм, а магнетиту та феригідриту – практично не змінюється.

Важливо зазначити, що процес відновлення феруму (III) з утворенням ферумокисигенвмісних сполук, за однаковою тривалістю відновлення, залежить від концентрації електро-

літу, що, імовірно, пов'язано з досягненням необхідної для цього концентрації іонів поблизу активного центра (табл. 1). При малих концентраціях у клітинах нагромаджується переважно хлорид феруму (III). При збільшенні вихідної концентрації феруму в складі біокомпозита з'являється фаза феригідриту, а також стійкіші та більш окристалізовані фази лепідокрокіту та гетиту. Подальше збільшення в розчині вихідного вмісту феруму (III) призводить до зникнення із складу біокомпозита фази лепідокрокіту, на зміну якої приходить фаза магнетиту. Саме наявність фази  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  надає осаду біокомпозитів магнітні властивості, що встановлені нами в попередньому дослідженні [3]. Такому мінеральному складу біокомпозита відповідають мінімальні розміри кристалітів гетиту — 27,8 нм при сталих значеннях розмірів кристалітів магнетиту і феригідриту.

Для вивчення процесу формування та фазових перетворень ферумокисигенвмісних мінеральних фаз хімічним шляхом модельною системою було вибрано метод їх отримання на межі розділу поверхня сталі–водне дисперсійне середовище–кисень повітря. Процес реалізувався при обертанні сталевого електрода за умов змінного контакту його поверхні з водним розчином, який містив аквагідроксоформи феруму (III), та повітрям, що створювало в системі окисні умови. Результати дослідження ілюструє рис. 2.

Процес формування зародкових ферумокисигенвмісних мінеральних фаз у системах на основі залізвуглецевих сплавів зумовлений проходженням просторово розділеної окисно-відновної реакції анодного розчинення залізної складової сталі з надходженням у дисперсійне середовище катіонів феруму (II) та відновлення кисню на її катодних ділянках, яке, залежно від значення рН, супроводжується потраплянням в дисперсійне середовище гідроксилу або зв'язуванням в ньому протонів [13]. За умов відкритої системи, зона реакції насичується кисневмісними сполуками вуглецю та киснем повітря, який сприяє окисненню та гідролізу феруму з утворенням реакційно здатних аквагідроксоформ  $\text{Fe(II)}$  й  $\text{Fe(III)}$ . Забезпечення змінного контакту поверхні сталі з киснем та дисперсійним середовищем підтримує безперервність окисно-відновного процесу та призводить до постійного надходження  $\text{Fe(II)}$  в зону реакції, якій каталізує формування ферумокисигенвмісних сполук та їх фазових перетворень.

Колоїдно-хімічний механізм зародження феригідриту в системах на основі заліза та сталей залежить від хімічного складу дисперсійного середовища, з яким контактує поверхня металу, та окисних умов. Зокрема, при наявності у дисперсійному середовищі неорганічних солей феруму (III), у перші хвилини його контакту з поверхнею сталі в зоні реакції проходить гідроліз  $\text{Fe(III)}$  та осадження фази гідроксиду за реакцією:



За таких умов утворення феригідриту може проходити шляхом упорядкування структури аморфного осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  з видаленням води (згідно з реакцією поліконденсації), тобто

Таблиця 1. Вилучення частинок золота з водних золів клітинною масою різного фазового складу та масового вмісту ферумокисигенвмісних сполук

Вміст феруму в клітинах, % (мас.)	Ферумокисигенвмісні мінеральні фази, що утворені в клітинній масі
0,0051 (вихідні клітини)	<b><math>\text{FeCl}_3</math></b>
0,21	$\gamma\text{-FeOOH}$ , $\alpha\text{-FeOOH}$ , $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$
0,47	$\alpha\text{-FeOOH}$ , $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ , <b><math>\text{FeFe}_2\text{O}_4</math></b>
0,75	$\alpha\text{-FeOOH}$ , $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ , $\text{FeFe}_2\text{O}_4$

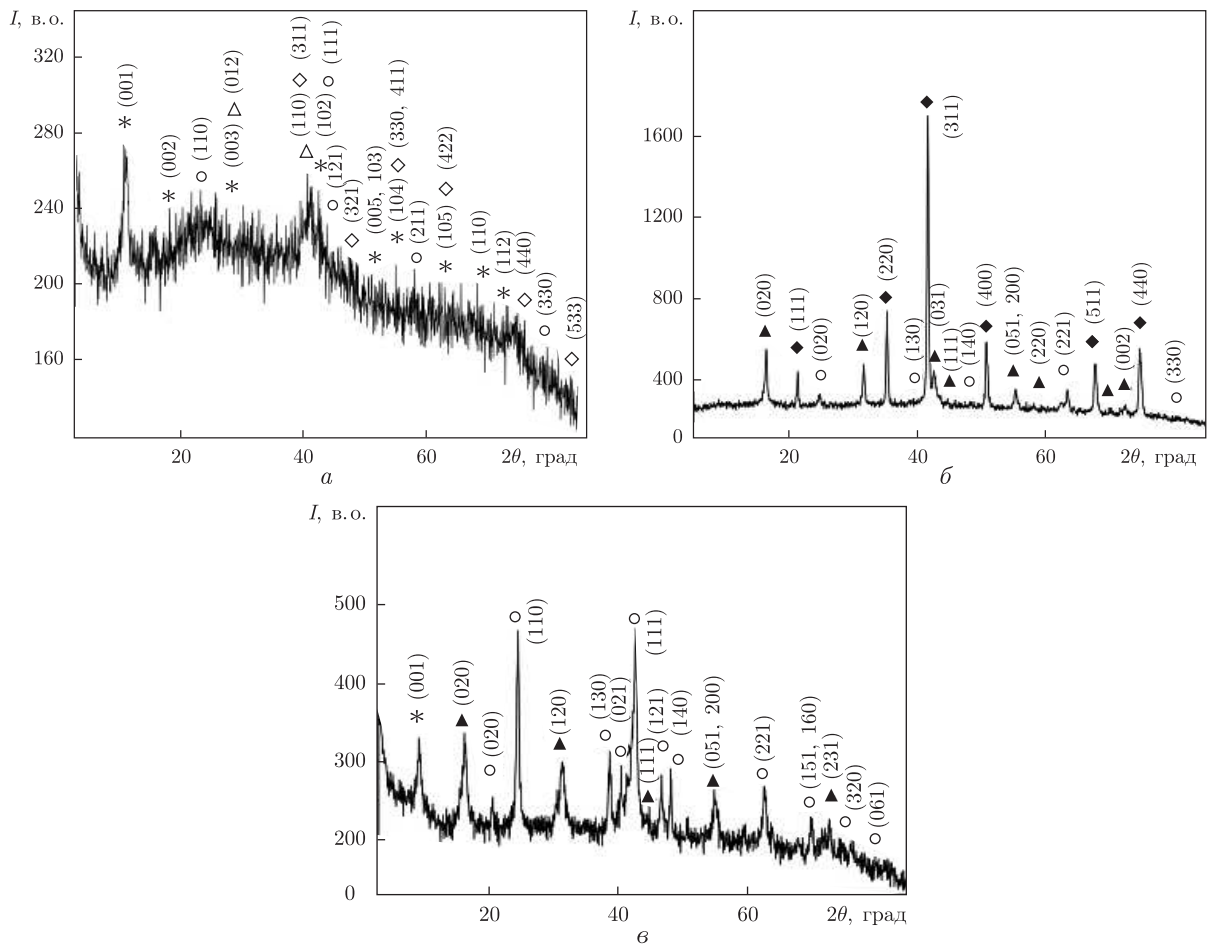


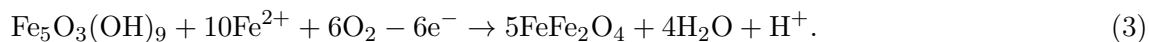
Рис. 2. Ферумокисневмісні мінеральні фази, що утворені на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами сульфату феруму (III): *a* – суміш зародкових фаз Green Rust, феригідриту та гетиту; *b* – фази магнетиту та лепідокрокіту з домішкою гетиту, що утворені за умов помірного окиснення системи; *c* – фази гетиту та лепідокрокіту, що утворені за умов інтенсивного окиснення системи.  
 Умовні позначення мінеральних фаз: \* – гідроксисульфатний Green Rust; ○ – гетит  $\alpha$ -FeOOH; ▲ – лепідокрокіт  $\gamma$ -FeOOH; ◆ – магнетит  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ; △ – феригідрит  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ ; ◇ – гематит  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

має місце двостадійний процес: осадження гідроксиду феруму (III) за реакцією (1) та його подальше перетворення на феригідрит за реакцією:



За умов навколишнього середовища феригідрит нестійкий і швидко перетворюється на стійкіші мінеральні фази, які належать до структурного  $\alpha$ -ряду: гетит  $\alpha$ -FeOOH, гематит  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , або на фази структурного  $\gamma$ -ряду: Fe(II)–Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди (*Green Rust*), лепідокрокіт  $\gamma$ -FeOOH, магнетит  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ . Так, при постійному надходженні в зону реакції катіонів феруму (II) фазовий склад продуктів перетворення феригідриту залежить від інтенсивності окиснення системи. За даними РФА, мінеральні фази, які реєструються на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами сульфату або хлориду феруму (III), є суміш феригідриту, гетиту, гематиту і гідроксисульфатного або гідроксикарбонатного *Green Rust* (див. *a* на рис. 2). Помірне окиснення такої системи впродовж

2–5 год веде до утворення фази магнетиту: на рентгенограмі (див. б) зареєстровані відбиття від площин (111), (220), (311), (400), (511), (440). Інтенсивне окиснення системи, в свою чергу, сприяє формуванню суміші оксигідроксидів феруму — гетиту  $\alpha$ -FeOOH і лепідокрокіту  $\gamma$ -FeOOH (див. в), які впродовж 24 год частково перетворюються на магнетит  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ . На нашу думку, фазове перетворення феригідриту на магнетит у присутності окисника проходить шляхом його взаємодії з катіонами Fe(II) за реакцією:



Пряме перетворення фази феригідриту на гетит  $\alpha$ -FeOOH за реакцією (4) вірогідне при контакті поверхні сталі з дисперсійним середовищем при вихідному значенні  $\text{pH} < 4,0$  або  $\text{pH} > 9,5$ :



У водному дисперсійному середовищі механізм перетворення феригідриту на гетит  $\alpha$ -FeOOH і лепідокрокіт  $\gamma$ -FeOOH у присутності “слідових” концентрацій Fe(II) проходить шляхом розчинення/переосадження (реконструктивного перетворення) [14], за якого слабо окристалізовані частинки феригідриту розчиняються, а далі в розчині відбувається вторинне осадження добре впорядкованих структур оксигідроксидів феруму. Перетворення феригідриту на  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, навпаки, проходить твердофазним шляхом (дегідратацією) за рахунок руйнування шарів OH та видалення H<sub>2</sub>O<sub>ад</sub> зі слабо окристалізованих наночастинок феригідриту [15]. Розглядаючи механізм формування фаз гетиту  $\alpha$ -FeOOH, лепідокрокіту  $\gamma$ -FeOOH та гематиту  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при перетворенні феригідриту, отриманого на поверхні заліза та сталей, простежується чітка аналогія з процесами, які проходять в водному дисперсійному середовищі при відновній сорбції клітинами. Передумовами для цього є: 1) властивість системи завдяки катодним процесам самовільно змінювати значення pH приповерхневого шару в широкому діапазоні вихідних значень до нейтральних (pH ~ 7–9); 2) примусове окиснення системи, яке призводить до нагромадження в зоні реакції катіонів Fe(III), їх гідролізу та хімічної взаємодії з гідроксидом з утворенням фази феригідриту; 3) постійне надходження в зону реакції продуктів анодного розчинення заліза — катіонів Fe(II), які при незначній зміні pH приелектродного простору можуть перебувати як у формі гідратованих катіонів Fe<sup>2+</sup> або гідроксокомплексів FeOH<sup>+</sup>, так і утворювати окрему фазу Fe(OH)<sub>2</sub>.

Ще один важливий чинник було встановлено в ході дослідження, він полягає в тривалості процесу формування ферумоксигенвмісних фаз. Так, у біохімічному процесі, зумовленому дією клітин, перетворення первинних ферумоксигенвмісних фаз у кінцеві стійкі форми магнетиту, гетиту та лепідокрокіту досягається практично за 30 хв. Навпаки, для реалізації процесу фазового перетворення шляхом хімічного окиснення необхідно не менше 3–5 год. У попередніх роботах [3] було показано, що сполуки феруму утворюються в окремих компартментах клітин мікроводорості, що визначає їх розмір у десятки нанометрів. На рис. 3 наведено електронно-мікроскопічні зображення ферумоксигенвмісних частинок, які були отримані внаслідок відновлення дисперсної фази в клітинних структурах із розчину FeCl<sub>3</sub> та отриманих на поверхні сталевого електрода, який контактував з розчином FeSO<sub>4</sub>.

У попередніх роботах [1–4] було показано, що біокомпозити, які містять клітини мікроорганізмів і колоїдні частинки металів, можуть бути використаними як реагенти-флокулянти в процесах флоатації при збагаченні металів, зокрема золота. В даному дослідженні було показано інтенсивність взаємодії з золями золота клітин *Chlorella vulg.*, біокомпозитів на



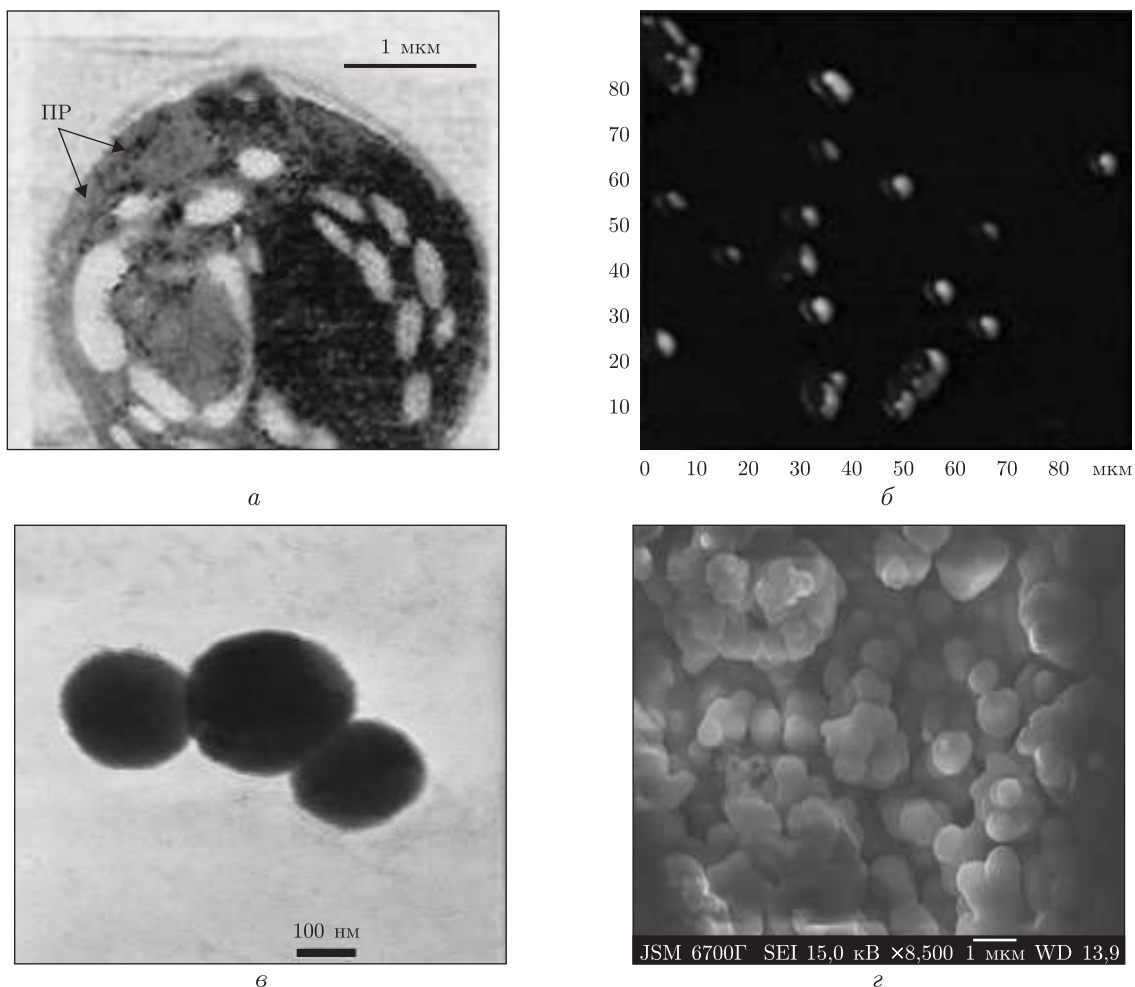


Рис. 3. Електронні мікрофотографії: *a* — клітини *Chlorella vulg.* з частинками оксидів феруму, відновленими з розчину хлориду феруму (ІІІ); *б* — магнітне зображення цих клітин; *в* — частинки феригідриту, отриманого на поверхні сталі при її контакті з водним розчином сульфату феруму (ІІІ); *г* — частинки магнетиту, як продукту фазового перетворення феригідриту

основі клітин *Chlorella vulg.* та частинок феригідриту хімічного походження, отриманих при їх змішуванні з біомасою (рис. 4). В результаті проведеного дослідження було встановлено, що максимальною активністю в адгезуванні та флокуляції наночастинок золота характеризуються клітини *Chlorella vulg.* з частинками феригідриту, відновленими в їх структурних елементах (87%). Ті самі клітини в суміші з частинками феригідриту, що отримані хімічним (корозійним) методом, вилучають із золю 75 % золота. Частинки феригідриту та біокомпозитів, які утворені як біогенним, так і хімічним шляхом, мають негативні значення  $\zeta$ -потенціалу. В цьому випадку має місце гетерокоагуляція між частинками золота і феригідриту, що спричиняє зниження вмісту золота в дисперсії на 68%. Клітини *Chlorella vulg.* також взаємодіють з частинками золота, але ступінь вилучення золота (46 %) — найменший.

Таким чином, отримані результати вказують на те, що біокомпозити, які містять клітини *Chlorella vulg.* й отримані методом відновної сорбції, та ультрадисперсні фази магнетиту, гетиту та лепідокрокіту характеризуються підвищеною активністю у взаємодії з частинка-



Рис. 4. Результати дослідження взаємодії біокомполітів на основі ферумокисневмісних сполук біогенного та хімічного походження з частинками золота

ми золота за рахунок гетерокоагуляції. В подальших технологічних дослідженнях передбачається використовувати магнітне поле для активації цієї взаємодії з метою підвищення ефективності збагачення золота в процесах флотації та седиментації. Дані про спільність процесів перетворення ферумокисневмісних сполук у природних системах, які здійснюються мікроорганізмами, а також у хімічному корозійному процесі є корисними при розробці теорії біогенного формування родовищ ряду металів, зокрема золота, вміст якого корелює з ферумокисневмісними мінеральними фазами.

1. Овчаренко Ф. Д., Ульберг З. Р., Перцов Н. В. и др. Механизмы биогенного концентрирования металлов в шельфовых зонах дефицита наносов // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1989. – № 1. – С. 19–22.
2. Перцов Н. В., Ульберг З. Р., Коган Б. С., Гарбара С. В. Механизмы биогенного концентрирования металлов в шельфовых зонах дефицита наносов // Геохимия. – 1990. – № 1. – С. 112–116.
3. Волобаев И. И., Марочко Л. Г., Ульберг З. Р. Высокоселективные биофлокулянты для извлечения ультрадисперсных частиц золота // Коллоид. журн. – 2012. – 74, № 4. – С. 454–459.
4. Лавриненко Е. Н., Волобаев И. И., Волобаев И. В., Ульберг З. Р. Коллоидно-химический механизм образования золото-магнетитовых композитов и роль наноразмерных железокислородных минералов в процессе обогащения золотосодержащих руд: Материалы Междунар. совещ. “Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения 2012)”, Петрозаводск, 10–14 сент. 2012 г. – Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2012. – С. 92–96.
5. Кармазин В. В. Повышение извлечения мелкого и тонкого золота – основа развития золотодобычи в России в ближайшем будущем // Золотодоб. пром-сть. – 2009. – № 6(36). – С. 29–33.
6. Kukkadapu R. K., Zachara J. M., Fredrickson J. K., Kennedy D. W. Biotransformation of two-line silica-ferrihydrite by a dissimilatory Fe(III)-reducing bacterium: Formation of carbonate green rust in the presence of phosphate // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2004. – 68, No 13. – P. 2799–2814.
7. Furukawa Y., Kim J.-W., Watkins J., Wilkin R. T. Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero-valent iron // Environ. Sci. and Technol. – 2002. – 36. – P. 5469–5475.
8. Лавриненко Е. Н. Роль катионов железа дисперсионной среды при образовании железокислородных структур в системах на основе железа и углерода // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – 6, вып. 2. – С. 529–550.
9. Гузев В. С., Жарикова Г. Г., Звягинцев Д. Г. Изучение поверхности микробных клеток методом микроэлектрофореза // Микробиология. – 1972. – 41. – С. 723–727.
10. Лавриненко О. М. Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтакту залізо-вуглець (кокс) у водному середовищі: Автореф. дис. ... канд хім. наук / НАН України. Ін-т біологід. хімії ім. Ф. Д. Овчаренка. – Київ, 2011. – 20 с.
11. Лавров И. С. Практикум по коллоидной химии. – Москва: Высш. шк., 1983. – 215 с.

12. *Получить альго-бактериальные ассоциации микроорганизмов, агрегирующие благородные и сопутствующие металлы из дисперсных систем: (Промежут. отчет. 01.84.0 081 497).* – Киев: Ин-т ботаники им. Н. Г. Холодного, 1987. – С. 38–42.
13. *Зозуля В. В., Лавриненко Е. Н., Прокопенко В. А., Перцов Н. В.* О механизме процессов в гальванопаре железо – углерод (кокс) в аэрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов // Укр. хім. журн. – 2000. – **66**, № 7. – С. 48–50.
14. *Yee N., Shaw S., Benning L. G., Nguyen T. H.* The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway // Amer. Miner. – 2006. – **91**. – P. 92–96.
15. *Cudenec Ya., Lecerf A.* The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited // J. Solid. State Chem. – 2006. – **79**. – P. 716–722.

*Институт біологічної хімії  
ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 02.11.2012*

**Е. Н. Лавриненко, И. И. Волобаев, В. А. Прокопенко**

**Образование ферригидрита биогенного и химического происхождения и взаимодействие биокмполитов на его основе с частицами золота**

*Проведено дослідження процесу формування біокмполитов на основі кліток мікробіодорослі *Chlorella vulg.* і залізоокислородних мінеральних фаз, утворених в їх структурі за рахунок відновительної сорбції заліза з водних розчинів  $\text{FeCl}_3$ . Встановлено залежність складу мінеральних фаз в структурі біокмполита від вихідної концентрації електроліта, з яким контактують клітки *Chlorella vulg.* Для визначення впливу природи залізоокислородних мінеральних фаз на ефективність отриманих біокмполитів в якості моделі системи вибран процес хімічної корозії на поверхні сталі. Показано, що найбільш інтенсивно вилучення золота (87%) з дисперсій проходить при їх взаємодії з біокмполитом на основі кліток мікробіодорослі *Chlorella vulg.* з відновленими в їх структурних елементах частинами ферригидрита.*

**O. M. Lavrynenko, I. I. Volobaev, V. A. Prokopenko**

**The formation of ferrihydrite of the biogenic and chemical origins and the interaction of biocomposites on its basis with gold particles**

*The process of formation of biocomposites based on *Chlorella vulg.* microalgae cells and the iron oxygen mineral phases formed in their structure due to the ferric reductive sorption from the  $\text{FeCl}_3$  water solutions is studied. A dependence of the mineral phase compositions in the biocomposite structure on the initial concentration of the electrolyte contacting with *Chlorella vulg.* cells is found. The chemical corrosion process on the steel surface is chosen as a model system in order to determine the influence of the nature of the iron oxygen mineral phases on the efficiency of the obtained biocomposites. It is shown that the process of aurum extraction (87%) from the dispersions runs the most intensively, when they interact with biocomposites based on *Chlorella vulg.* microalgae cells, and the ferrihydrite particles are reduced in their structural elements.*

М. О. Огар, Ю. Б. Стецишин, А. М. Коструба, Н. Г. Марінцова,  
Л. Р. Журахівська, С. В. Федорова, О. В. Штапенко, В. П. Новіков

## Формування та властивості декстрановмісного покриття для контрольованої адсорбції альбуміну та вирощування клітин

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

*На поверхні скляної пластинки було сформовано прищеплений наночар 3-амінопропіл(триетокси)силану, що містить у своїй структурі первинні аміногрупи. За участю цих аміногруп до поверхні модифікованого скла прищеплено діальдегіддекстран, який отримували частковим окисненням декстрану перйодатною кислотою. Процес проходження модифікації поверхні контролювали методами еліпсометрії, атомно-силової мікроскопії та визначення контактних кутів змочування поверхні водою. На поверхнях досліджено адсорбцію бичачого сироваткового альбуміну та інтенсивність проліферативного росту культури фібробластів лінії NIH3/T3.*

Більшість біологічних реакцій проходять на поверхні або межі розділу фаз. Тому властивості поверхонь і поверхневі процеси відіграють важливу роль у проходженні біологічних реакцій. Типові біологічні реакції, що відбуваються на поверхнях — це взаємодія клітини з синтетичними матеріалами, адсорбція білків, ріст та розвиток біологічної тканини на поверхні синтетичних матеріалів тощо [1]. Створення стійких білкових наночарів на поверхні неорганічних матеріалів є необхідним і значущим етапом при розробці біоімплантатів та біосенсорних систем [2]. На сьогодні вирощування біологічних тканин, які можна використовувати в хірургії як імплантатні матеріали, вже широко застосовуються на практиці. Відзначимо два основні підходи — це використання плоских твердих поверхонь (plate solid surface) або губчастих формувань (scaffold) — найчастіше гідрогелів з порами великого розміру [1–3].

Культивування культур клітин на синтетичних поверхнях дозволяє забезпечити оптимальні, що найбільш наближені до *in vivo*, умови та визначає всі подальші процеси їх диференціації, проліферації та формування міжклітинного матриксу. Хімічний та фазовий склад поверхонь, їх топографія, конформація прищеплених макромолекул на поверхні — головні фактори, які регулюють ріст клітин на поверхні та їх функції [4].

У попередніх роботах [5, 6] було показано, що перспективними з точки зору біоінженерії є модифіковані полісахаридами поверхні. Тому нами було запропоновано новий підхід формування на поверхні промислового скла декстрановмісного покриття для контрольованої адсорбції білка альбуміну та вирощування клітинних ліній.

**Експериментальна частина.** *Модифікація поверхні скляної пластинки.* Для модифікації поверхні скла 3-амінопропіл(триетокси)силаном (“Merck Chemical Co.”) скляні пластинки занурювали у 0,2%-й розчин 3-амінопропіл(триетокси)силану в метанолі на 24 год. Після цього молекули силану, що неприщеплені ковалентно, екстрагувалися метанолом

в апараті Сокслета [7, 8]. На подальшому етапі аміновані скляні пластинки на 6 год занурювали у 2%-й за масою розчин діальдегіддекстрану, який було отримано частковим окисненням декстрану періодатною кислотою у воді. Окиснення декстрану проводили впродовж 2 год. Молекули декстрану, які не прищепились ковалентно, змивали водою в апараті Сокслета.

*Вимірювання контактного кута змочування.* Кут змочування досліджуваної поверхні дистильованою водою вимірювали таким чином. На поверхню пластинки за допомогою мікрошприца наносили краплі рідини. Для даного типу поверхні проводилось не менше 12 паралельних вимірювань. Кювету з пластинкою витримували у термостаті при заданій температурі впродовж 10 хв, після чого заміряли розміри крапель.

*Дослідження поверхні методом атомно-силової мікроскопії (АСМ).* Топографію модифікованої та немодифікованої поверхонь скла вивчали безконтактним АСМ методом з використанням приладу “CP Park Scientific Instruments” (щуп  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) за звичайних умов у пульсаційно-силовому режимі.

*Дослідження поверхні методом еліпсометрії.* Товщину та оптичні параметри адсорбованих полімерних наночарів вимірювали методом еліпсометрії *ex situ*. Еліпсометричні вимірювання проводили для кожного зразка поверхні до і після прищеплення полімерних шарів із застосуванням нуля-еліпсометра ЛЕФ-3М (Інститут фізики напівпровідників, Новосибірськ, Росія). Прилад забезпечує визначення еліпсометричних параметрів  $\Psi$  і  $\Delta$  з точністю  $0,01^\circ$ , що дозволяє визначати товщину і показник заломлення прозорої поверхневої плівки з похибками  $\pm 0,1$  нм й  $\pm 0,01$  відповідно.

*Адсорбція альбуміну на модифіковані поверхні.* Для проведення адсорбції у роботі використано цитратно-фосфатний (буферний) розчин альбуміну зі значенням рН 7,4 та концентрацією альбуміну у розчині 0,2 мг/мл. Ізоелектрична точка (рІ) сироваткових альбумінів лежить у межах значень рН 4,3–4,8.

*Дослідження проліферативного росту культури клітин фібробластів лінії NIH3/T3 на поверхнях.* Для визначення впливу поверхні на ріст і виживання клітини досліджуваної лінії засівали в кількості 200000 клітин на чашку Петрі, на дні якої була попередньо поміщена пластинка. Зразки інкубували в повноцінному середовищі впродовж 24–72 год. Кількість паралельних зразків для одного заміру не менше 3. Після завершення періоду інкубації клітини на поверхні зразка зафарбовували розчином трипанового синього (кінцева концентрація барвника 0,4%). Кількість живих (незафарбованих) і мертвих (зафарбованих) клітин підраховували в гемоцитометрі за допомогою світлового мікроскопа.

**Обговорення результатів.** Для створення на поверхні декстрановмісного покриття скляні пластинки спочатку обробляли 3-амінопропіл(триетокси)силаном, у результаті чого на них іммобілізувались первинні аміногрупи. За участю цих аміногруп до поверхні модифікованого скла прищеплювали діальдегіддекстран, який отримували частковим окисненням декстрану періодатною кислотою (рис. 1) [6, 9].

Контроль за процесом модифікації поверхні здійснювався за допомогою вимірювання контактного кута змочування поверхні водою, АСМ та еліпсометрії. Формування прищепленого покриття 3-амінопропіл(триетокси)силану на поверхні скла призводить до значної зміни властивостей поверхні. Контактний кут змочування дистильованою водою немодифікованої поверхні скла становив  $(21 \pm 3)^\circ$ , а після прищеплення 3-амінопропіл(триетокси)силану —  $(51,3 \pm 3)^\circ$ .

У той самий час прищеплення діальдегіддекстрану знову зумовлює значну гідрофілізацію поверхні (контактний кут змочування водою  $39,3^\circ$ ).

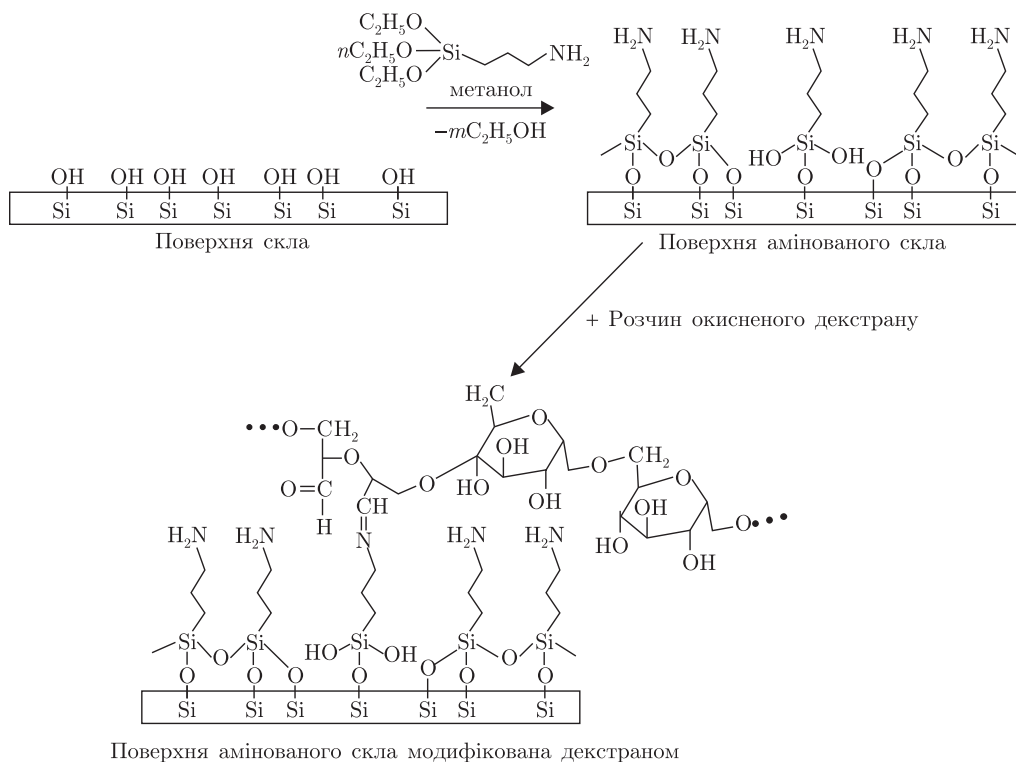


Рис. 1. Модифікації поверхні скла прищепленням наносаром декстрану

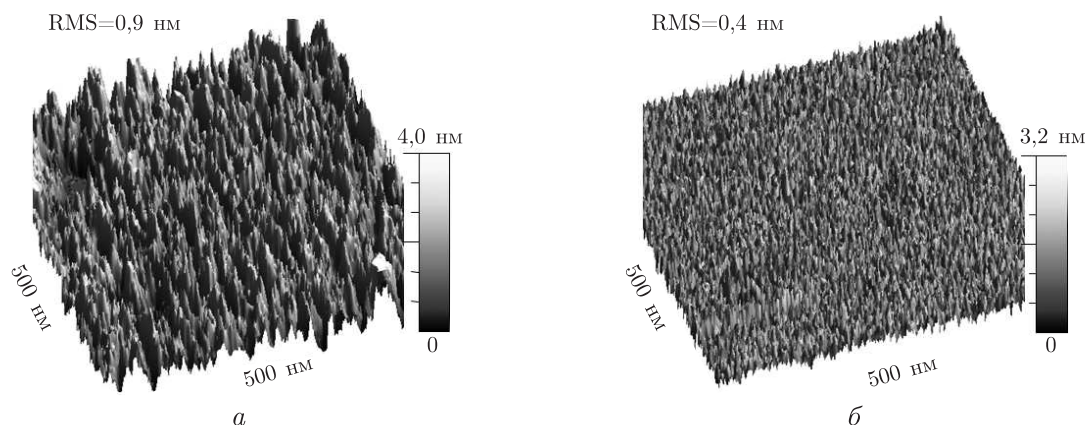


Рис. 2. Топографії поверхонь, отриманих методом атомно-силової мікроскопії: амінованого скла (а) та амінованого скла, модифікованого прищепленням наносаром діальдегіддекстрану (б)

Згідно з даними еліпсометрії, змінюється структура поверхні, а усереднена товщина прищепленого наносару 3-амінопропіл(триетокси)силану становить 0,5 нм. Товщина прищепленого наносару діальдегіддекстрану 0,5–5 нм і залежить від умов проведення реакції. Змінюючи час прищеплення діальдегіддекстрану можна досягти різного ступеня модифікації поверхні.

На рис. 2 наведено АСМ мікрофотографії поверхонь амінованого скла та амінованого скла з прищепленням наносаром декстрану. Слід відзначити, що поверхня амінованого скла та поверхня амінованого скла з прищепленням наносаром діальдегід декстрану значно від-

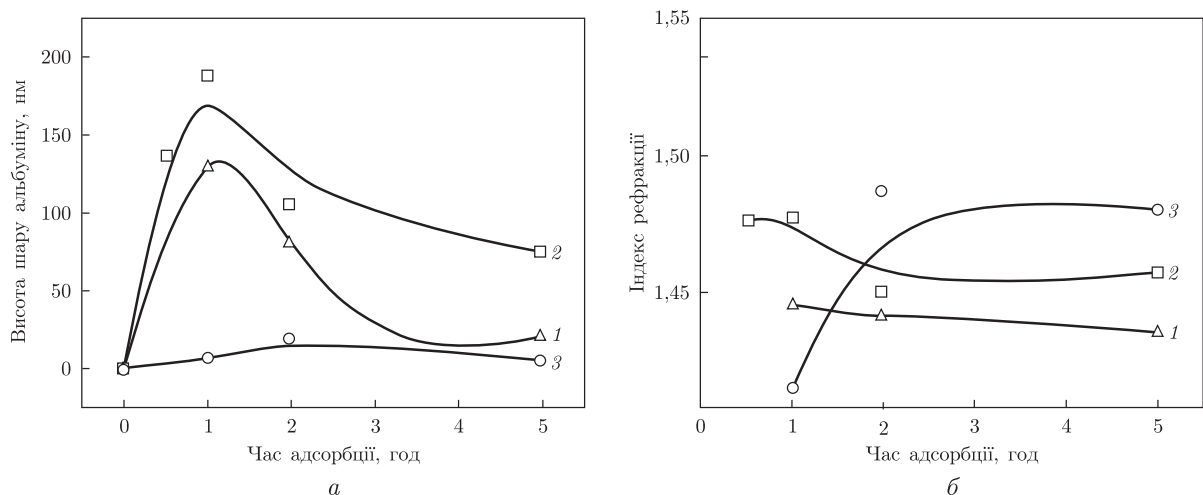


Рис. 3. Залежність висоти нанопару альбуміну (а) та індексу рефракції отриманої плівки (б) від часу адсорбції альбуміну:  
 1 — поверхня скла; 2 — поверхня скла, що модифікована 3-амінопропіл(триетокси)силаном; 3 — поверхня скла, що модифікована 3-амінопропіл(триетокси)силаном та декстраном

різняються за своєю структурою, зокрема RMS (середньоквадратична шорсткість) поверхні амінованого скла становить 0,9 нм, а RMS поверхні амінованого скла з прищепленим нанопаром діальдегід декстрану — 0,4 нм. Крім того, істотно помінявся рельєф у площині поверхні (відстань між сусідніми піками).

Перспективність застосування отриманих поверхонь у біоінженерії було оцінено дослідженням адсорбції бичачого сироваткового альбуміну (БСА) та проліферації фібробластів лінії NIH3/T3 на модифіковані поверхні.

БСА є найбільш цікавим білком для створення біосумісних поверхонь та біосенсорних систем [10–12]. Дослідженню закономірностей його адсорбції на поверхні різного типу присвячено ряд публікацій [10–13]. Однак слід відзначити, що в цих публікаціях незначну увагу приділено вивченню структури утвореного нанопару альбуміну. Крім того, не достатньо висвітлено питання адсорбції альбуміну на поверхні, які модифіковані полісахаридом декстраном, хоча є публікації, в яких показано здатність утворювати стійкі комплекси між макромолекулами декстрану та альбуміну в розчині [14]. Тому особливо перспективною, на наш погляд, є адсорбція альбуміну на поверхні, попередньо модифікованої прищепленим нанопаром декстрану.

На рис. 3 наведено залежності висоти (а) та показника заломлення (б) поверхневого нанопару альбуміну від часу його адсорбції з цитратно-фосфатного буфера (концентрація розчину альбуміну 0,2 мг/л, рН 7,4). Ці дані дозволяють порівняти кінетику процесу адсорбції альбуміну на чистій скляній та модифікованій силаном і полісахаридом поверхнях. З рисунку видно, що після швидкого зростання товщини адсорбованого шару на поверхні скла відбувається часткова десорбція альбуміну. Після п'ятигодинної тривалості процесу встановлюється динамічна рівновага, яка веде до формування на поверхні термодинамічно стійкого нанопару. Максимум адсорбційної здатності спостерігається для тривалості процесу 1 год. Такі самі закономірності зберігаються і для амінованої поверхні, яка характеризується дещо більшою адсорбційною здатністю, про що свідчать відповідні залежності (див. рис. 2).

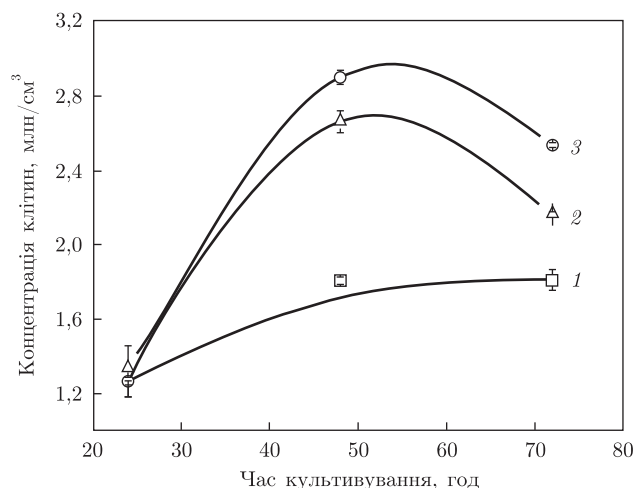


Рис. 4. Залежність інтенсивності проліферативного росту культури клітин фібробластів лінії NIH3/T3 на модифікованих поверхнях від часу культивування:  
 1 — поверхня скла; 2 — поверхня скла, що модифікована 3-амінопропіл(триетокси)силаном; 3 — поверхня скла модифікована 3-амінопропіл(триетокси)силаном та декстраном

Істотно відмінною є кінетика процесу на модифікованій декстрином поверхні. Висота наночару альбуміну після досягнення певної величини ( $\sim 20$  нм) практично не змінюється. Однак в процесі адсорбції спостерігається значне зростання індексу рефракції адсорбованої плівки, що свідчить про утворення ущільненого наночару альбуміну на поверхні, модифікованій декстраном. Така значна відмінність у параметрах адсорбованих наночарів альбуміну на поверхнях різної природи може також свідчити про істотні конформаційні відмінності макромолекул альбуміну на різних поверхнях.

Важливим показником біосумісності поверхні є її здатність стимулювати проліферацію клітин, інтенсивність проліферації. У порівнянні з поверхнею скла (на 48 год) спостерігається значне зростання проліферації клітин на поверхнях, модифікованих 3-амінопропіл(триетокси)силаном та 3-амінопропіл(триетокси)силан/декстраном. Кількість клітин на поверхні цих зразків дещо знижується до 72 год, однак при порівнянні з поверхнею скла залишається вищою практично в два рази.

Таким чином, у результаті проведеної нами роботи було запропоновано простий спосіб формування декстрановмісного покриття на поверхні зразків скла. Методами еліпсометрії, АСМ та вимірювання контактного кута змочування поверхні водою показано високу ефективність запропонованих реакцій модифікації поверхні. Досліджено здатність до адсорбції БСА на скляній та модифікованих силаном і полісахаридом поверхнях. Найбільш стійкі, щільно упаковані наночари альбуміну утворюються на поверхнях, модифікованих декстраном, що може бути пов'язане з утворенням альбумін-декстранових комплексів.

При порівнянні даних проліферативного росту культур на поверхнях скла з різної хімічної природи можна стверджувати, що значне підвищення клітинного росту спостерігається на поверхні скла, модифікованої 3-амінопропіл(триетокси)силан/декстраном.

1. Castner D., Ratner B. Biomedical surface science: Foundations to frontiers // Surface Sci. – 2002. – 500. – P. 28–60.
2. Andrade J. D., Hlady V. Protein adsorption and material biocompatibility: A tutorial review and suggested hypothesis // J. Polym. Sci. – 1986. – 79. – P. 1–63.



3. Walker R., Krishnaswamy S. The contribution of the substrate-membrane interaction to catalysis // J. Biol. Chem. – 1994. – **269**. – P. 27441–27450.
4. Anselme K., Davidson P., Popa A. et al. The interaction of cells and bacteria with surfaces structured at the nanometre scale // Acta Biomater. – 2010. – **6**. – P. 3824–3846.
5. Voronov S., Tokarev V., Samaryk V. et al. Chemische Modifizierung peroxidierter Polymeroberflächen für die Anwendung in der Medizin // Abstract book of Int. Symp. “Technomer”. – 2003. – P. 118.
6. Miksa D., Irish E. R., Chen D. et al. Dextran Functionalized Surfaces via Reductive Amination: Morphology, Wetting, and Adhesion // Biomacromolecules. – 2006. – **7**. – P. 557–564.
7. Kim J., Seidler P., Wan L. S., Fill C. Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates // J. Coll. and Interf. Sci. – 2009. – **329**. – P. 114–119.
8. Лисичкин Г. В., Фадеев А. Ю., Сердан А. А., Нестеренко П. Н., Мингалев П. Г., Фурман Д. Б. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. – Москва: Физматлит, 2003. – 592 с.
9. Кочетков Н., Бочков А., Дмитриев Б. Химия углеводов. – Москва: Химия, 1967. – 672 с.
10. Brynda E., Houska M. Ordered multilayer assemblies: Albumin/heparin for biocompatible coatings and monoclonal antibodies for optical immunosensors / Ed. Y. Lvov, H. Mohwald. – Protein Architecture: Interfacing Molecular Assemblies and Immobilization Technology. – New York: Marcel Dekker, 2000. – P. 251–286.
11. Rabe M., Verdes D., Seeger S. Surface-induced spreading phenomenon of protein clusters // Soft Matter. – 2009. – **5**. – P. 1039–1047.
12. Sapsford K., Ligler F. Real-time analysis of protein adsorption to a variety of thin films // Biosensors and Bioelectronics. – 2004. – **19**. – P. 1045–1055.
13. Ladam G., Schaaf P., Decher G. et al. Protein adsorption onto auto-assembled polyelectrolyte films // Biomolec. Eng. – 2002. – **19**. – P. 273–280.
14. Ponder E., Ponder R. The interaction of dextran with serum albumin, gamma globulin and fibrinogen // J. Gener. Phys. – 1960. – **43**. – P. 753–758.

Національний університет “Львівська політехніка”  
Львівська комерційна академія  
Інститут біології тварин НАН України, Львів

Надійшло до редакції 25.10.2012

**М. А. Огар, Ю. Б. Стецишин, А. М. Коструба, Н. Г. Маринцова,  
Л. Р. Журахивская, С. В. Федорова, О. В. Штапенко, В. П. Новиков**

### **Формирование и свойства декстрансодержащих покрытий для контролируемой адсорбции альбумина и выращивания клеток**

*На поверхности стеклянной пластинки был сформирован привитый нанослой 3-аминопропил(триэтокси)силана, содержащий в своей структуре перинные аминные группы. При участии этих аминогрупп к поверхности модифицированного стекла прививали диальдегиддекстран, полученный частичным окислением декстрана периодатной кислотой. Процесс прохождения модификации поверхности контролировали методами эллипсометрии, атомно-силовой микроскопии и определением контактных углов смачивания поверхности водой. На поверхностях исследованы адсорбция бычьего сывороточного альбумина и интенсивность пролиферативного роста культуры фибробластов линии NIH3/T3.*

M. O. Ohar, Yu. B. Stetsyshyn, A. M. Kostruba, N. G. Marintsova,  
L. R. Zhurakhivska, S. V. Fyodorova, O. V. Shtapenko, V. P. Novikov

**The formation and properties of a dextran-containing coating for  
controlled adsorption of albumin and the growth of cells**

*On the glass surface, a grafted nanolayer of (3-aminopropyl)triethoxysilane, whose structure includes the primary aminogroups, has been formed. With participation of these aminogroups, dialdehydedextran obtained by the partial oxidation of the anhydroglucopyranoside subunits of dextran by periodate acid was covalently grafted to the surface of a modified glass. The process of surface modification has been controlled, by using the methods of ellipsometry and atomic-force microscopy and by measuring the contact angles of moistening. The adsorption of bovine serum albumin and the proliferation activity of the cells-fibroblasts NIH3/T3 line have been examined.*

**К. В. Тереміленко, А. В. Тереміленко, І. І. Токменко,**  
член-кореспондент НАН України **М. С. Слободяник**

## **Синтез $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ з молібдатних розчинів-розплавів**

*Досліджено процеси формування  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  в умовах кристалізації з розчинів-розплавів системи  $\text{Na}-\text{Eu}-\text{P}-\text{Mo}-\text{O}$ . За даними ІЧ спектроскопії та рентгенографії порошку показано вплив співвідношення  $\text{Na}/\text{Mo}$  як ключового чинника процесів кристалізації в даній системі на прикладі направлено перетворення  $\text{EuPO}_4$  у  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  у молібдатному розплаві. Аналіз спектрів фотолюмінесценції показав, що перетворення супроводжується перерозподілом інтенсивності світіння в області 600–630 нм.*

Розробка нових неорганічних люмінофорів, активованих іонами рідкісноземельних елементів, потребує пошуку неорганічних матриць з жорстким аніонним каркасом, з одного боку, та гнучкістю катіонної підґратки щодо легуючих домішок — з іншого. Введення активатора як центра світіння у певній кристалічній структурі часто призводить до локальної зміни симетрії найближчого оточення, що впливає на оптичні характеристики потенційного люмінофору. Так, при введенні  $\text{Eu}^{+3}$  у матрицю  $\text{Rb}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$  спостерігається зниження точкової симетрії центрів світіння і збільшення кількості ліній у відповідному спектрі [1]. Даний підхід може бути використаний для направленої зміни оптичних властивостей люмінофорів при контрольованій концентрації активатора та врахуванні можливих структурних змін.

Подвійні фосфати загального складу  $\text{M}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{M} - \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) характеризуються високим квантовим виходом люмінесценції, невисокою собівартістю та токсичністю [2–7]. Незважаючи на значний інтерес до оптичних властивостей даного сімейства фосфатів, умови їх отримання та структурні характеристики досліджено лише епізодично [8].

Дана робота присвячена оптимізації умов синтезу  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  в умовах розчин-розплавної кристалізації з використанням високотемпературного розчинника  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Детальні дослідження особливостей кристалоутворення проводили в багатокомпонентних розчинах-розплавах систем  $\text{Na}-\text{Eu}-\text{P}-\text{Mo}-\text{O}$ . Як вихідні компоненти використовували  $\text{MoO}_3$  (“ч.”),  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (“ч.”),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (“х. ч.”),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (“х. ч.”) та  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (“х. ч.”). У деяких випадках замість оксиду використовували відповідний фторид  $\text{EuF}_3$ , синтезований за методикою [9, с. 136].

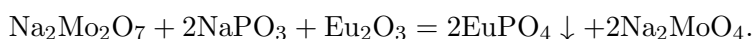
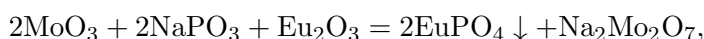
При дослідженні процесів спонтанної кристалізації розраховані кількості компонентів, що відповідають розплавам  $\text{Na}-\text{P}-\text{Eu}-\text{Mo}-\text{O}$  при різних співвідношеннях  $\text{Na}/\text{P}$  й  $\text{Na}/\text{Mo}$  та мольному вмісті  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  5%, нагрівали у платинових тиглях до 1000 °С. Отримані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 30 °С/год до температури 700–500 °С залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. Кристалічні продукти отримували після декантації залишків плаву з твердого залишку шляхом промивання в гарячій воді. Зразки аналізували методами ІЧ спектроскопії та порошкової рентгенографії.

Інфрачервоні спектри отриманих сполук записано на спектрометрі “Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR” у діапазоні частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  для зразків, що були запресовані в диски з КВг. Фазовий склад полікристалічних зразків встановлювали за даними порошкової рентгенографії. Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрак-

тометра “Shimadzu XRD-6000” у режимі відбиття від плоских зразків ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з  $\lambda = 0,154178$  нм; метод  $2\theta$  безперервного сканування зі швидкостями 1 або 2 °С/хв; діапазон кутів  $2\theta$  від 5,0° до 90,0°; графітовий монохроматор перед лічильником). Спектри люмінесценції записано на спектрофотометрі “Perkin Elmer LS-55” при кімнатній температурі при довжині збудження 450 нм, вхідній/вихідній щілинах 10 мм та фільтром 430 cut-off.

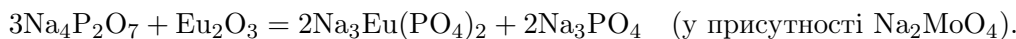
Детально процеси кристалотворення вивчали в межах трьох псевдобінарних розрізів:  $\text{NaPO}_3\text{—MoO}_3$ ,  $\text{NaPO}_3\text{—Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  та  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—Na}_2\text{MoO}_4$  при мольному вмісті  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  5%.

Для перших двох розрізів спостерігається утворення ортофосфату  $\text{EuPO}_4$  (моноклінна сингонія, пр. гр.  $\text{P}2_1/\text{n}$ ,  $a = 6,681(1)$ ,  $b = 6,861(1)$ ,  $c = 6,350(1)$  Å,  $\beta = 103,9(1)^\circ$ ,  $V = 282,48$  Å<sup>3</sup> [10]), що відповідає схемам взаємодії:



Незважаючи на той факт, що молібден (VI) оксид та натрій димолібдат у даному випадку виконують функцію розчинника, що не входить до складу утвореної кристалічної фази, у розплаві відбувається зсув співвідношення  $\text{Na/P}$  й  $\text{Na/Mo}$  у більш “основну” область. Аналогічна взаємодія має місце у випадку кристалізації розплавів фосфатних солей в межах співвідношень  $\text{Na/P} = 1,0\text{—}2,5$  [11, 12].

На противагу першим двом розрізам, у розчинах-розплавах  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—Na}_2\text{MoO}_4$  виявлено утворення подвійного фосфату  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  (орторомбічна сингонія пр. гр.  $\text{Pcm}$ ,  $a = 5,34(1)$ ,  $b = 18,51(1)$ ,  $c = 14,00(1)$  Å,  $Z = 8$ ), що схематично представлено як



ІЧ-спектри отриманих сполук характеризуються складною композицією смуг поглинання, які властиві подвійним ортофосфатам каркасної будови (табл. 1).

Слід відзначити, що якщо в перших двох випадках молібдатна компонента, виконуючи функцію розчинника, зсувала рівновагу до більш “основних” розплавів, то у випадку  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  такий зсув не реалізується, а хід кристалізації змінюється корінним чином. Це пов’язано з тим, що у системі  $\text{Na}_2\text{O—MoO}_3$  вказана точка відповідає максимально можливому співвідношенню  $\text{Na/Mo}$ , що й дає змогу отримати новий подвійний фосфат. Як відомо з літературних даних,  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  не може бути синтезований при кристалізації розплавлених фосфатних солей, що пов’язано з низькою розчинністю  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  у таких розплавах [11].

Таблиця 1. Віднесення частот ІЧ-спектрів  $\text{EuPO}_4$  й  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$

Смуга	$\text{EuPO}_4$	$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$
$\nu_{as}(\text{PO}_4)$	1065	1098
	1003 (пл.)	1054
		1022
$\nu_s(\text{PO}_4)$	965 (пл.)	998 (сл.)
	$\delta_{as+s}(\text{PO}_4)$	625 (с.)
580 (пл.)		578
539 (с.)		562
		546
		412 (сл.)
		438 (сл.)

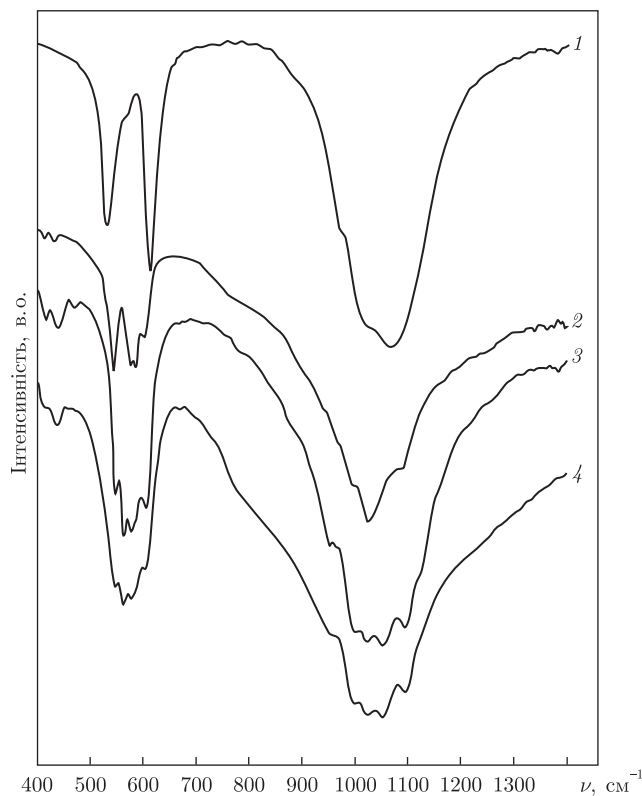


Рис. 1. ІЧ-спектри сполук та сумішей на їх основі: 1 —  $\text{EuPO}_4$ ; 2 — 2 год витримки  $\text{EuPO}_4$  й  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ ; 3 — 7 год витримки  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ ; 4 —  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$

Отже, молібдатна компонента у даному випадку є ключовим компонентом у процесі кристалізації, оскільки знижує температуру плавлення суміші та в'язкість, а також створює оптимальні умови для формування  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ .

Для підтвердження функції молібдатного розчинника у розплавах систем  $\text{Na-Eu-P-Mo-O}$  як вирішального чинника кристалоутворення розглянуто можливість перетворення  $\text{EuPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  в умовах ізотермічного відпалу в розплаві  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  при температурі, яка на  $770^\circ$  нижча від температури плавлення ортофосфату Європію ( $1770^\circ\text{C}$ ).

Для експерименту суміш реагентів, що містить полікристалічний  $\text{EuPO}_4$ , витримували при  $1000^\circ\text{C}$  у десятикратному надлишку  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  при перемішуванні. Процес перетворення контролювали методом відбору проб, які відмивали від залишків плаву та аналізували методами ІЧ спектроскопії, порошкової рентгенографії та вивчали спектри фотолюмінесценції.

При витримці в розплаві через 2 год у ІЧ-спектрі з'являються дві характеристичні смуги  $412$  й  $438\text{ cm}^{-1}$ , що є властивими для подвійного фосфату (рис. 1). За даними рентгенофазового аналізу в твердому залишку наявна суміш  $\text{EuPO}_4$  й  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ . Повне перетворення  $\text{EuPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  спостерігається при витримці 7 год, що підтверджується даними ІЧ спектроскопії (див. спектри 3 й 4 на рис. 1) та рентгенофазовим аналізом.

Перетворення з  $\text{EuPO}_4$ , де Європій перебуває у високосиметричному оксигеновому оточенні однієї кристалографічної позиції, до глазеритоподібного  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ , для якого ви-

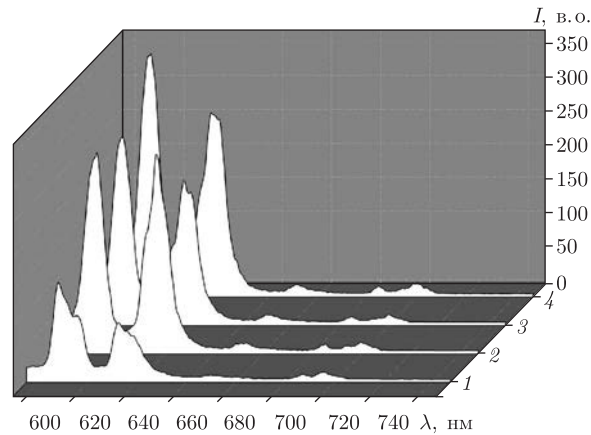


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції при 300 К,  $\lambda_{\text{зб}} = 450$  нм у діапазоні 550–750 нм: 1 —  $\text{EuPO}_4$ ; 2 — 2 год витримки  $\text{EuPO}_4$  й  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ ; 3 — 7 год витримки  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ ; 4 — монофазний  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$

ділено три позиції для центра світіння, зафіксовано у зміні спектрів фотолюмінесценції. Оскільки для більшості ортофосфатів на основі РЗЕ у спектрах фотолюмінесценції при низьких температурах спостерігається суперпозиція власної люмінесценції та світіння  $\text{Eu}^{3+}$ , дослідження проводили при кімнатній температурі. Загальний вигляд спектрів люмінесценції під час перетворення в діапазоні, що відповідає ділянкам електронних переходів  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2,4}$ , демонструє рис. 2.

Відзначимо, що у випадку чистого  $\text{EuPO}_4$  переважає люмінесценція в оранжевій частині спектра (ділянка 580–600 нм, що відповідає переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ), тоді як для всіх інших випадків (суміші  $\text{EuPO}_4 + \text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  та чистого подвійного фосфату) домінує червона смуга (перехід  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , ділянка 610–630 нм). Для всіх випадків смуга, що відповідає переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , за даних умов реєстрації не спостерігається. Характер розщеплення смуг, що відповідають переходам  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  та  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , та їх значне уширення свідчать про існування кількох центрів світіння вже при прожарюванні впродовж 2 год. Слід відзначити, що зміна інтегральної пікової інтенсивності для цих двох смуг та їх відношення має нерівномірний характер. Після прожарювання впродовж 2 год (див. спектр 2 на рис. 2) відношення інтегральної інтенсивності  $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$  дорівнює 1, що є ознакою суперпозиції світіння, характерного для іонів Європію в різному оточенні. Повне заміщення характеризується поступовою зміною домінуючої люмінесценції з оранжевої області до червоної.

Таким чином, контрольована перебудова кристалічного каркаса, яка керується співвідношенням  $\text{Na}/\text{Mo}$ , дає змогу регулювати інтенсивність світіння та отримувати суміші на основі кількох люмінофорів зі світінням у необхідній частині спектра.

1. Guzik M., Aitasalo T., Szuszkiewicz W. et al. Optical spectroscopy of yttrium double phosphates doped by cerium and praseodymium ions // J. Alloy. Comp. – 2004. – **380**. – P. 368–375.
2. Legendziewicz J., Cybinska J., Guzik M. et al. Comparative study of crystal field analysis in  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{K}_2\text{LaX}_5$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ternary halides and  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{A}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{A} = \text{Na}^+, \text{Rb}^+$ ) double phosphates. Charge transfer band observations of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped systems // J. Opt. Mater. – 2008. – **30**. – P. 1655–1666.
3. Bensalah A., Guyot Y., Brenier A. et al. Spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+} : \text{LuLiF}_4$  crystal grown by the Czochralski method for laser applications and evaluation of quenching processes: a comparison with  $\text{Yb}^{3+} : \text{YLiF}_4$  // J. Alloy. Comp. – 2004. – **380**. – P. 15–26.

4. Kaminski A., Jezowska-Trzebiatowska B., Legendziewicz J., Sre'k W. Excited states of transition elements. – Singapore: World Scientific Publ., 1989. – 669 p.
5. Brenier A. The self-doubling and summing lasers: overview and modeling // J. Lumin. – 2000. – **91**. – P. 121–132.
6. Aitasalo T., Guzik M., Szuszkiewicz W. et al. Properties of ytterbium and neodymium doped alkali metal yttrium double phosphates of the  $M_3Y_{1-x}Ln_x(PO_4)_2$  type // J. Alloy. Comp. – 2004. – **380**. – P. 405–412.
7. Комиссарова Л. Н., Жижин М. Г., Филаретов А. А. Сложные фосфаты одно- и трехвалентных катионов // Успехи химии. – 2002. – **71**, № 8. – С. 707–740.
8. Legendziewicz J., Guzik M., Cybinzka J. et al. Concentration dependence of luminescence properties in praseodymium and praseodymium/ytterbium-doped lutetium double phosphates // Opt. Mater. – 2008. – **30**. – P. 1667–1671.
9. Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. Г. Брауера. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1956. – 896 с.
10. Kizilyalli M., Welch A. J. E. Crystal data for lanthanide orthophosphates // J. Appl. Cryst. – 1976. – **9**. – P. 413–414.
11. Hernandez T., Martin P. Microstructural and optical features of a Eu-monazite // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – **27**. – P. 109–114.
12. Cherniak D. J., Pyle J., Rakovan J. Synthesis of REE and Y phosphates by Pb-free flux methods and their utilization as standards for electron microprobe analysis and in design of monazite chemical U-Th-Pb dating protocol // Amer. Mineralog. – 2004. – **89**. – P. 1533–1539.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка  
Національний медичний університет  
ім. О. О. Богомольця

Надійшло до редакції 01.10.2012

**Е. В. Теребиленко, А. В. Теребиленко, И. И. Токменко,**  
член-корреспондент НАН Украины **Н. С. Слободяник**

### **Синтез $Na_3Eu(PO_4)_2$ с молибдатных растворов-расплавов**

*Исследованы процессы формирования  $Na_3Eu(PO_4)_2$  в условиях кристаллизации из растворов-расплавов системы Na–Eu–P–Mo–O. По данным ИК спектроскопии и рентгенографии порошка показано влияние соотношения Na/Mo как ключевого фактора процесса кристаллизации в данной системе на примере направленного преобразования  $EuPO_4$  в  $Na_3Eu(PO_4)_2$  в молибдатном расплаве. Анализ спектров фотолуминесценции показал, что превращение сопровождается перераспределением интенсивности свечения в области 600–630 нм.*

**K. V. Terebilenko, A. V. Terebilenko, I. I. Tokmenko,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik**

### **Synthesis of $Na_3Eu(PO_4)_2$ from molybdate high-temperature solutions**

*The conditions of  $Na_3Eu(PO_4)_2$  formation by crystallization of high-temperature solutions in the Na–Eu–P–Mo–O system have been studied. The effect of the ratio Na/Mo as a key factor of the crystallization process in the system has been illustrated by the conversion of  $EuPO_4$  into  $Na_3Eu(PO_4)_2$  in a molybdate melt and proved by IR spectroscopy and powder X-ray diffraction. Analysis of photoluminescence spectra has shown that the transformation is accompanied by a redistribution of the emission intensity in the interval 600–630 nm.*

Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків,  
 член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник,  
 В. В. Полубінський

## Кристалічна структура шаруватих перовськітів $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$

*Синтезовано сполуки  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Ga, Fe, In). Методом рентгенівської дифракції на порошках визначено шаруваті перовськітоподібні структури (ШПС) стехіометричних сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Ga, Fe). Встановлено належність ШПС  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Ga, Fe) до структурного типу  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Параметри елементарних комірок  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ :  $a = 0,55468(6)$  нм,  $c = 2,1993(2)$  нм ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Ga),  $a = 0,55670(8)$  нм,  $c = 2,1978(4)$  нм ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Fe),  $a = 0,56258(7)$  нм,  $c = 2,2069(3)$  нм ( $\text{V}^{\text{III}}$  – In), просторова група  $P\text{-}3c1$ . Значення факторів недостовірності  $R_{\text{В}}$  дорівнюють 0,046 ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Ga) і 0,068 ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Fe). Проаналізовано особливості ШПС  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  та встановлено взаємозв'язки склад – будова ШПС.*

Особливості будови сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) з  $n = 5$  є одним із основних факторів, які обумовлюють високий рівень їх електрофізичних характеристик у надвисокочастотному діапазоні [1, 2].

На сьогодні встановлено існування шести чотиришарових сполук типу  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Al [1, 3], Ga [1], Cr, Fe [3], Sc [4], In [5]) із тривалентними атомами у В-позиції ШПС. Однак дані про будову ШПС більшості сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  у науковій літературі відсутні ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Cr, Fe, In) або є недостатньо достовірними ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Al ( $R_{\text{wp}} \approx 0,1$ ), Ga ( $R_{\text{wp}} \approx 0,15$ ) [1]), оскільки визначені для нестехіометричних зразків, які містили  $\sim 10\%$  домішкових фаз.

Раніше було детально досліджено послідовності фазових перетворень при синтезі сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Ga, Fe, Sc, In) та визначено оптимальні умови отримання однофазних бездомішкових зразків цих сполук [5]. Метою даної роботи було визначення кристалічної структури та аналіз особливостей будови стехіометричних шаруватих сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  з  $n = 5$  складу  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Ga, In, Fe).

Однофазні полікристалічні зразки сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  синтезовано термообробкою шихти спільноосаджених гідроксидів ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Fe, In) та за керамічною технологією ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Ga), як описано в статті [5]. Рентгенівські дифракційні спектри  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  записано на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування  $0,03^\circ$ , експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [6].

Дифрактограми зразків складу  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Ga, In, Fe) подібні до дифрактограм відомих сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  із чотиришаровою ШПС:  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (пр. гр.  $P\text{-}3c1$ ) [7] та  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  (пр. гр.  $P\text{-}3m1$ ) [8].

Індексування дифрактограм сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Ga, Fe, In) показало, що вони задовільно індексуються в тригональній сингонії з подвоєним (порівняно з  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  та  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15,48}$ ) періодом  $c$  кристалічної ґратки. Причиною подвоєння є наявність на дифрактограмах сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  – Ga, Fe, In) ряду відбиттів слабкої інтенсивності.



Аналіз погасань відбиттів на дифрактограмах, незначна інтенсивність сигналу генерації другої гармоніки лазерного випромінювання  $I_{2\omega}$  для  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  (приблизно на порядок менша, ніж у нецентросиметричного  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  із ШПС), а також особливості будови ШПС сполук типу  $A_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  з  $n = 5$  (чергування шарів  $\text{AO}_3$  за типом  $(gkkg)_2$  [1]) вказують на належність ШПС  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  до центросиметричної просторової групи  $R\text{-}3c1$ .

Первинну оцінку координат атомів для початкових моделей структури сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  — Ga, Fe, In) проведено за структурними даними для титанату  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (пр. гр.  $R\text{-}3c1$ ) [7]. Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність для  $\text{V}^{\text{III}}$  — Ga, Fe. У випадку сполуки  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$  ( $a = 0,56258(7)$  нм,  $c = 2,2069(3)$  нм,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) величина фактора недостовірності  $R_B$  є незадовільно великою (0,153). Можливою причиною цього може бути відмінність будови ШПС титаноіндату  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$  від використаної моделі його структури. Результати уточнення координатних та теплових параметрів структури сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  — Ga, Fe), а також дифракційні дані наведено в табл. 1, 2 та на рис. 1, 2. Уточнені при розрахунку структури склади цих сполук у межах похибки визначення відповідають експериментально заданим.

Кристалічна структура сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  — Ga, Fe) побудована з розташованих у площині  $XY$  двовимірних перовськітоподібних блоків із чотирьох шарів, з'єднаних вершинами октаедрів  $(\text{Ti}, \text{V}^{\text{III}})\text{O}_6$  та  $\text{TiO}_6$  (див. рис. 1). Одна п'ята октаедричних позицій у перовськітоподібному блоці є вакантною. Безпосередній зв'язок між зовнішньоблочними октаедрами сусідніх перовськітоподібних блоків у шаруватій структурі  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$  — Ga, Fe) відсутній. Блоки розділені шаром деформованих кубооктаедрів  $\text{La}(1)\text{O}_{12}$  та утримуються разом за допомогою зв'язків  $-\text{O}-\text{La}(1)-\text{O}-$ .

З дванадцяти атомів кисню поліедра  $\text{La}(1)\text{O}_{12}$  дев'ять (шість  $\text{O}(1)$  та три  $\text{O}(2)$ ) належать до того самого блока, що й атоми  $\text{La}(1)$ , а три атоми кисню  $\text{O}(1)$  належать до сусіднього блока (див. рис. 2). Координаційне число внутрішньоблочних атомів  $\text{La}(2)$  й  $\text{La}(3)$  дорівнює 12, а їх координаційним поліедром є деформований кубооктаедр  $\text{LaO}_{12}$ .

Через близькість факторів атомного розсіювання атомів Fe й Ti, уточнення структури  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  проведено у припущенні статистичного розподілу цих елементів по октаедричних позиціях 4c і 4d перовськітоподібного блока.

Характер розподілу атомів Ti й Fe у ШПС  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  був проаналізований нами шляхом розрахунку величин сум ефективних валентностей зв'язків (СЕВЗ) цих атомів у октаедрах  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_6$ , як описано в статті [4]. Найкращий збіг середньої валентності центральних атомів октаедрів  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_6$  та відповідних розрахованих величин СЕВЗ  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)-\text{O}$  в октаедрах  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_6$  має місце при розташуванні переважної більшості атомів Fe ( $x \cong 0,35$ ) у позиціях 4d (рис. 3). Результати наших розрахунків СЕВЗ корелюють з проведеним в роботі [3] аналізом мессбауеровських спектрів  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  та вказують на частково упорядкований розподіл атомів Ti й Fe у ШПС  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  із переважною локалізацією атомів Fe у внутрішньоблочних октаедрах  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)(2)\text{O}_6$  перовськітоподібного блока.

Характерною особливістю чотиришарової структури  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$  є високовпорядковане розміщення атомів Ga лише в центральній частині перовськітоподібного блока, в той час як октаедричні позиції на краю блока заселені виключно атомами Ti (див. табл. 1, 2).

Різниця зарядів  $\Delta q$  іонів  $\text{Ti}^{4+}$  й  $\text{Ga}^{3+}$  або  $\text{Fe}^{3+}$  є мінімальною, а їх розміри ( $\text{Ga}^{3+}$  (0,076 нм),  $\text{Fe}^{3+}$  (0,0785 нм),  $\text{Ti}^{4+}$  (0,0745 нм) [9]) — досить близькими. Можливість упорядкування в іонних кристалах визначається в основному різницею зарядів іонів  $\Delta q$  і радіусів

Таблиця 1. Кристалографічні дані сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}}$  – Ga, Fe)

Позиція	Атом	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$				$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$			
		X	Y	Z	З. п.*	X	Y	Z	З. п.*
4d	La(1)	0,6670	0,3330	0,4603(2)	1	0,6670	0,3330	0,4588(2)	1
4d	La(2)	0,3330	0,6670	0,3590(4)	1	0,3330	0,6670	0,3601(2)	1
2a	La(3)	0	0	0,25	1	0	0	0,25	1
4c	Ti(1)	0	0	0,4151(3)	1	0	0	0,4132(3)	0,75
4c	Fe(1)	—	—	—	—	0	0	0,4132(3)	0,25
4d	Ti(2)	0,6670	0,3330	0,3038(3)	0,5	0,6670	0,3330	0,2990(2)	0,75
4d	Ga(2)	0,6670	0,3330	0,3038(3)	0,5	—	—	—	—
4d	Fe(2)	—	—	—	—	0,6670	0,3330	0,2990(2)	0,25
12g	O(1)	0,876(3)	0,228(2)	0,549(2)	1	0,879(2)	0,234(2)	0,550(3)	1
12g	O(2)	0,319(2)	0,114(2)	0,351(3)	1	0,328(3)	0,109(2)	0,350(2)	1
6f	O(3)	0,556(3)	0	0,25	1	0,553(2)	0	0,25	1
Пр. група		P-3c1 (no 165)				P-3c1 (no 165)			
Параметри ґратки, нм		$a = 0,55468(6)$ , $b = 0,55468(6)$ , $c = 2,1993(2)$ , $\gamma = 120^\circ$				$a = 0,55670(8)$ , $b = 0,55670(8)$ , $c = 2,1978(4)$ , $\gamma = 120^\circ$			
Незалежні відбиття		148				185			
Загальний ізотропний		$0,31(3) \cdot 10^{-2}$				$0,09(3) \cdot 10^{-2}$			
В-фактор, нм <sup>2</sup>									
Фактор недостовірності		$R_B = 0,046$				$R_B = 0,068$			

\*Заповнення позиції.

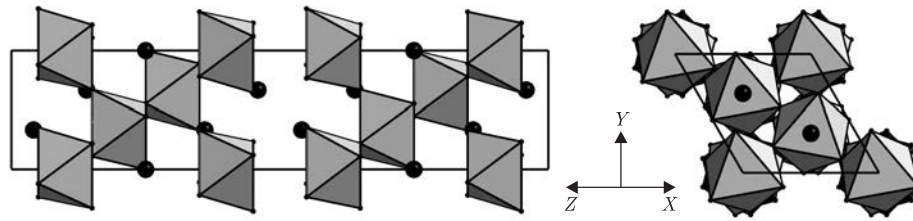


Рис. 1. Проекції кристалічної структури  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  на площини  $YZ$  й  $YX$  у вигляді октаедрів  $(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_6$  та атомів  $\text{La}$  (чорні кружки)

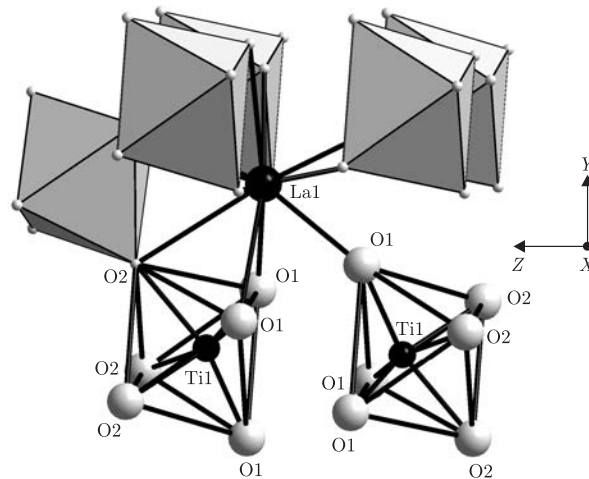


Рис. 2. Будова міжблочної границі в шаруватій перовскітоподібній структурі  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$

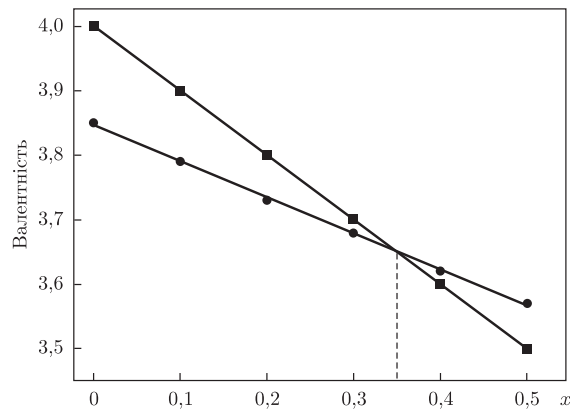


Рис. 3. Залежність середньої валентності центральних атомів зовнішньоблочних октаедрів  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)(2)\text{O}_6$  (1) та відповідних розрахованих величин сум ефективних валентностей зв'язків  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)(2)-\text{O}$  в октаедрах  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)(2)\text{O}_6$  (2) від ступеня заповнення ( $x$ ) позиції 4d атомами  $\text{Fe}$

$\Delta R_B$  та електронною будовою катіонів, тому можна припустити, що тенденція до локалізації катіонів  $\text{Ga}^{3+}$  й  $\text{Fe}^{3+}$  лише у внутрішніх шарах перовскітоподібних блоків ШПС  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  визначається головним чином їх електронною будовою. Така сама тенденція спостерігається також для  $\text{Ga}$ - й  $\text{Fe}$ -вмісних представників сімейства сполук з ШПС типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  [10, 11].

Зіставлення довжин зв'язків  $Me-O$  та ступенів деформації ( $\Delta$ ) октаедрів  $MeO_6$  у ШПС  $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$  ( $B^{III} - Ga, Fe$  й  $Sc$  [4]) показало, що центральні октаедри перовськітоподібних блоків  $Me(2)O_6$  є практично ідеальними (їх  $\Delta \leq 1 \cdot 10^{-4}$ ), у той час як для зовнішньоблочних октаедрів  $Me(1)O_6$  характерні досить значні різниці у довжинах зв'язків  $Me-O$  (0,021–0,03 нм) та величина  $\Delta(27-54 \cdot 10^{-4})$ .

Аналіз кристалографічних характеристик шаруватих сполук типу  $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$  ( $B^{III} - Cr$  [3],  $Ga, Fe, Sc$  [4],  $In$ ) виявив лінійну залежність періодів кристалічної ґратки та об'ємів елементарних комірок від величини середнього радіуса атомів у В-позиції ШПС (рис. 4).

Хід залежностей ступенів деформації зовнішньоблочних поліедрів  $La(1)O_{12}$  та  $(Ti, B^{III})(1)O_6$  у шаруватих структурах стехіометричних  $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$  від середнього кристалічного радіуса атомів В-позиції (див. рис. 4) показав, що збільшення розміру тривалентного катіона призводить до збільшення ступеня деформації цих поліедрів та відповідно зростання напруженості на міжблочній границі, що буде дестабілізувати шарувату структуру сполук типу  $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ .

Слід зазначити, що основний внесок у збільшення деформації зовнішньоблочних октаедрів  $(Ti, B^{III})(1)O_6$  дає зростання міжатомної відстані  $Ti-O(2)$  (див. рис. 4), що виражається в зсуві атомів  $O(2)$  у бік найближчого перовськітоподібного блока (див. рис. 2).

З кристалохімічної точки зору утворення  $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$  можна представити як “дорощування” числа шарів октаедрів у тришаровому перовськітоподібному блоці титанату  $La_4Ti_3O_{12}$  перовськітом складу  $LaB^{III}O_3$  в результаті чого утворюється чотиришарова ШПС сполук  $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ .

Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації ( $\Delta$ ) поліедрів  $LaO_{12}$ ,  $TiO_6$  та  $(Ti, B^{III})O_6$  у кристалічній структурі сполук  $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$  ( $B^{III} - Ga, Fe$ )

Атоми	$B^{III} - Ga$	$B^{III} - Fe$	Атоми	$B^{III} - Ga$	$B^{III} - Fe$
	$d, \text{ нм}$	$d, \text{ нм}$		$d, \text{ нм}$	$d, \text{ нм}$
$La(1)-3O(1)^*$	0,249(2)	0,253(2)	$Ti(1)-3O(1)$	0,189(1)	—
$3O(1)$	0,250(1)	0,248(2)	$3O(2)$	0,210(2)	—
$3O(2)$	0,294(2)	0,291(1)	$Ti(1)-O_{\text{сеп}}$	0,200	—
$3O(1)$	0,307(3)	0,311(2)	$\Delta Ti(1)O_6$	$28 \cdot 10^{-4}$	—
$La(1)-O_{\text{сеп}}$	0,275	0,276	$(Ti, Ga)(2)-3O(2)$	0,198(1)	—
$\Delta La(1)O_{12}$	$89 \cdot 10^{-4}$	$91 \cdot 10^{-4}$	$3O(3)$	0,202(2)	—
$La(2)-3O(2)$	0,253(2)	0,249(2)	$(Ti, Ga)(2)-O_{\text{сеп}}$	0,200	—
$3O(1)$	0,254(1)	0,250(2)	$\Delta(Ti, Ga)(2)O_6$	$1 \cdot 10^{-4}$	—
$3O(3)$	0,290(2)	0,292(1)			
$3O(2)$	0,303(2)	0,310(2)	$(Ti, Fe)(1)-3O(1)$	—	0,192(1)
$La(2)-O_{\text{сеп}}$	0,275	0,275	$3O(2)$	—	0,213(2)
$\Delta La(2)O_{12}$	$64 \cdot 10^{-4}$	$93 \cdot 10^{-4}$	$(Ti, Fe)(1)-O_{\text{сеп}}$	—	0,203
$La(3)-3O(3)$	0,246(1)	0,249(2)	$\Delta(Ti, Fe)(1)O_6$	—	$27 \cdot 10^{-4}$
$6O(2)$	0,271(2)	0,273(1)	$(Ti, Fe)(2)-3O(2)$	—	0,200(2)
$3O(3)$	0,308(3)	0,308(2)	$3O(3)$	—	0,196(2)
$La(3)-O_{\text{сеп}}$	0,274	0,276	$(Ti, Fe)(2)-O_{\text{сеп}}$	—	0,198
$\Delta La(3)O_{12}$	$65 \cdot 10^{-4}$	$58 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(Ti, Fe)(2)O_6$	—	$1 \cdot 10^{-4}$

Примітка. Ступінь деформації октаедрів  $MeO_n$  у кристалічній структурі  $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$  розраховано за формулою:  $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ , де  $R_i$  — відстані  $Me-O$ ,  $\bar{R}$  — середня відстань  $Me-O$ ;  $n$  — координаційне число [9].

\*Міжблочна відстань ( $O(1)$  — атом оксигену октаедрів  $Ti(1)O_6$  й  $(Ti, B^{III})(1)O_6$  із сусіднього перовськітоподібного блока).

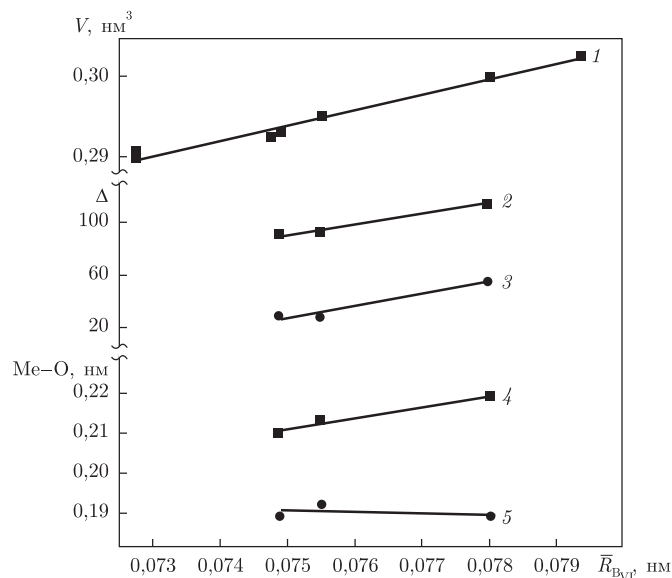


Рис. 4. Залежності об'єму елементарних комірок сполук типу  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Al}$  [1, 3],  $\text{Cr}$  [3],  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sc}$  [4],  $\text{In}$ ) (1) та ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів  $\text{La}(1)\text{O}_{12}$  (2) й  $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}})(1)\text{O}_6$  (3), міжатомних відстаней  $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}})(1)-\text{O}(2)$  (4) й  $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}})(1)-\text{O}(1)$  (5) у ШПС стехіометричних  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sc}$  [4]) від середнього кристалічного радіуса іонів В-позиції

У зв'язку з цим безсумнівний інтерес представляло дослідження особливостей будови більш багат шарових титаноферитів та титаноіндатів складу  $\text{La}_n\text{Ti}_3\text{B}_{n-4}^{\text{III}}\text{O}_{3n}$  з  $n = 6$ . Проте результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків валового складу  $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_{18}$  показали, що замість очікуваного п'ятишарового  $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{In}_2\text{O}_{18}$  утворюється двофазна суміш, яка складається із фаз на основі чотиришарового  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$  та перовськіту  $\text{LaInO}_3$ . У випадку  $\text{B}^{\text{III}} - \text{Fe}$  кінцевим продуктом термообробки є фаза зі структурою дефектного перовськіту. Найвірогіднішими причинами відсутності п'ятишарових сполук  $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_{18}$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Fe}$ ,  $\text{In}$ ) є наближення їх будови до дуже стабільної тривимірної структури перовськіту, що, безумовно, дестабілізує ШПС, а також зростання напруженості на міжблочних границях у випадку великих атомів  $\text{In}$ .

Таким чином, нами синтезовано три однофазних представника сімейства шаруватих сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  складу  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{In}$ ), методом рентгенівської дифракції вперше визначено кристалічну структуру двох стехіометричних сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ) та проаналізовано особливості їх будови. Визначено характер впливу розміру атомів типу  $\text{B}^{\text{III}}$  на ступінь деформації міжблочних поліедрів  $\text{MeO}_k$  і довжини відстаней зовнішньоблочних октаедрів  $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}})(1)\text{O}_6$  у ШПС сполук типу  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  та з'ясовано фактори, які сприяють руйнації ШПС в ізоморфному ряді сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ .

1. Kuang X., Allix M. M. B., Claridge J. B. et al. Crystal structure, microwave dielectric properties and AC conductivity of B-cation deficient hexagonal perovskites  $\text{La}_5\text{M}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_{15}$  ( $x = 0.5, 1$ ;  $\text{M} = \text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Al}$ ) // J. Mater. Chem. – 2006. – **16**, No 11. – P. 1038–1045.
2. Lee C. T., Ou C. C., Lin Y. C. et al. Structure and microwave dielectric property relations in  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  system // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – **27**, No 5. – P. 2273–2280.
3. Герман М., Ковба Л. М. О строении гексагональных фаз  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  // Журн. неорган. химии. – 1985. – **30**, № 2. – С. 317–322.

4. *Титов Ю. О., Белявина Н. М., Марків В. Я. та ін.* Синтез і кристалічна структура  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$  // Доп. НАН України. – 2012. – № 1. – С. 151–157.
5. *Титов Ю. О., Слободяник М. С., Полубінський В. В., Рожков М. В.* Особливості утворення чотиришарових перовськітоподібних сполук  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$ ) // Укр. хим. журн. – 2011. – 77, № 10. – С. 86–89.
6. *Марків В. Я., Белявина Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “КФМ – 97” (Львів, 14–16 жовт. 1997 р.). – Львів: Вид-во Львів. наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
7. *Harre N., Mercurio D., Trolliard G., Frit B.* Crystal structure of  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , member  $N = 5$  of the homologous series  $(\text{Ba}, \text{La})_n\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$  of cation-deficient perovskite-related compounds // Mater. Res. Bull. – 1998. – 33, No 10. – P. 1537.
8. *Shannon J., Katz L.* Refinement of the structure of barium tantalum oxide,  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  // Acta Crystallogr. – 1970. – B26. – P. 102–105.
9. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Ibid. – 1976. – A32, No 5. – P. 751–767.
10. *Титов Ю. О., Белявина Н. М., Марків В. Я. та ін.* Кристалічна структура  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) // Доп. НАН України. – 2005. – № 12. – С. 149–154.
11. *Titov Y. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya. et al.* Crystal structure of  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  // J. Alloy. Comp. – 2007. – 430, No 1./2. – P. 81–84.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 10.09.2012

**Ю. А. Титов, Н. Н. Белявина, В. Я. Марків,**  
член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, В. В. Полубинский**

### **Кристаллическая структура слоистых перовскитов $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$**

*Синтезированы соединения  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}$ ). Методом рентгеновской дифракции на порошках определены слоистые перовскитоподобные структуры (СПС) стехиометрических соединений  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}$ ). Установлена принадлежность СПС  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}$ ) к структурному типу  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Параметры элементарных ячеек  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ :  $a = 0,55468(6)$  нм,  $c = 2,1993(2)$  нм ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$ ),  $a = 0,55670(8)$  нм,  $c = 2,1978(4)$  нм ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Fe}$ ),  $a = 0,56258(7)$  нм,  $c = 2,2069(3)$  нм ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{In}$ ), пространственная группа  $P-3c1$ . Значения факторов недоверности  $R_{\text{B}}$  составляют 0,046 ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$ ) и 0,068 ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Fe}$ ). Проанализированы особенности СПС  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  и установлены взаимосвязи состав – строение СПС.*

**Y. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik, V. V. Polybinskii**

### **Crystal structure of layered perovskites $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$**

*$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}$ ) have been synthesized, and the crystal layered perovskite-like structures (LPS) of stoichiometric compounds  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}$ ) are determined by X-ray powder diffraction. It is found that the LPS of  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}$ ) belongs to the  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -type structure. The cell constants of  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  are:  $a = 0.55468(6)$  nm,  $c = 2.1993(2)$  nm ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$ ),  $a = 0.55670(8)$  nm,  $c = 2.1978(4)$  nm ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Fe}$ ),  $a = 0.56258(7)$  nm,  $c = 2.2069(3)$  nm ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{In}$ ), and the space group is  $P-3c1$ . The final  $R_{\text{B}}$  value is equal to 0.046 ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$ ) and 0.068 ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Fe}$ ). The peculiarities of LPS of  $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$  are analyzed, and the correlations composition – constitution of LPS have been identified.*



УДК 578.81+57.083.33

Л. А. Максименко, С. И. Войчук, Т. В. Иваница

**Серологическое родство бактериоцинов типа фаговых хвостовых отростков (MCTV) и бактериофага ZF-40 *Pectobacterium carotovorum***

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Б. П. Мацелюхом)

Методом электронной микроскопии показано, что обработка бактериофага ZF-40 антисывороткой, полученной к бактериоцинам типа фаговых хвостовых отростков (MCTV) *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*, приводит к агрегации частиц бактериофага. Обработка смеси бактериоцинов кроличьей антисывороткой, полученной к бактериофагу ZF-40, вызывает появление преципитата бактериоцинов типа “снопиков”, соединенных друг с другом боковыми поверхностями. Возникают также и длинные жгуты, соединенные MCTV своими концами. Кроме этого, образуются большие агрегаты сферических частиц с разной величиной головок. Нейтрализация лизирующей активности бактериофага ZF-40 происходит при воздействии на него обеих антисывороток. Таким образом, фитопатогенные бактерии *P. carotovorum* имеют серологически родственные белки в составе бактериоцинов и бактериофага ZF-40, которые, очевидно, сопряжены с их лизирующей или киллерной активностью.

Фитопатогенные бактерии *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum* (*Erwinia carotovora*) под влиянием индукторов способны выделять большое множество киллерных факторов в виде хвостовых отростков бактериофагов, базальные пластинки разной ширины и головки бактериофагов размером от 18 до 95 нм [1]. При этом не происходит сборки полноценных фаговых частиц.

Вид умеренного бактериофага *Pectobacterium carotovorum* — ZF-40 впервые выделен и описан Ф. И. Товкачем [2]. После анализа сиквенса бактериофага ZF-40 было показано, что он является типичным представителем бактериофагов семейства Myoviridae (морфотип A1) [3]. Частицы фага состоят из изометрической головки диаметром 58,3 нм и сократимого хвостового отростка длиной 86,3 нм с короткими хвостовыми нитями длиной 31,5 нм.

Ранее нами было исследовано серологическое родство между MCTV *Erwinia carotovora*, выделенных из различных экологических ниш, со структурными белками бактериофага

© Л. А. Максименко, С. И. Войчук, Т. В. Иваница, 2013

ZF-40 [4]. Было показано, что полученная к MCTV сыворотка инактивирует как киллерное действие бактериоцинов относительно *E. carotovora* и некоторых штаммов *Escherichia coli*, а также снижает лизирующую активность бактериофага ZF-40 относительно *E. carotovora*.

Представляет интерес изучить влияние антисывороток, полученных к бактериофагу ZF-40 и MCTV, на киллерные частицы *P. carotovorum* с применением метода электронной микроскопии.

В работе использовали бактерии *Pectobacterium carotovorum subsp. carotovorum* штамм J2 и *Pcc* RC 5297. Подращивание клеток и индукцию бактериоцинов проводили как описано в [1]. Далее, бактериоцины высаливали с помощью 50% сульфата аммония в присутствии 0,1 М NaCl. Преципитат частиц каротоворицинов осаждали центрифугированием при 10000 g в течение 30 мин. Смесь бактериоцинов разделяли в роторе SW-40 центрифуги Бекман при 30000 об./мин в течение 4 ч в сахарозном градиенте (5–20%), содержащем 20% этилового спирта в 0,01 М *трис*-HCl буфере, pH 7,2. Осадки бактериоцинов, содержащие хвостовые отростки, ресуспендировали, диализировали против физраствора и использовали для дальнейших исследований. Бактериофаг ZF-40 получали методом слитного лизиса в титре  $(2 \div 4) \cdot 10^{11}$  БОЕ/мл. Лизат фага концентрировали и очищали дифференциальным ультрацентрифугированием (ротор SW28, Spinco L8-70, 26000 об./мин, в течение 60 мин) [2, 5].

К бактериофагу ZF-40 и бактериоцинам получали кроличью антисыворотку. Концентрацию в них белка определяли по оптической плотности раствора при длине волны 278 нм на Specord. Согласно J.F. Shepard и G.A. Socor [6] 12,3 опт. ед. соответствуют 1 мг/мл белка. Белковую смесь бактериоцинов смешивали с равным объемом адьюванта Фрейнда и иммунизировали кроля. После реимунизации по истечении 7 дней отбирали кровь, отделяли сыворотку [4]. Затем обрабатывали ею раствор бактериоцинов в концентрации 1 мг/мл и раствор бактериофага, используя его 5-е разведение. После выпадения осадка (через 5–10 мин) смесь центрифугировали при 8000 об./мин в течение 10 мин. Полученный осадок ресуспендировали в 10 мМ *трис*-HCl буфере pH 7,2, содержащем 0,5 М NaCl, с целью избавления от неспецифических сывороточных белков. Осадки отмывали центрифугированием, проводя процедуру 3 раза. Отмытые комплексы растворяли в 100 мкл физраствора. Полученные препараты наносили на коллодиевые подложки сеточек и контрастировали 2% уранилацетатом. Электронномикроскопические исследования проводили с помощью микроскопа JEOL 1400 при инструментальном увеличении 20000–40000.

Нейтрализующее действие сывороток на бактериофаг определяли на бактериальных клетках *Pcc* RC 5297.

На рис. 1, а представлены микрофотографии частиц бактериофагов ZF-40, которые не подвергались обработке сыворотками. Следует отметить, что частицы не соединены друг с другом. В качестве контроля использовали сыворотку, полученную у здорового кроля, аналогичным образом обработали частицы бактериофага (см. рис. 1, б).

После добавления в раствор бактериофага сывороток, полученных как к бактериофагу ZF-40, так и к MCTV, образуются агрегаты частиц бактериофагов (см. рис. 1, в, г). Причем связываются друг с другом как полноценные бактериофаги, так и фаговые головки разных типов. Ранее было показано, что агрегированные при помощи антисыворотки, полученной к MCTV, частицы бактериофага ZF-40 утрачивают свою лизирующую активность в 20 раз по сравнению с контролем [4].

Обработка бактериофагов собственной антисывороткой (гомологичной) способна полностью инактивировать действие бактериофага ZF-40 относительно клеток *P. carotovorum*



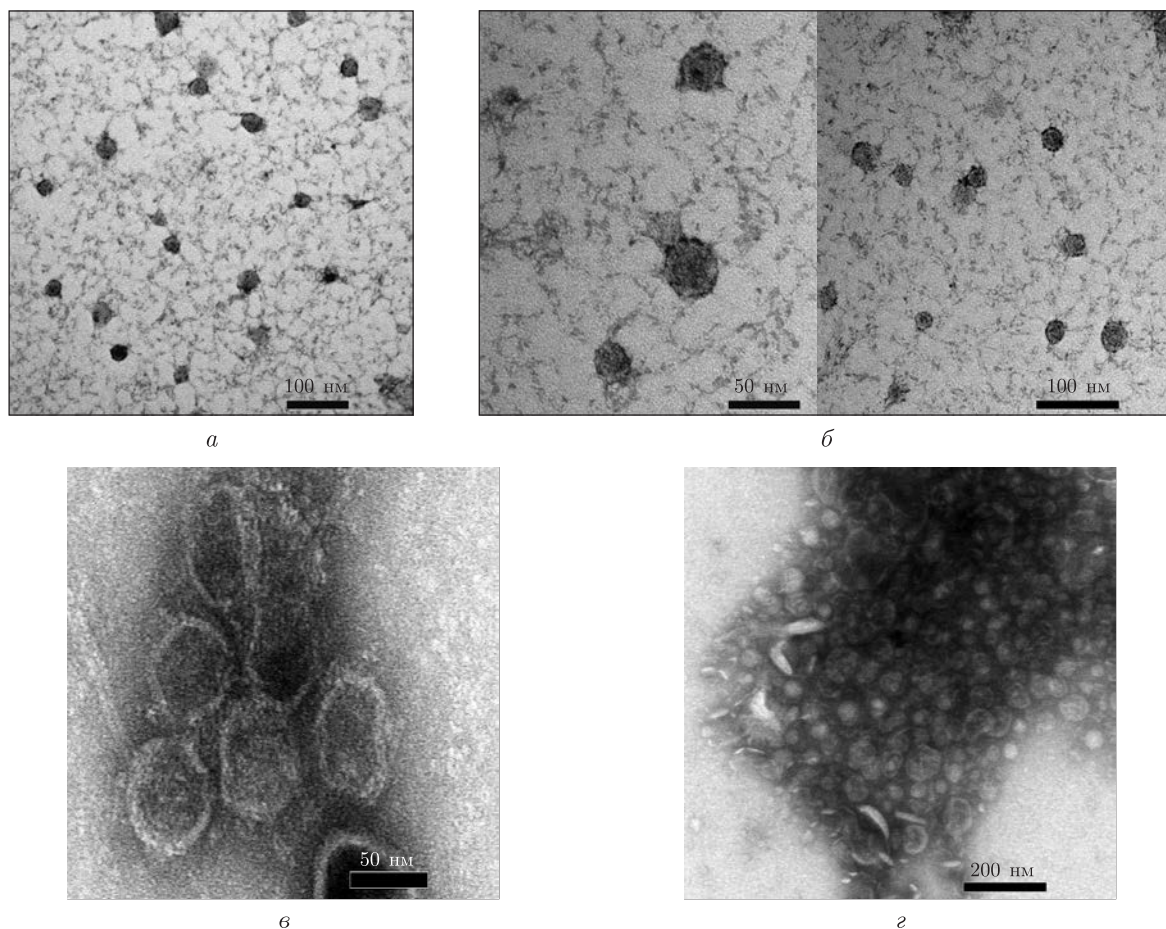


Рис. 1. Частицы бактериофага ZF-40: *а* — не обработанные антисыворотками; *б* — обработанные нормальной сывороткой; *в* — агрегаты частиц бактериофага, образованные после добавления антисывороток, полученных к бактериофагу ZF-40; *г* — агрегаты частиц бактериофага после обработки его антисывороткой, полученной к MCTV

РС 5297. Результат зависит от подбора титра сыворотки, количества частиц бактериофага в растворе и времени инкубации бактериофага с сывороткой. Антисыворотка, полученная к MCTV, также снижает лизирующую активность бактериофага (рис. 2). Вероятно, антисыворотка блокирует активные компоненты бактериофага, что препятствует в дальнейшем прикреплению частиц к оболочке бактерий.

Очищенные частицы MCTV показаны на рис. 3, *а*. При обработке MCTV гомологичной антисывороткой, содержащей антитела к структурным белкам бактериоцинов, происходит связывание частиц между собой боковыми поверхностями. Образуются комплексы, напоминающие снопики (см. рис. 3, *б*), либо частицы связываются конец в конец и вытягиваются в длинные нити (см. рис. 3, *г*).

Аналогичным образом связывание бактериоцинов происходит при обработке их сывороткой, полученной к бактериофагу ZF-40 (см. рис. 3, *в*).

На следующем этапе исследования изучали способность связывания MCTV и бактериофага ZF-40 между собой с помощью антисывороток. Для этого к раствору очищенных бактериоцинов в концентрации 1 мг/мл вносили раствор частиц бактериофага (4-е раз-

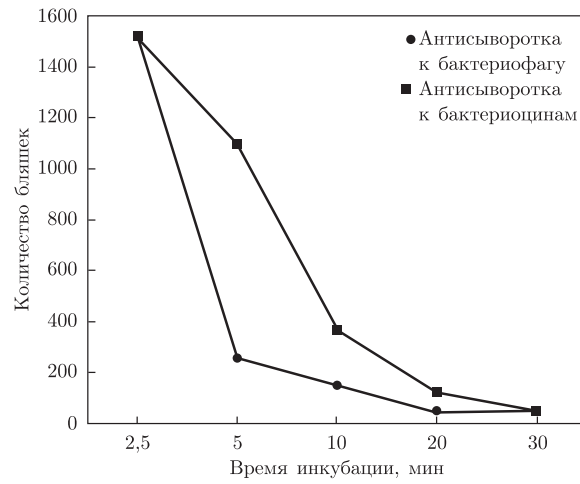


Рис. 2. Нейтрализация лизирующей активности бактериофага ZF-40 с помощью гомологичной и гетерологичной антисывороток

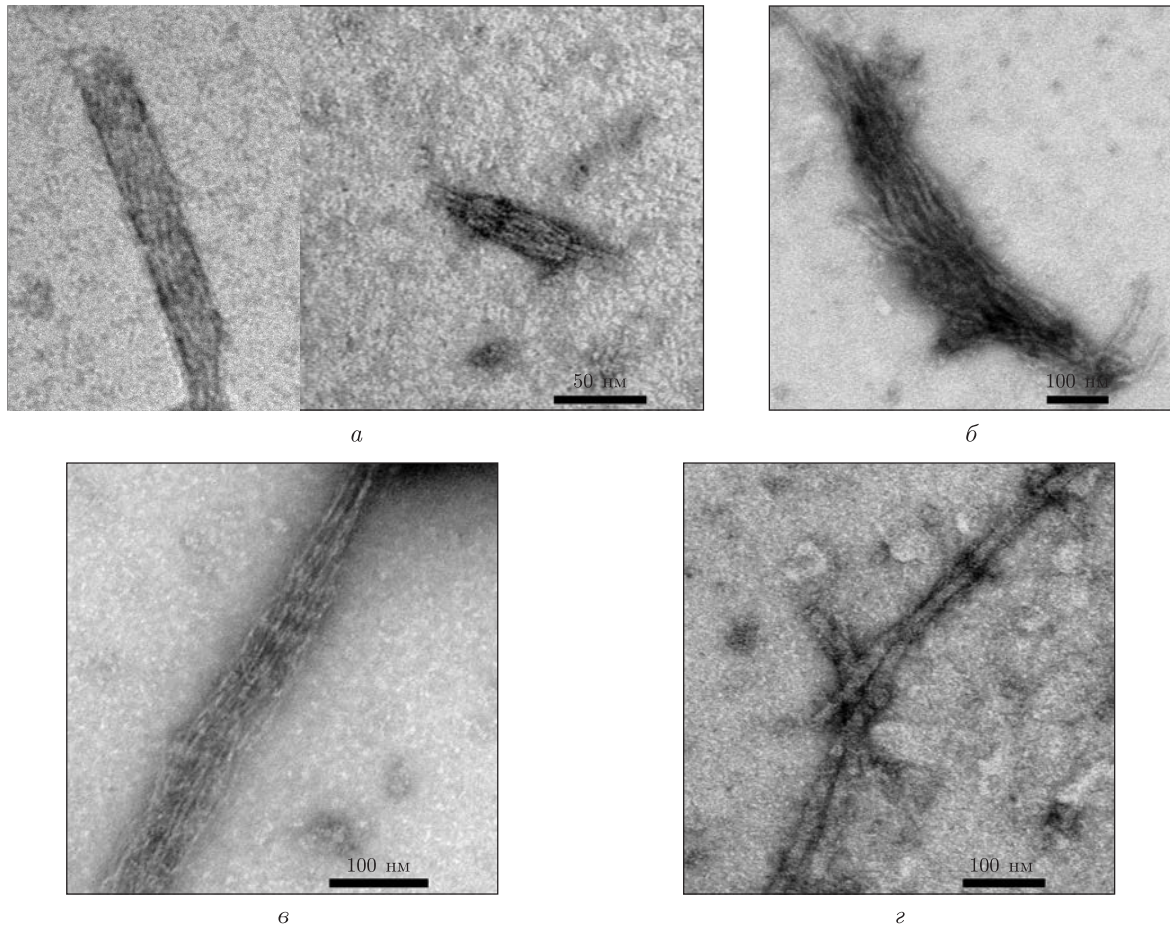


Рис. 3. Частицы бактериоцинов типа фаговых хвостовых отростков (MCTV): *a* — не обработанные антисыворотками; *б* — обработанные гомологичной антисывороткой; *в* — обработанные гетерологичной антисывороткой; *г* — соединенные концами частиц

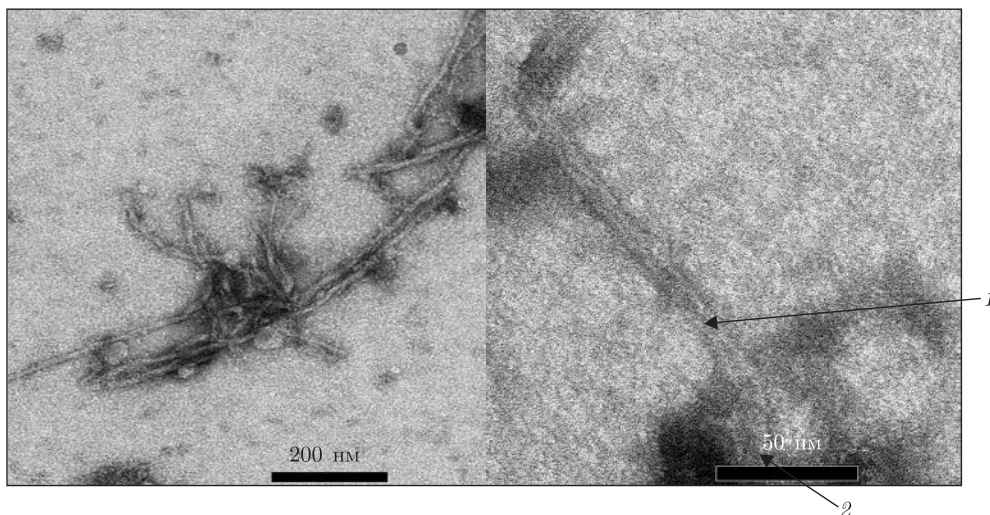


Рис. 4. Связывание частиц МСТV и бактериофага между собой при помощи антисывороток, полученных к бактериофагу ZF-40 и к МСТV: 1 — частицы МСТV; 2 — частицы бактериофага ZF-40

дение), после чего смесь перемешивали. В этот раствор вносили сыворотку, инкубировали в течение 5 мин и осадок собирали центрифугированием. Агрегат частиц отмывали от сывороточных компонентов трижды буфером, содержащим 0,5 М NaCl, растворяли в буфере М9 [1] и изучали с помощью электронного микроскопа.

Общие антитела, содержащиеся в антисыворотке, полученной к бактериофагу ZF-40, способны связывать между собой частицы МСТV, разные типы фаговых головок и частицы бактериофага ZF-40 между собой (рис. 4).

Таким образом, фитопатогенные бактерии *P. carotovorum* имеют серологически родственные белки в составе бактериоцинов и бактериофага ZF-40, которые, очевидно, сопряжены с их лизирующей или киллерной активностью.

1. Товкач Ф. И. Дефектная лизогения *Erwinia carotovora* // Микробиология. – 2002. – **71**, № 3. – С. 359–367.
2. Товкач Ф. И. Структурная организация частиц и рестрикционный анализ ДНК умеренного бактериофага ZF-40 *Erwinia carotovora* // Микробиология. – 2002. – **71**, № 1. – С. 75–81.
3. Comeau A. M., Tremblay D., Moineau S. et al. Phage morphology recapitulates phylogeny: The comparative genomics of a new group of myoviruses // PLoS ONE. – 2012. – **7**, No 7. – P. 40102.
4. Максименко Л. А., Товкач Ф. И. Серологическое родство белков бактериоцинов *Erwinia carotovora*, выделенных из различных экологических ниш, со структурными белками бактериофага ZF-40 // Доп. НАН України. – 2012. – № 7. – С. 158–163.
5. Панцина А. И., Товкач Ф. И., Романюк Л. В., Максименко Л. А. Физико-химические свойства умеренного бактериофага ZF-40 *Erwinia carotovora* // Микробиол. журн. – 2007. – **69**, № 2. – С. 15–22.
6. Shepard J. F., Socor G. A. Detection of potato virus X in infected plant tissue by radial and double-diffusion test in agar // Phytopathology. – 1969. – **59**, No 12. – P. 1838–1844.

Институт микробиологии и вирусологии  
им. Д. К. Заболотного НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 17.10.2012

Л. О. Максименко, С. І. Войчук, Т. В. Іваниця

**Серологічна спорідненість бактериоцинів типу фагових хвостових відростків (MCTV) і бактериофага ZF-40 *Pectobacterium carotovorum***

*Методом електронної мікроскопії показано, що обробка бактериофага ZF-40 антисироваткою, одержаною до бактериоцинів типу фагових хвостових відростків (MCTV) *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*, призводить до агрегації часток бактериофага. Обробка суміші бактериоцинів кролячою антисироваткою, одержаною до бактериофага ZF-40, викликає появу преципітату бактериоцинів типу “снопів”, з’єднаних один з одним бічними поверхнями. Виникають також і довгі джгути, з’єднані MCTV своїми кінцями. Крім того, утворюються великі агрегати сферичних часток з різною величиною головок. Нейтралізація лізуючої активності бактериофага ZF-40 відбувається при дії на нього обох антисироваток. Таким чином, фітопатогенні бактерії *P. carotovorum* мають серологічно споріднені білки у складі бактериоцинів і бактериофага ZF-40, які, очевидно, пов’язані з їх лізуючою або килерною активністю.*

L. A. Maksymenko, S. I. Voychuk, T. V. Ivanytsia

**Serological relationship between bacteriocins such as phage tail-like particles (MCTV) and bacteriophage ZF-40 of *Pectobacterium carotovorum***

*The electron microscopy method shows that the treatment of bacteriophage ZF-40 by antiserum prepared to bacteriocins such as phage tail-like particles of *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum* leads to the aggregation of phage particles. Treatment with a mixture of bacteriocins by rabbit antiserum prepared to bacteriophage ZF-40 causes a precipitation of bacteriocins of such type as “sheaf” which are interconnected with surfaces side by side. Long tubes appear, which are connected by ends of MCTV. In addition, there were the formations of large aggregates of spherical particles with different sizes of heads. Neutralization of the lysing activity of bacteriophage ZF-40 occurs when it is treated by both antisera. Thus, the phytopathogenic bacteria *Pectobacterium carotovorum* have a serologically related proteins in the bacteriocins and bacteriophage ZF-40, which are obviously involved in their lysing or killer activity.*



Л. Т. Міщенко, Л. І. Остапченко, А. А. Дуніч, О. І. Данілова

## Вплив умов космічного польоту на продуктивність рослин томатів та їх стійкість до вірусів

(Представлено академіком НАН України В. С. Підгорським)

*Встановлено, що фактори космічного польоту підвищують продуктивність томатів, концентрацію каротиноїдів у плодах ( $\beta$ -каротину та лікопіну), що має велике значення для застосування цих рослин як продукту харчування космонавтів у довготривалих космічних місіях. Показано, що рослини, вирощені з насіння, яке перебувало у космосі, більш стійкі до інфікування вірусами та характеризуються підвищеним вмістом поліфенолів.*

Стійкість до біотичних і абіотичних факторів — одна з основних вимог, які висуваються до сучасних сортів сільськогосподарських культур та технологій їх вирощування. Для багатьох з них питання комплексної стійкості до стресових факторів досі залишається невирішеним, у зв'язку з чим для отримання задовільної врожайності доводиться застосовувати хімічні засоби захисту рослин. Ця проблема особливо актуальна для томатів, плоди яких широко використовуються у дієтичному харчуванні дітей та дорослих. Тому застосування хімічних засобів захисту цих рослин від хвороб повинно бути обмеженим. Однак в Україні вірусні інфекції томатів можуть призводити до істотного зниження врожаїв. Все це зумовлює необхідність пошуку максимально екологічних методів та засобів, які знижують втрати і стабілізують продуктивність рослин томатів.

Індукована стійкість, яка використовує природні захисні функції рослин, є альтернативним, нестандартним та екологічно безпечним методом захисту рослин. Раніше було встановлено, що в умовах модельованої мікрогравітації може відбуватися елімінація вірусної інфекції, як це виявлено нами для системи “вірус смугастої мозаїки пшениці–пшениця” [1]. Також відомо, що фізичні умови космічного польоту можуть діяти як стресори, і стрес, який вони викликають, сприяє реактивації латентних вірусів герпесу людини [2]. Вірусні інфекції рослин, які теж можуть перебувати в латентному стані на певній стадії розвитку рослинного організму, спричиняють значну шкоду росту і розвитку хазяїна. Таким чином, в умовах мікрогравітації може виникати і діяти природний механізм захисту рослини від пошкоджуючих факторів, у тому числі і фітовірусної інфекції.

Томати є продуктом раціону космонавтів, який є важливою ланкою їх життєзабезпечення — регенерації газового середовища (фотосинтез), фактором психологічної релаксації людей та потужним антиоксидантом. Але використання рослин для життєзабезпечення довготривалих космічних польотів висуває декілька проблем — це адаптація їх до умов гравітації, а також смакові якості [3]. Так, у 2007 р. насіння томатів, генетично створене вченими з Державного університету Північної Кароліни, було розміщене на Міжнародній космічній станції. Але експеримент не вдался, оскільки розсада загинула [4]. Хоча дослідники й не пов'язують цей факт із впливом мікрогравітації на рослини, очевидно, що вивчення даного фактора на рослини досить важливе. Тому дослідження впливу умов космічного польоту на різні види рослин продовжується.

---

© Л. Т. Міщенко, Л. І. Остапченко, А. А. Дуніч, О. І. Данілова, 2013

Мета дослідження полягала у вивченні впливу умов космічного польоту на продуктивність томатів та їх стійкість до вірусної інфекції.

**Матеріали та методи дослідження.** У дослідженні використано насіння рослин томатів (*Lycopersicon esculentum* Mill., сорт Підмосковний ранній), що 6 років (1992–1998 рр.) перебувало в умовах довготривалого космічного польоту на Російській космічній станції “Мир”. Насіння пророщували навесні 2011 р. в земних польових умовах на природному інфекційному фоні. Для досліджень у 2011 р. були відібрані томати 1-го та 5-го поколінь, а у 2012 р. — 2-го та 6-го відповідно. У роботі застосовували два контролю: № 1 (стаціонарний) — рослини 1-го і 2-го поколінь, насіння яких не перебувало в космосі; № 2 — рослини з насіння 5-ї та 6-ї репродукцій, що перебувало в умовах космічного польоту, які вирощувалися паралельно в однакових умовах із досліджуваними рослинами.

Вміст  $\beta$ -каротину і лікопіну визначали спектрофотометрично (“Mapada UV-1600”, КНР) при довжинах хвиль 451 і 503 нм з використанням гексану [5, с. 106–107]. Вміст антигенів вірусів встановлювали методом ELISA, застосовуючи реагенти Loewe (Німеччина). Результати продукту ферментативної реакції реєстрували на рідері Termo Labsystems Opsis MR (США) із програмним забезпеченням Dynex Revelation Quicklink при довжинах хвиль 405/630 нм [6].

Морфологію вірусів досліджували за допомогою електронної мікроскопії (ЕМ) з використанням електронного мікроскопа JEM 1230 (JEOL, Японія). Препарати для ЕМ готували методом негативного контрастування [7].

Вміст фенольних сполук у плодах томатів визначали за методикою [8] на спектрофотометрі КФК-3-0,1 при довжині хвилі 640 нм. Достовірність різниць між групами оцінювали за критерієм Стьюдента.

**Результати дослідження та їх аналіз.** Наші дослідження показали, що маса плодів однієї рослини томатів, насіння яких перебувало за умов тривалого космічного польоту, була на 30% вищою, ніж у стаціонарному контролі. Крім того, у досліджуваних томатів краще розвинена коренева система (на 20%) і надземна частина (кількість пагонів більше на 23%) при  $p < 0,05$ .

Аналогічні результати отримали вчені з Китаю, які пророщували насіння зеленого перцю, що перебувало в умовах космічного польоту. Вони виявили, що у досліджуваних зразках висота рослин, діаметр, маса і кількість плодів були більшими порівняно з контролем [9]. Відомо, що на об’єкти, які перебувають у космосі, діє багато факторів, таких як мікрогравітація, радіація тощо. Отримані нами дані дають можливість припустити, що морфологічні відмінності можуть бути викликані змінами ендогенних регуляторів росту або пов’язані зі змінами в структурі шару епідермісу насіння, як це було виявлено вченими із США [10]. За їх даними, епідермальний шар насіння томатів, яке перебувало в умовах довготривалого космічного польоту, мав більше пор, ніж стаціонарні зразки. Крім того, “космічне” насіння містило підвищену концентрацію магнію, фосфору та сірки [10]. Також деякими дослідниками показано, що довготривалий космічний політ викликає деструкцію клітин проростків томатів та зміни на субклітинному рівні (у формі клітин, хлоропластах, крохмальних зернах тощо) [11].

На наступному етапі досліджень вивчали вплив факторів космічного польоту на кількісний вміст каротиноїдів у плодах томатів:  $\beta$ -каротину та лікопіну. Відомо, що ці два каротиноїди цінні як для розвитку самих рослин (активність фотосинтетичного апарату, фотопротекція тощо), так і для організму людини (попередники вітаміну А, потужні антиоксиданти, сприяють продукції статевих гормонів, знижують ризик онкологічних та респі-

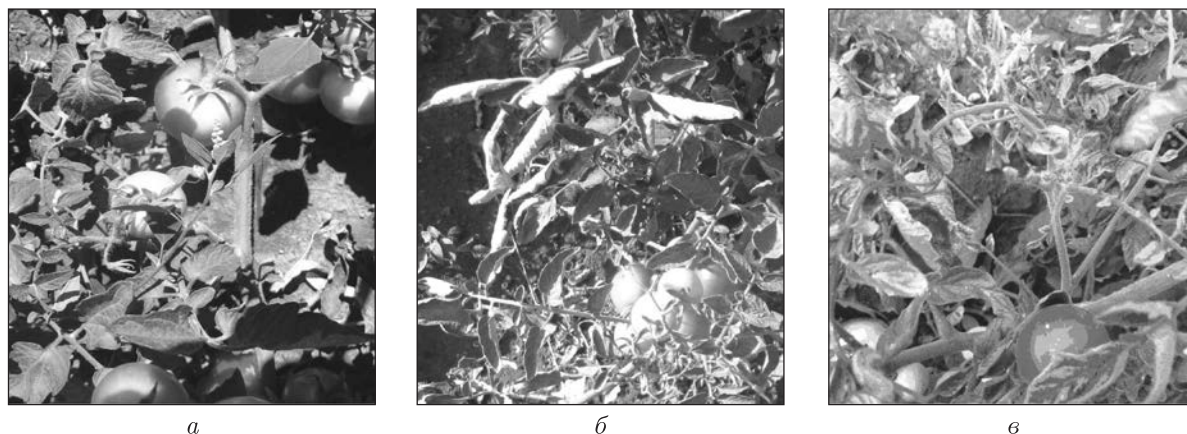


Рис. 1. Рослини томатів сорту Підмосковний ранній: *а* — вирощені з насіння, яке перебувало в умовах космічного польоту; *б* — контроль № 1 (стаціонарний); *в* — контроль № 2

раторних захворювань тощо) [12]. Аналіз отриманих даних показав, що у плодах томатів, насіння яких перебувало в умовах реального космічного польоту, концентрація пігментів більша порівняно зі стаціонарним контролем:  $\beta$ -каротину — в 1,3 раза (на 33%), лікопіну — в 1,8 раза (на 80%) (табл. 1).

Аналогічні результати отримали дослідники з Італії. Ними встановлено збільшення концентрації каротиноїдів у деяких водоростях, які експонувалися в умовах космічного польоту. Варто відзначити, що вміст каротиноїдів вивчався лише в кількох видах рослин, які піддавалися умовам реальної мікрогравітації, наприклад руколі (сума каротиноїдів у проростках зменшувалася) та томатах (концентрація лікопіну збільшувалася) [3, 13].

Нашу увагу привернув до себе той факт, що найменший вміст пігментів був у рослинах з насіння 5-ї репродукції: порівняно зі стаціонарним контролем — у 1,7 раза (каротин) і в 2,3 раза (лікопін); порівняно з рослинами, насіння яких зазнало умов космічного польоту, — в 2,3 і 4,1 раза відповідно (див. табл. 1). Оскільки рослини вирощували в польових умовах, існувала висока вірогідність їхнього ураження патогенами різної природи, в тому числі й вірусами. У роботах багатьох дослідників доведено зниження концентрації каротину і лікопіну в томатах при ураженні їх вірусами [14]. Крім того, на контрольних рослинах спостерігалися симптоми, характерні для таких, що викликає вірусна інфекція, а саме: у 2011 р. — скручування листків типу “човник вгору” (рис. 1, *б*), у 2012 р. — крім скручування листків ще й мозаїка (рис. 1, *в*). На відміну від контрольних, на рослинах з “космічного” насіння жодних симптомів захворювання не виявлено (див. рис. 1, *а*).

Тому актуальним було протестувати досліджувані та контрольні рослини на наявність вірусних антигенів з метою вивчення впливу умов космічного польоту на чутливість рослин до вірусної інфекції. Результати імуноферментного аналізу (ІФА) в 2011 р. показали, що рослини, насіння яких піддавали умовам космічного польоту, не уражені вірусами, а рос-

Таблиця 1. Вміст каротиноїдів у плодах томатів, мг/100 г сирової речовини,  $p < 0,01$

Варіант	$\beta$ -каротин	Лікопін
Дослід	232,3 ± 13	886,6 ± 18
Контроль № 1 (стаціонарний)	174,2 ± 9	493,0 ± 15
Контроль № 2 (5-те покоління)	102,8 ± 5	217,2 ± 12

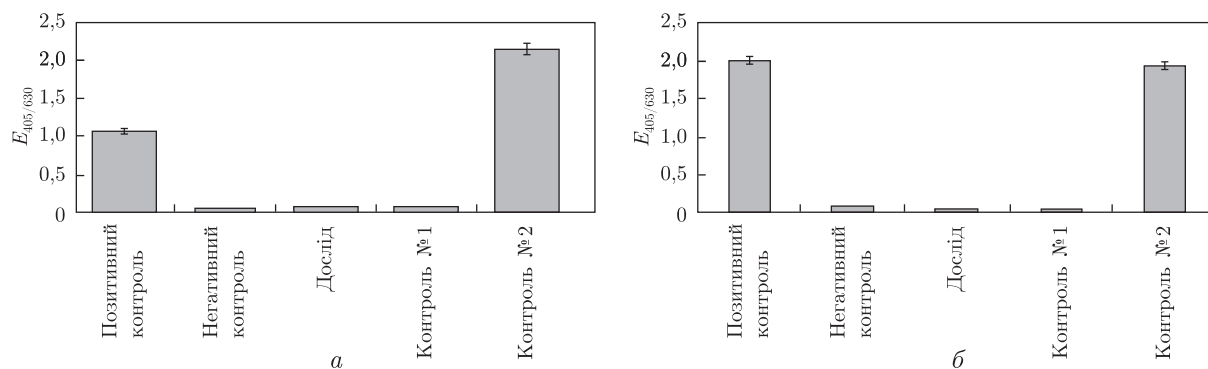


Рис. 2. Вміст вірусних антигенів у рослинах томатів (2011 р.): а – YVK; б – MBK

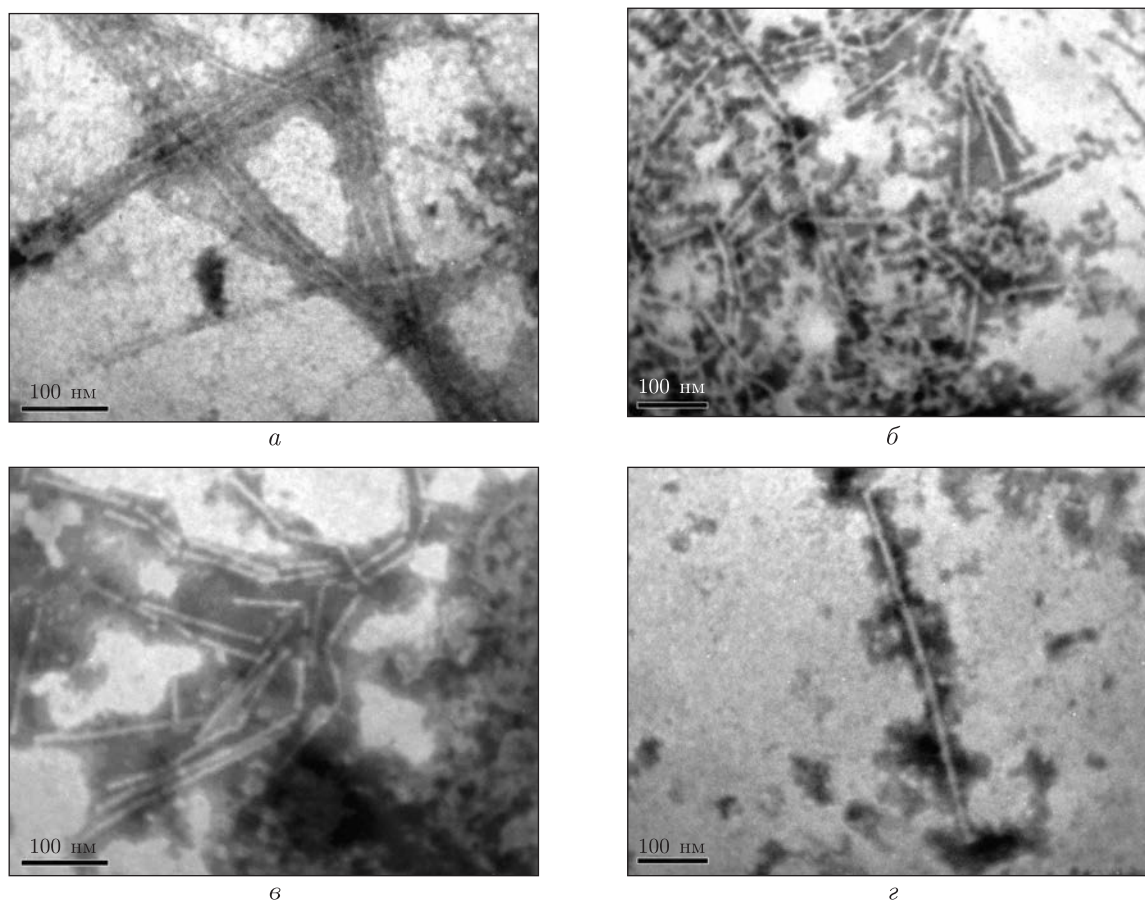


Рис. 3. Електроннограма віріонів у томатах: а – YVK (контроль № 2, 2011 р.); б – контроль № 2 (2012 р.); в – контроль № 1, стаціонарний (2012 р.); з – дослідні рослини (2012 р.)

лини 5-го покоління, тобто ті, що пройшли п'ять репродуктивних фаз у земних польових умовах, в 67% випадків уражені М-вірусом картоплі (МВК) та Y-вірусом картоплі (YVK) (рис. 2).

Дані ІФА були підтверджені методом ЕМ (рис. 3, а). У 2012 р. у томатах нами були виявлені, крім вищеназваних, паличкоподібні віруси (рис. 3, б-з). Ідентифікація цих



вірусів триває, але варто відзначити, що тенденція до ураження вірусами залишилася незмінною. Так, у “польотних” рослинах томатів 6-го покоління виявлено високу концентрацію вірусів, на відміну від рослин 2-го покоління, у яких знайдено лише поодинокі віріони (див. рис. 3, з). Ймовірно, рослини 5-го і 6-го поколінь внаслідок свого тривалого вирощування в земних умовах могли втратити викликану космічними факторами стійкість до інфікування вірусами.

У зв'язку з цим у 2012 р. ми продовжили вивчення впливу космічних факторів на здатність рослин до інфікування вірусами. Дослідження були спрямовані на визначення кількісного вмісту фенольних сполук. Цей вибір пояснюється тим, що поліфеноли відіграють важливу роль у регуляції росту рослинної тканини та її стійкості до інфекцій. Згідно з одержаними даними, вміст поліфенольних сполук найвищий в плодах томатів, які вирощені з “космічного” насіння (122 мг/100 г). У стаціонарному контролі даний показник становив 114 мг/100 г, у контролі № 2 — 84 мг/100 г ( $p < 0,01$ ).

Численними дослідженнями доведено, що більша кількість фенольних сполук токсична для різноманітних збудників хвороб, у тому числі й вірусів. Встановлено, що у відповідь на інфекцію вміст поліфенолів зростає, причому тим сильніше, чим вищою є стійкість рослин до патогенів [15]. Тобто фактори космічного польоту підвищують стійкість до інфікування вірусами, про що свідчать дані зовнішньої симптоматики, ІФА, ЕМ, згідно з якими, на відміну від контролів, рослини з “космічного” насіння 1-ї–2-ї репродукції менше уражуються або взагалі не інфікуються вірусами, що можна пояснити підвищеним вмістом у них поліфенольних сполук.

Таким чином, нами встановлено, що фактори космічного польоту істотно впливають на рослини томатів. По-перше, підвищується продуктивність рослин, зростає концентрація каротиноїдів у плодах ( $\beta$ -каротину та лікопіну), що має велике значення для застосування цих рослин як продукту харчування космонавтів у довготривалих космічних місіях. По-друге, рослини, вирощені з насіння, яке перебувало в космосі, стійкі до інфікування вірусами та характеризуються підвищеним вмістом поліфенолів, незважаючи на довготривале зберігання в стані спокою.

1. *Mishchenko L. T., Ostapchenko L. I., Filenko O. M., Boyko A. L.* Clinostating effects on Apogee wheat resistance to wheat streak mosaic virus // *J. Gravitat. Physiol.* – 2004. – **11**, No 1. – P. 235–236.
2. *Mehta S. K., Pierson D. L.* Reactivation of latent herpes viruses in cosmonauts during a Soyuz taxi mission // *Microgravity sci. technol.* – 2007. – **19**, No 5–6. – P. 215–218.
3. *Colla G., Battistelli A., Proietti S. et al.* Rocket seedling production on the international space station: growth and nutritional properties // *Ibid.* – 2007. – **19**, No 5–6. – P. 118–121.
4. *Khodakovskaya M.* <http://www.cals.ncsu.edu/agcomm/magazine/fall07/seeds.html>.
5. *Методи биохимического исследования растений* / Под ред. А. И. Ермакова. – Ленинград: Агропромиздат, 1987. – 430 с.
6. *Clark M. F., Adams A. M.* Characteristics of the microplate method of enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of plant viruses // *J. Gen. Virology.* – 1977. – **34**, No 2. – P. 475–483.
7. *Салига Ю. Т., Снітинський В. В.* Електронна мікроскопія біологічних об'єктів. – Львів, 1999. – 152 с.
8. *Кондратенко П. В., Шевчук Л. М., Левчук Л. М.* Методика оцінки якості плодово-ягідної продукції. – Київ: СПД “Жителів С.І.”, 2008. – 80 с.
9. *Jiyuan L., Zhenye Q., Yongcheng S. et al.* Seed growth experiments after space flight: the Chinese experience // *Seminars of the United Nations Programme on Space Applications.* – Vienna, 1999. – P. 71–74.
10. *Hammond E. C. Jr, Bridgers K., Berry F. D.* Germination, growth rates, and electron microscope analysis of tomato seeds flown on the LDEF // *Radiat. Meas.* – 1996. – **26**, No 6. – P. 851–61.

11. Ли Д., Хуаи Ш., Пан Ю. и др. Влияние условий длительности космического полета на субклеточную морфологию и активность защитных ферментов у проростков томатов, выращенных на Земле из семян, экспонированных в условиях космоса // Хим. физика. – 2009. – **28**, № 11. – С. 69–74.
12. Yang K., Lule U., Xiao-Lin D. Lycopene: its properties and relationship to human health // Food Rev. International. – 2006. – **22**. – P. 309–333.
13. Lu J., Chunxiao R., Pan Y. et al. Microarray analysis of gene expression patterns of high lycopene tomato generated from seeds after long-term space flight // 38th COSPAR Scientific Assembly, 18–15 July, 2010. – Bremen, 2010. – P. 6.
14. Raithak P. V., Gachande B. D. Change of pigment contents of virus infected tomato plant // Asian J. Biol. and Biotechnol. – 2012. – **1**, No 1. – P. 1–4.
15. Гладун Г. О., Драгозов І. Г., Яворська В. К. та ін. Вплив комплексних регуляторів росту на активність фенілаланінаміакліази рослин озимої пшениці // Физиология и биохимия культ. растений. – 2011. – **43**, № 6. – С. 498–506.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 24.10.2012

**Л. Т. Мищенко, Л. И. Остапченко, А. А. Дунич, Е. И. Данилова**

### **Влияние условий космического полета на продуктивность растений томатов и их устойчивость к вирусам**

*Установлено, что факторы космического полета повышают продуктивность томатов, концентрацию каротиноидов в плодах ( $\beta$ -каротина и ликопина), что имеет большое значение для использования этих растений как продукта питания космонавтов в длительных космических миссиях. Показано, что растения, выращенные из семян, которые пребывали в космосе, более стойкие к инфицированию вирусами и характеризуются повышенным содержанием полифенолов.*

**L. T. Mishchenko, L. I. Ostapchenko, A. A. Dunich, O. I. Danilova**

### **Effect of space flight conditions on the productivity of tomato plants and their resistance to viruses**

*It is established that space flight factors increase the tomato productivity and the carotenoids concentration in fruits ( $\beta$ -carotene and lycopene), that is important for the use of such plants as cosmonauts nutrition in long-term space missions. It is revealed that tomato plants, whose seeds were exposed to long space flight conditions, are more resistant to viruses and have higher concentrations of polyphenols than those in the stationary control.*



УДК 57.017.735+581.1

Д. І. Литвин, А. І. Ємець, академік НАН України Я. Б. Блюм

## Розвиток аутофагії в клітинах тютюну ВУ-2 супроводжується ацетилюванням $\alpha$ -тубуліну

*Досліджено характеристики розвитку та перебігу процесів аутофагії, індукованих метаболічним стресом, а також пов'язані з цим зміни ацетилювання  $\alpha$ -тубуліну в клітинах ВУ-2 в умовах тривалого культивування суспензійної культури. Показано, що виснаження сахарози в живильному середовищі призводить до стрімкого розвитку аутофагії, що, у свою чергу, супроводжується зниженням рівня білка в клітинах. За допомогою вестерн-блот аналізу показано гіперацетилювання  $\alpha$ -тубуліну, що чітко корелює в часі з даними показниками. Отримані результати свідчать про роль цієї посттрансляційної модифікації тубуліну в підтриманні функціонального стану цитоскелета, необхідного для реалізації аутофагії в рослинній клітині.*

Аутофагія, як внутрішньоклітинний катаболічний процес, — високонсервативне явище, притаманне всім еукаріотам, зокрема рослинам. Вона включає в себе механізми деградації та рециркуляції макромолекул і органел у відповідь на дію стресових факторів, патогенного впливу, а також в процесі індивідуального розвитку та старіння рослинного організму [1, 2]. Останнім часом важливу роль у реалізації механізмів розвитку аутофагії відводять компонентам цитоскелета, зокрема мікротрубочкам [3], які залучені до забезпечення таких клітинних процесів, як розділення хромосом та клітинний поділ, визначення загальної морфології клітин та їх диференціація, а також структурне впорядкування цитоплазми та органел [4]. Вважається, що мікротрубочки беруть безпосередню участь у формуванні [5] та транспорті аутофагосом для їх подальшого злиття з лізосомами [6]. Відомо, що участь цитоскелета в розвитку аутофагії опосередковується залученням до цього процесу кінезинів, динейнів та білків, асоційованих з мікротрубочками [3]. Але даних, які б вичерпно описували картину залучення цитоскелета до формування аутофагосом, все ще недостатньо; крім того, основний масив результатів стосовно цієї проблеми отримано на клітинах дріжджів та ссавців.

Вважається, що у процесі аутофагії молекули тубуліну стабільних мікротрубочок знають посттрансляційних модифікацій, які впливають на ефективність їх зв'язування з молекулами мікрооточення, у першу чергу моторними білками та білками, асоційованими з мікротрубочками [7]. Зокрема, до таких важливих модифікацій відносять ацетилювання

© Д. І. Литвин, А. І. Ємець, Я. Б. Блюм, 2013

$\alpha$ -тубуліну в положенні Ліз-40 [7, 8]. Так, встановлено локальне акумулювання лабільними мікротрубочками клітин HeLa таких аутофагосомних маркерів, як фосфоінозитол-3 кіназа, WIPI-1 (фосфоінозитидзв'язуючий білок, що містить WD домен), Atg12–Atg5 комплексу та LC3 (гомолог Atg8 у *Saccharomyces cerevisiae* та *Arabidopsis thaliana*) [9]. У свою чергу, даний процес відбувається залежно від гіперацетилювання тубуліну лабільних та стабільних мікротрубочок. Це призводить до локального накопичення кінезину-1 та сигнального білка JIP-1, що зумовлює фосфорилування та активацію JNK1 кінази, порушення інгібіторного комплексу Bcl-2–Beclin 1 та індукцію аутофагії [9]. З високою вірогідністю можна передбачити наявність аналогічних або принципово схожих процесів у рослинній клітині, що потребує експериментальних доказів.

З огляду на вищесказане ми ставили за мету встановити ймовірність функціонального взаємозв'язку між розвитком аутофагії в рослинній клітині та ацетилюванням  $\alpha$ -тубуліну.

У досліджах використовували суспензійну культуру клітин тютюну (*Nicotiana tabacum*) BY-2. Клітини культивували в рідкому середовищі Мурасіге–Скуга при дотриманні стандартних умов як описано нами раніше [10]. Аутофагію індукували шляхом тривалого культивування суспензії клітин без заміни живильного середовища, моделюючи, таким чином, умови метаболічного стресу. За звичайних умов пасаж клітин BY-2 проводили кожні 7 діб, що відповідало стаціонарній фазі росту культури. Для створення умов розвитку аутофагії строк культивування було подовжено до 11 діб.

Розвиток аутофагії та виживання клітин оцінювали за допомогою флуоресцентної мікроскопії з використанням мікроскопа Axiostar plus (“Carl Zeiss”, Німеччина). Аутофагосоми візуалізували за допомогою селективного барвника монодансилкадаверину (“Sigma”, США) у концентрації 0,1 мМ. Як маркер загиблих клітин використовували пропідій йодид (“Fluka”, Швейцарія) у концентрації 1 мкг/мл. Для статистичної достовірності результатів клітини аналізували в п'яти полях зору при збільшенні  $\times 20$ . Динаміку росту культури клітин BY-2 оцінювали колориметрично за змінами концентрації загального білка в клітинній суспензії, застосовуючи метод Бредфорд [11]. Виснаження живильного середовища в процесі культивування оцінювали за зменшенням концентрації сахарози, яку визначали колориметрично з використанням набору Glucose (GO) Assay Kit (“Sigma”, США).

Рівень ацетилювання  $\alpha$ -тубуліну визначали за допомогою вестерн-блот аналізу. Білкові екстракти отримували, використовуючи CelLytic™ P Cell Lysis Reagent (“Sigma”, США), що містив суміш інгібіторів протеаз (“Sigma”, США). Електрофорез білків та вестерн-блот аналіз проводили як описано нами раніше [10]. Для детектування загального та ацетилюваного тубуліну використовували моноклональні антитіла TU-01 до  $\alpha$ -тубуліну в концентрації 2,2 мкг/мл, люб'язно надані доктором П. Драбером (Інститут молекулярної генетики Чеської академії наук, Прага), і моноклональні антитіла до ацетилюваного тубуліну (T6793, “Sigma”, США) в розведенні 1 : 2000. Для точного кількісного визначення рівня ацетилюваного тубуліну вестерн-блот аналіз проводили шляхом почергової імунодетекції двох антигенів на одній нітроцелюлозній мембрані, вважаючи за контроль рівень загального тубуліну. Підготовку мембрани для повторної імунодетекції здійснювали з використанням реагенту Restore Western Blot Stripping Buffer (“Thermo Fisher Scientific Inc.”, США) згідно з рекомендаціями виробника. Результати імунодетекції піддавали денситометричному аналізу.

Для характеристики перебігу метаболічного стресу при тривалому культивуванні було проведено порівняльний аналіз виснаження живильного середовища за вмістом сахарози (як його основного енергетичного компонента) та динаміки змін концентрації загально-

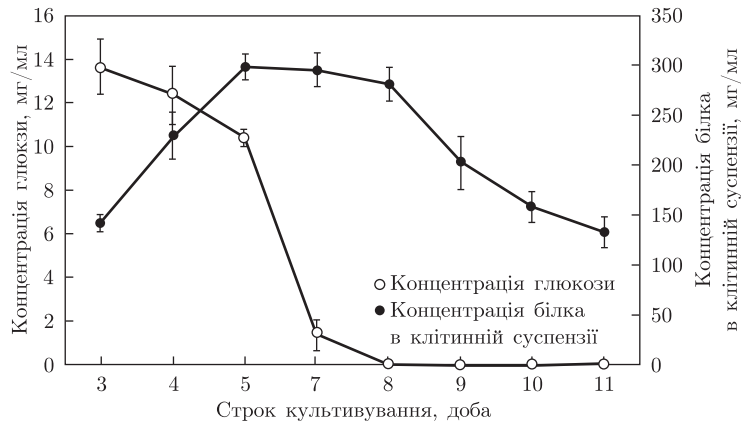
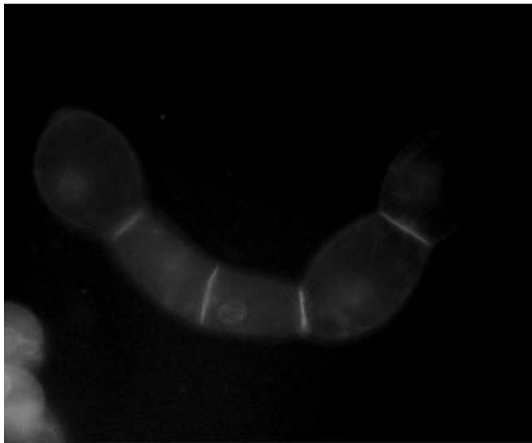


Рис. 1. Динаміка виснаження сахарози в культуральному середовищі та зміни в концентрації білка клітин ВУ-2 в умовах тривалого культивування

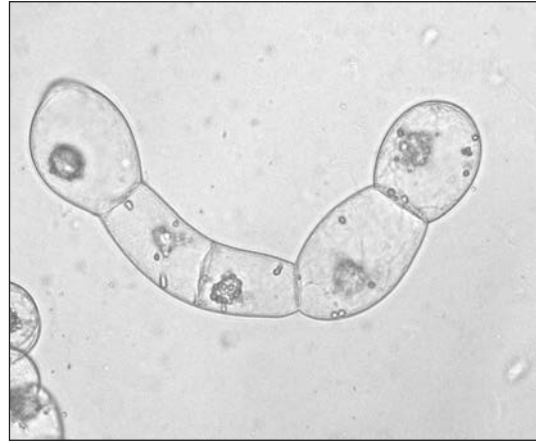
го білка в суспензії клітин. Колориметричне визначення концентрації сахарози виявило її стрімке падіння після 5-ї доби, що відповідає переходу культури в стаціонарну стадію росту. На 7-му добу культивування концентрація сахарози знижувалася до критичного значення — 1,4 мг/мл; більш пізні часові проміжки (8-ма–11-та доба) відзначалися повною відсутністю сахарози в живильному середовищі (рис. 1). Водночас зворотно пропорційною виявилась динаміка накопичення білка в клітинній суспензії. На 5-ту добу концентрація білка (300 мг/мл) досягла максимального рівня і залишалась такою до 8-ї доби включно, що відповідає стаціонарній стадії росту культури. Надалі, починаючи з 9-ї доби культивування, відбувалося поступове, статистично достовірне зниження даного показника, значення якого на останньому часовому проміжку (11-та доба) було більш ніж удвічі меншим за максимальне (див. рис. 1). Така динаміка зниження концентрації білка збігається в часі з різким падінням вмісту сахарози в живильному середовищі і, ймовірно, є наслідком його виснаження.

Логічно припустити, що за відсутності сахарози для задоволення трофічних потреб рослинна клітина вдається до використання внутрішніх джерел енергії. Так, іншими дослідниками показано, що заміна живильного середовища на таке, що не містить сахарози, викликала утворення аутофагосом у клітинах лінії ВУ-2. Дані структури містили кислу фосфатазу, вакуолярну  $H^+$ -АТФазу та цистеїнові протеази, що може свідчити про реалізацію макроаутофагічного типу відповіді на цей стресовий чинник [12]. Наслідком цих процесів може бути гідроліз клітиною власних білків шляхом аутофагії [13, 14]. Для прижиттєвого дослідження розвитку аутофагії в клітинах тютюну ВУ-2 нами було використано флуоресцентний барвник монодансилкадаверин, який є загальноживимим маркером аутофагосом — двомембранних органел, що беруть участь у деградації як макромолекул, так і інших органел [15]. На морфологічному рівні процес аутофагії в клітинах ВУ-2 характеризувався утворенням у клітині множинних вакуолярних структур, локалізованих дифузно в цитоплазмі, або таких, що утворюють скупчення в перинуклеарному просторі (рис. 2).

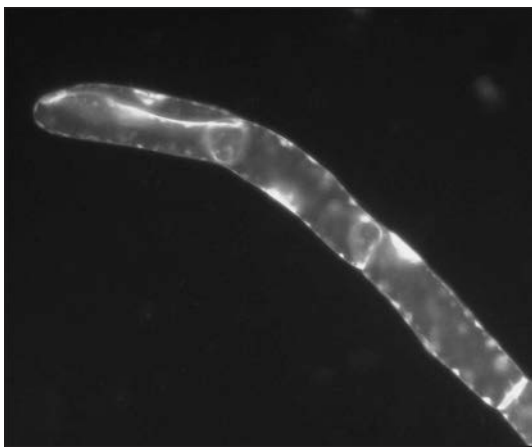
У результаті мікроскопічних досліджень відмічено чітку синхронізацію в часі процесів виснаження сахарози в живильному середовищі, зниження концентрації білка та збільшення відсотка клітин з морфологічними ознаками аутофагії. Так, на початкових стадіях культивування при наявності в середовищі цукрів кількість клітин з аутофагією не перевищувала 3%. При різкому зниженні концентрації сахарози на 7-му добу спостерігалася тенденція



*a*



*б*



*в*



*г*

Рис. 2. Морфологічні ознаки аутофагії в клітинах ВУ-2.

*a, б* — клітини на 4-ту добу культивування, відсутність аутофагосом; *в, г* — клітини на 9-ту добу культивування, спостерігаються численні аутофагосоми;

*a, в* — забарвлення клітин монодансилкадаверином; *б, г* — загальна морфологія клітин

до розвитку аутофагії зі збільшенням позитивно забарвлених клітин до 7%. У подальшому процес набував ще більшого поширення, і на 8-му, 9-ту та 10-ту добу 15, 19 та 31% клітин відповідно містили аутофагосоми. На 11-ту добу культивування цей показник мав максимальне значення і становив 42% (рис. 3). Отже, можна впевнено стверджувати, що в умовах метаболічного стресу, одним з аспектів якого є виснаження живильного середовища, розвиток аутофагії є адаптивним механізмом забезпечення трофічних процесів клітини. Слід зазначити, що клітини ВУ-2 виявляли досить стабільні показники виживання в умовах тривалого культивування. Так, якщо впродовж стандартного строку культивування кількість загиблених клітин, що визначали за забарвленням пропідій йодидом, не перевищувала 7%, через 11 днів показник загибелі клітин становив 21,5%. Високий відсоток виживання клітин свідчить про достовірність отриманих результатів та адекватність даної моделі для відтворення умов аутофагії в клітинах лінії ВУ-2.

Основним завданням дослідження було з'ясування змін функціонального стану мікротрубочок при розвитку аутофагії, а саме ацетилювання  $\alpha$ -тубуліну. Для проведення та-

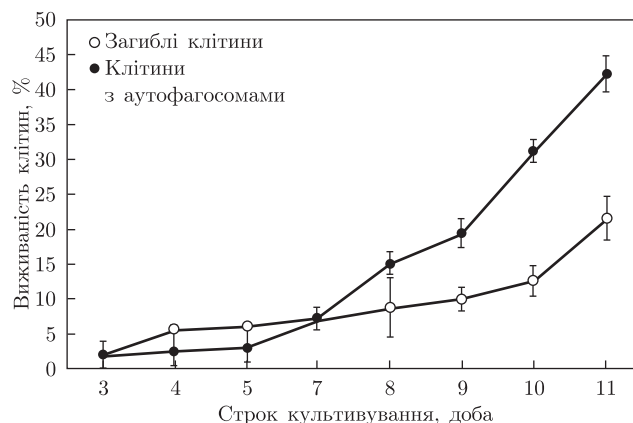


Рис. 3. Динаміка виживаності клітин BY-2 та розвиток аутофагії протягом 11-добового культивування

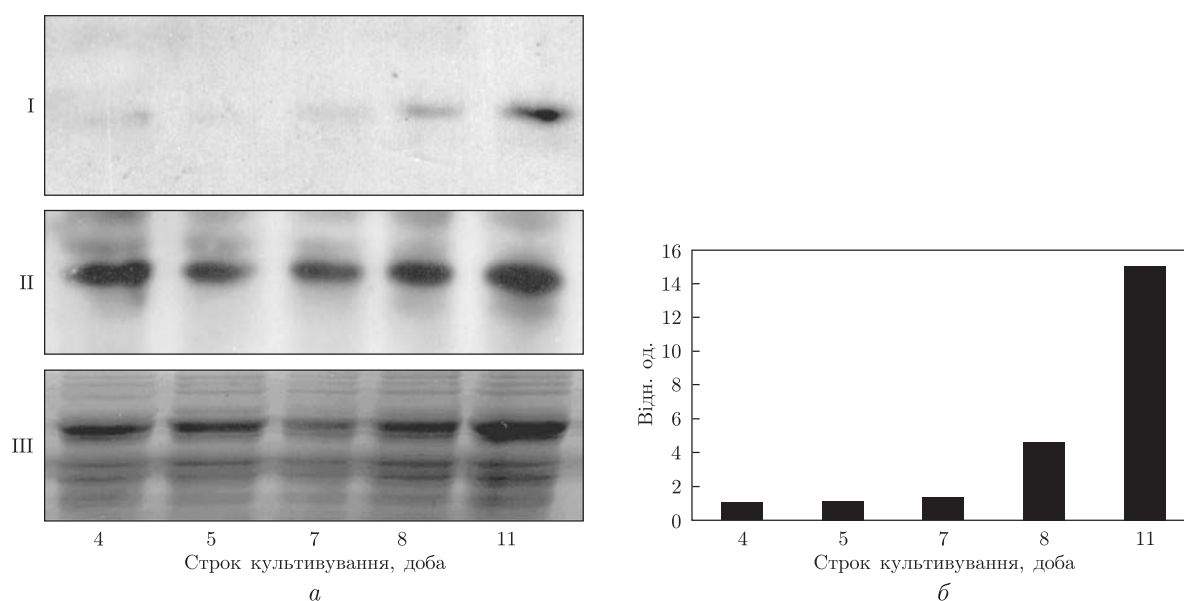


Рис. 4. Вестерн-блот аналіз ацетилювання  $\alpha$ -тубуліну в клітинах BY-2 за умов аутофагії (а); I — ідентифікація рівня ацетилювання  $\alpha$ -тубуліну з використанням антитіл T6793, II — ідентифікація рівня  $\alpha$ -тубуліну з використанням антитіл TU-01, III — контроль нанесення зразків (нітроцелюлозна мембрана після електропереносу, забарвлення Ронсеау S); б — співвідношення рівня ацетильованого  $\alpha$ -тубуліну до загального рівня цього білка

кого аналізу використовували ті ж самі зразки клітин, для яких у зазначені вище строки досліджували рівень виживання клітин, концентрацію сахарози та загального білка, а також наявність аутофагії. Для точного кількісного порівняння рівня ацетильованого  $\alpha$ -тубуліну відносно загального проводили вестерн-блот аналіз з використанням антитіл до ацетильованого та  $\alpha$ -тубуліну взагалі на одній мембрані, застосовуючи повторну імунодетекцію. В результаті було встановлено достовірне гіперацетилювання  $\alpha$ -тубуліну в клітинах на 8-му–11-ту добу культивування (рис. 4, а), що збігається в часі з посиленням процесів аутофагії, описаних вище. За допомогою денситометричного аналізу отриманих результатів імунодетекції виявлено збільшення кількості модифікованого  $\alpha$ -тубуліну в 3,5 рази на 8-му добу порівняно з 7-ю добою і в 11,5 рази — на 11-ту

добу. Наявність певного низького базального рівня ацетилювання  $\alpha$ -тубуліну на ранніх стадіях культивування клітин ВУ-2 збігається з незначною, у межах кількох відсотків, кількістю клітин з ознаками аутофагії, що визначались для цих же часових проміжків.

Таким чином, беручи до уваги літературні дані про залучення цитоскелета до опосередкування розвитку аутофагії та ту важливу роль, що відводиться ацетилюванню  $\alpha$ -тубуліну у формуванні функціонального стану мікротрубочок у тваринній клітині, можна стверджувати про існування у рослин подібних механізмів залучення цитоскелета до реалізації механізмів аутофагії.

1. Liu Y., Bassham D. C. Autophagy: pathways for self-eating in plant cells // *Ann. Rev. Plant Biol.* – 2012. – **63**. – P. 215–237.
2. Bassham D. C., Laporte M., Marty F. et al. Autophagy in development and stress responses of plants // *Autophagy*. – 2006. – **2**, No 1. – P. 2–11.
3. Monastyrska I., Rieter E., Klionsky D. J., Reggiori F. Multiple roles of the cytoskeleton in autophagy // *Biol. Rev. Cambridge Phil. Soc.* – 2009. – **84**, No 3. – P. 431–448.
4. Etienne-Manneville S. From signaling pathways to microtubule dynamics: the key players // *Curr. Opin. Cell Biol.* – 2010. – **22**, No 1. – P. 104–111.
5. Fass E., Shvets E., Degani I. et al. Microtubules support production of starvation-induced autophagosomes but not their targeting and fusion with lysosomes // *J. Biol. Chem.* – 2006. – **281**. – P. 36303–36316.
6. Jahreiss L., Menzies F. M., Rubinsztein D. C. The itinerary of autophagosomes: from peripheral formation to kiss-and-run fusion with lysosomes // *Traffic*. – 2008. – **9**. – P. 574–587.
7. Verhey K. J., Gaertig J. The tubulin code // *Cell Cycle*. – 2007. – **6**, Is. 17. – P. 2152–2160.
8. Blume Y. B., Smertenko A., Ostapets N. N. et al. Post-translational modifications of plant tubulin // *Cell Biol. Int.* – 1997. – **21**. – P. 918–920.
9. Geeraert C., Ratier A., Pfisterer S. G. et al. Starvation-induced hyperacetylation of tubulin is required for the stimulation of autophagy by nutrient deprivation // *J. Biol. Chem.* – 2010. – **285**, No 31. – P. 24184–24194.
10. Блюм Я. Б., Литвин Д. И., Шеремет Я. А., Красильченко Ю. А., Емец А. И. Нитротирозилирование как посттрансляционная модификация  $\alpha$ -тубулина в клетках ВУ-2 // *Доп. НАН України*. – 2011. – № 7. – С. 161–166.
11. Bradford M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // *Anal. Biochem.* – 1976. – **72**. – P. 248–254.
12. Takatsuka C., Inoue Y., Higuchi T. et al. Autophagy in tobacco BY-2 cells cultured under sucrose starvation conditions: isolation of the autolysosome and its characterization // *Plant Cell Physiol.* – 2011. – **52**, No 12. – P. 2074. – 2087.
13. Kaushik S., Singh R., Cuervo A. M. Autophagic pathways and metabolic stress // *Diabetes Obes. Metab.* – 2010. – **12**, No 2. – P. 4–14.
14. Mizushima N., Klionsky D. J. Protein turnover via autophagy: implications for metabolism // *Ann. Rev. Nutr.* – 2007. – **27**. – P. 19–40.
15. Biederbick A., Kern H. F., Elsässer H. P. Monodansylcadaverine (MDC) is a specific in vivo marker for autophagic vacuoles // *Eur. J. Cell Biol.* – 1995. – **66**, No 1. – P. 3–14.



Д. И. Литвин, А. И. Емец, академик НАН Украины Я. Б. Блюм

**Развитию аутофагии в клетках ВУ-2 (*Nicotiana tabacum*)  
сопутствует ацетилирование  $\alpha$ -тубулина**

*Исследованы характеристики развития и протекания процессов аутофагии, индуцированных метаболическим стрессом, а также связанные с этим изменения ацетилирования  $\alpha$ -тубулина в клетках ВУ-2 в условиях длительного культивирования суспензионной культуры. Показано, что истощение сахарозы в культивационной среде приводит к стремительному развитию аутофагии, что сопровождается, в свою очередь, снижением уровня белка в клетках. С помощью вестерн-блот анализа показано гиперацетилирование  $\alpha$ -тубулина, четко коррелирующее по времени с данными показателями. Полученные результаты свидетельствуют о роли этой посттрансляционной модификации тубулина в поддержании функционального состояния цитоскелета, необходимого для реализации аутофагии в растительной клетке.*

D. I. Lytvyn, A. I. Yemets, Academician of the NAS of Ukraine Ya. B. Blume

**Development of autophagy in ВУ-2 (*Nicotiana tabacum*) cells is  
accompanied by acetylation of  $\alpha$ -tubulin**

*The characteristics of autophagy development induced by metabolic stress related to prolonged cultivation of ВУ-2 cells suspension culture, as well as changes in the acetylation level of  $\alpha$ -tubulin, were studied. It was shown that the depletion of sucrose in a cultivation medium leads to the rapid development of autophagy, which is accompanied by a reduced protein level in cells. Using the Western blot analysis, the hyperacetylation of  $\alpha$ -tubulin was discovered that was clearly correlated in time with the titled characteristics. Obtained data suggest a role for this posttranslational modification of tubulin in the maintaining of a functional state of the cytoskeleton that is necessary for the implementation of autophagy in plant cell.*



УДК 574:504.064.3:477.25

О. Г. Луцишин, І. К. Тесленко, Т. В. Белошапка, І. В. Ткаченко

## Адаптація деревних рослин техногенно трансформованих урбоедафотопів (на прикладі м. Київ)

(Представлено академіком НАН України Д. М. Гродзинським)

*Досліджується ендогенна та внутрішньовидова мінливість індикаторних морфофізіологічних ознак функціонального стану найбільш поширених видів деревних рослин техногенно трансформованих урбоедафотопів у довкіллі м. Київ: їх амплітуда мінливості, направленість мінливості індикаторних ознак та оцінка їх адаптивного потенціалу (онтогенетичного і філогенетичного) залежно від виду і досліджених індикаторних ознак.*

Розглядаються проблеми адаптації й виживання деревних рослин у вуличних насадженнях міста, де рівень техногенного забруднення фітотоксикантами у ґрунті та фітомасі рослин знаходиться на межі кризових концентрацій [1]. При цьому необхідно відзначити, що для довкілля Київського мегаполісу характерна особлива специфіка техногенного забруднення за складом забруднюючих сполук, де основними носіями  $Pb^{2+}$  і  $Cd^{2+}$  є автотранспортні викиди (>90,0% загального техногенного забруднення). Накопичення  $Pb^{2+}$  й  $Cd^{2+}$  залежить від виду дерев та їх розташування вздовж автотраси, наприклад, для клена гостролистого концентрація  $Pb^{2+}$  коливається в ґрунті в зоні кореневої системи від 41,7 до 80,5 мг/кг (20,8–40,2 ГДК) відповідно, у листках 7,83–13,50 мг/кг сухої маси листків (15,8–27,0 ГДК), що за нормативними оцінками є кризовими концентраціями.

Джерелом  $Na^+$  й  $Cl^-$  є новий для міста фактор — ненормоване внесення у довкілля високих концентрацій технічної солі  $NaCl$ , як засіб боротьби проти ожеледиці в зимовий період, де іони  $Na^+$  при високих концентраціях у листках (0,76% для клена гостролистого, вул. Івана Кудрі; 1,28% для липи серцелистої, просп. 40-річчя Жовтня; 2,0% для гіркокаштана звичайного, просп. Науки) є агресивними фітотоксикантами і основними чинниками некротизації листяного покриву крони дерев. При цьому вплив урботехногенного забруднення на деревні насадження проявляється зміною індикаторних ознак функціонального стану дерев як реакція-відповідь рослинного організму, що супроводжується формуванням адаптивно-захисних механізмів виживання [2–4]. Системні дослідження в цьому напрямі та

© О. Г. Луцишин, І. К. Тесленко, Т. В. Белошапка, І. В. Ткаченко, 2013

природоохоронні заходи в столиці практично відсутні, тому проблема адаптації та виживання дерев у вуличних насадженнях є актуальною, оскільки рівень техногенного забруднення в довкіллі постійно зростає й наростання темпів деградації рослинності в довкіллі невідворотне.

Критеріями оцінки адаптивних реакцій використанні основні фітоіндикаторні показники, які характеризують функціональний стан рослин (площа, довжина, ширина, індекс форми листків, накопичення біомаси листків, річний приріст дерев, інтенсивність фотосинтетичних процесів за індексом  $F_m$  — індукції флуоресценції хлорофілу в листках).

Об'єктом дослідження вибрано види дерев, найбільш поширених у вуличних насадженнях: липи серцелистої (*Tilia cordata* Mill.), клена гостролистого (*Acer platanoides* L.), гіркокаштана звичайного (*Aesculus hippocastanum* L.), тополі пірамідальної (*Populus pyramidalis* R a z.), де контрольним тест-об'єктом є природна зона лісового масиву Феофанії.

Дослідження специфіки реалізації формування адаптивного потенціалу на рівні індивідуального рослинного організму та на рівні виду в умовах техногенних урбодафотопів ґрунтується на аналізі ендегенної та внутрішньовидової мінливості фітоіндикаторних морфологічних ознак дерев різних видів у міських насадженнях, що дає змогу оцінити їх адаптивний потенціал для всіх фітоіндикаторних параметрів окремо.

Оцінку ендегенної та внутрішньовидової мінливості проводили за абсолютними значеннями морфологічних ознак та їх коефіцієнтів варіації ( $C_v$ , %) з використанням емпіричної шкали мінливості ознак за С. А. Мамаєвим [5]. Адаптивний потенціал (%) визначали графічним методом за кривими мінливості морфологічних ознак техногенних урбодафотопів відносно кривих мінливості їх контрольного тест-об'єкта як природної зони [6]. Індекс стійкості рослин ( $I_c$ ) в умовах техноурбодафотопів вираховували як відношення величин їх морфологічних показників до величин контрольного тест-об'єкта. Для визначення індексу ( $K_i$ ) загального фітотоксичного забруднення елементами Na, Cl, Pb, Cd ґрунту і фітомаси рослин було використано математичну формулу, запропоновану авторами [7]. Статистичну обробку отриманих даних проводили за стандартними методиками з використанням комп'ютерної програми MS Excel з довірчою вірогідністю 0,95.

Нашими попередніми дослідженнями показано, що катастрофічний функціональний стан вуличних деревних насаджень столиці зумовлений хронічною дією надмірних концентрацій фітотоксичних елементів, до яких деревні рослини еволюційно не пристосовані [8, 9]. При цьому життєздатність рослин за індексом  $I_c$  морфологічних ознак різних видів дерев становить  $< 1,0$ , що свідчить про пригнічення їх життєздатності в умовах техногенного навантаження, проте ступінь пригнічення залежить від виду дерев. За зростанням чутливості до фітотоксичного забруднення проаналізовані види за величинами  $I_c$  розташовуються в ряд: тополя пірамідальна  $>$  клен гостролистий  $>$  гіркокаштан звичайний  $>$  липа серцелиста. При цьому різні за стійкістю види дерев мають різну стратегію захисту та адаптації. В першу чергу, це відноситься до специфіки біоакумулюючої здатності рослин та селективної локалізації фітотоксичних елементів в окремих органах і тканинах. Найвищою акумулюючою здатністю за величинами  $K_i$  загального токсичного навантаження фітотоксикантами ( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) на ґрунт у зоні кореневої системи та фітомасу рослин (коріння, листки, кора) володіють асиміляційні системи рослин липи серцелистої, клена гостролистого, гіркокаштана звичайного, за винятком тополі пірамідальної, де основна частина токсичних елементів акумулюється в корінні (рис. 1). Виявлена видова специфічність стратегії біоакумуляції та локалізації фітотоксичних елементів у різних органах рослин мо-

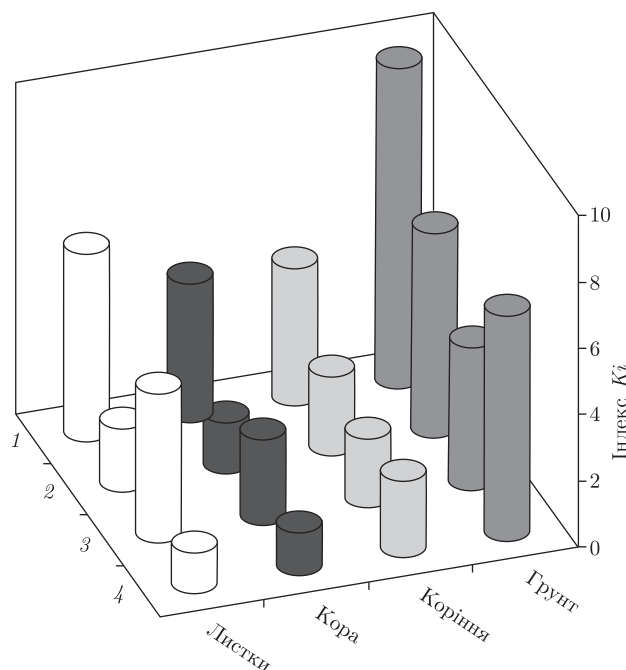


Рис. 1. Індекс ( $K_i$ ) загального токсичного навантаження на ґрунт і фітомасу деревних рослин урбоєдафотопів м. Київ.  
 Види рослин: 1 — липа серцелиста; 2 — гіркокаштан звичайний; 3 — клен гостролистий; 4 — тополя пірамідальна

же визначати мінливість і адаптивну стратегію відповідних змін морфофізіологічних ознак і стійкість дерев в урбанізованому середовищі.

Варіабельність фітоіндикаторних морфофізіологічних ознак функціонального стану дерев техноурбоєкосистем є важливою характеристикою, оскільки використовується в даних дослідженнях як критерій здатності деревних рослин адаптуватися до екстремальних умов довкілля [3, 5, 6]. Дослідження закономірностей і динаміки мінливості в градієнті токсичного навантаження дозволяє визначити направленість адаптивних змін індикаторних ознак на рівні окремих індивідумів (ендогенна варіабельність) і на рівні виду (внутрішньовидова варіабельність), оцінити величину амплітуди мінливості за коефіцієнтом варіації та встановити адаптивний потенціал як інтегральної величини різних видів адаптації.

Амплітуда ендегенної та внутрішньовидової (рис. 2) мінливості морфофізіологічних ознак (площа, довжина, ширина, індекс форми листків, інтенсивність фотосинтетичних процесів за індексом  $Fm$ , накопичення біомаси листків) липи серцелистої, клена гостролистого та гіркокаштана звичайного зростає в умовах техногенно трансформованих урбоєдафотопів з яскраво вираженою лівосторонньою (негативною) асиметрією кривих мінливості ( $a$  на рис. 3). Отже, направленість адаптивних змін індикаторних параметрів відбувається в напрямі мінімізації функцій, таких як зниження рівня метаболізму (накопичення біомаси, фотосинтетичної активності), що проявляється в блокуванні ростових процесів у вигляді зменшення морфометричних розмірів листків у напрямі ксерофітизації [3, 10, 11]. При цьому спостерігалась як видова специфіка мінливості функціональних параметрів, так і на рівні окремих морфофізіологічних ознак за їх амплітудою мінливості. Так, амплітуда мін-

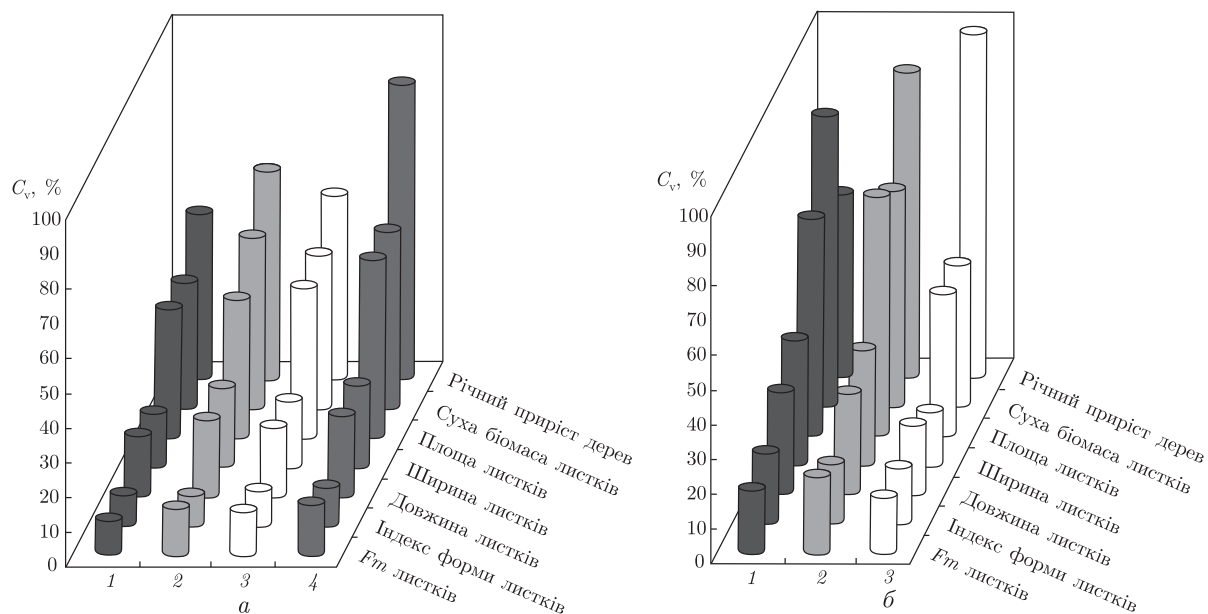


Рис. 2. Амплітуда ендогенної та внутрішньовидової мінливості морфофізіологічних ознак деревних рослин техногенно трансформованих урбоедафотопів ( $Fm$  — індекс індукції флуоресценції хлорофілу):  
 а — амплітуда кривих ендогенної і внутрішньовидової мінливості морфофізіологічних ознак деревних рослин липи серцелистої лісового масиву Феоданії (природна зона) та у вуличних насадженнях просп. 40-річчя Жовтня (техногенна зона).

Види рослин: 1 — липа серцелиста (природна зона, ендогенна); 2 — липа серцелиста (техногенна зона, ендогенна); 3 — липа серцелиста (природна зона, внутрішньовидова); 4 — липа серцелиста (техногенна зона, внутрішньовидова);

б — амплітуда кривих внутрішньовидової мінливості морфофізіологічних ознак різних видів деревних рослин у вуличних насадженнях м. Києва.

Види рослин: 1 — гіркокаштан звичайний (просп. Ю. Гагаріна); 2 — клен гостролистий (вул. Івана Кудрі); 3 — тополя пірамідальна (просп. Воз'єднання)

ливості показника річного приросту дерев для цих видів при техногенному навантаженні знижується, що розглядається у науковій літературі як адаптація до змінених умов середовища [3].

Криві мінливості морфофізіологічних показників тополі пірамідальної залежно від фітоіндикаторних показників характеризуються слабкою асиметрією (показник інтенсивності фотосинтетичних процесів за індексом  $Fm$ ) або практично не відрізняються від кривих природної зони, проте амплітуда їх мінливості рівна або нижча контрольного тест-об'єкта, що властиво для більш стійких видів (див. б на рис. 3). Крім того, специфічність характеру варіабельності проявляється на рівні окремих ознак: для кожної групи ознак притаманний свій рівень ендогенної та внутрішньовидової мінливості. За шкалою рівнів мінливості С. А. Мамаєва [5], окремі ознаки можна віднести до низьких рівнів (показник вмісту води у листках), відповідно до середніх — варіабельність індексу  $Fm$ , індексу форми листків; високих рівнів — варіабельність площі, довжини, ширини листків; дуже високих — накопичення біомаси листків, річний приріст дерев для чутливих видів. Для тополі пірамідальної середній рівень мінливості мають ознаки довжини, ширини, індексу форми, індексу флуоресценції хлорофілу  $Fm$ ; до більш високого — мінливість показників площі, накопичення біомаси та річного приросту дерев.

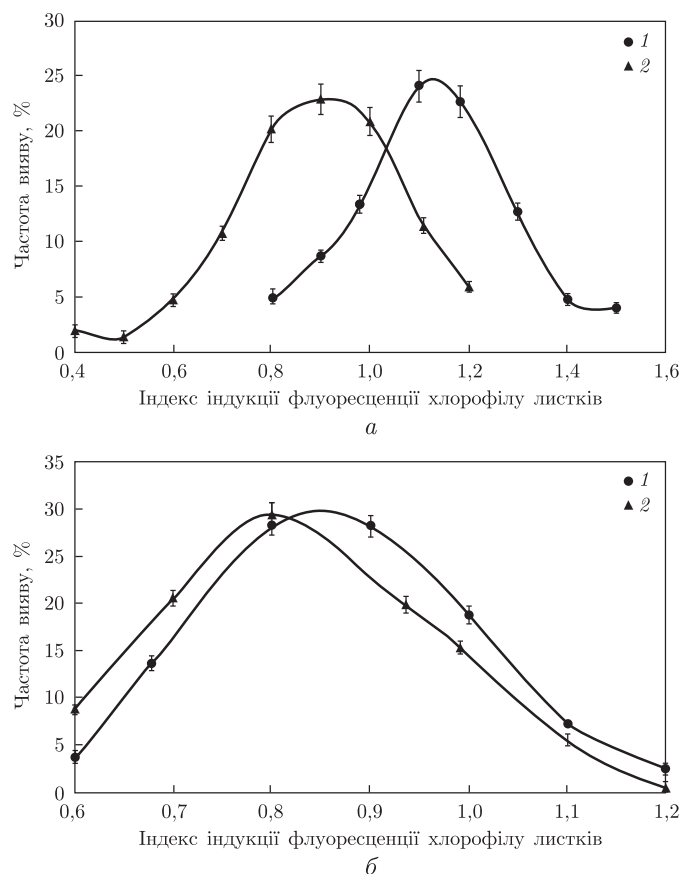


Рис. 3. Криві мінливості інтенсивності фотосинтетичних процесів за індексом індукції флуоресценції хлорофілу листків різних за стійкістю видів деревних рослин. *Гірकोкаштан звичайний*: а — лісовий масив Феофанії (1), просп. Ю. Гагаріна (2); *тополя пірамідальна*: б — лісовий масив Феофанії (1), просп. Воз'єднання (2)

Адаптивна можливість рослин визначає рівень їх стійкості, де стійкість рослин до стресів характеризується як здатність організму повністю здійснювати свої основні життєві функції в несприятливих умовах зовнішнього середовища, а мірою стійкості, яка відображає кількісну величину цієї здатності, є рівень адаптивного потенціалу. Досліджені нами варіаційні криві основних фітоіндикаторних ознак чутливих видів в умовах дії фітотоксикантів мають негативну асиметрію і частково перекриваються з природним розподілом, що дозволяє оцінити, якою мірою зміни функціональних параметрів відповідають умовам природних едафотопів (див. рис. 3). Адаптовані до токсичного впливу індикаторні ознаки зберігають тим більшу здатність адекватно реагувати на техногенне забруднення, чим сильніше перекриваються варіаційні криві їх параметрів з природними. Тому, кількісно міру такої адаптивності в умовах техногенно сформованих урбоедафотопів можна вирахувати за величиною площі перекривання кривих мінливості ознак природної та урбанofлори [6]. За значеннями адаптивного потенціалу морфологічні ознаки (площа, довжина, ширина, індекс форми листків, річний приріст дерев) чутливих видів дерев при критичних рівнях фітотоксичного навантаження характеризуються низькою адаптивністю: адаптивний потенціал досліджених ознак для липи серцелистої коливається в межах 21,33–30,89% (онтогенетична адаптація), відповідно філогенетична адаптація — 26,56–51,25% (липа серцелис-

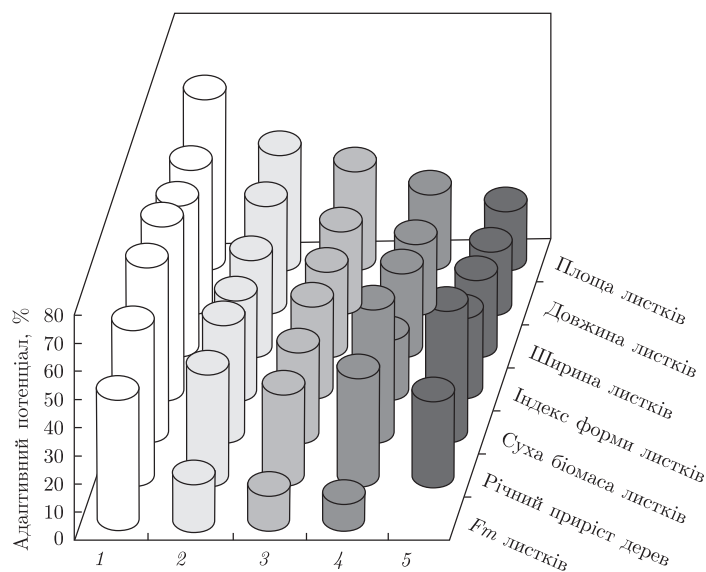


Рис. 4. Адаптивний потенціал морфофізіологічних ознак деревних рослин техногенно трансформованих урбоедафотопів ( $F_m$  — індекс індукції флуоресценції хлорофілу).

Види рослин: 1 — тополя пірамідальна (філогенетична адаптація); 2 — гіркокаштан звичайний (філогенетична адаптація); 3 — клен гостролистий (філогенетична адаптація); 4 — липа серцелиста (філогенетична адаптація); 5 — липа серцелиста (онтогенетична адаптація)

та), 25,67–35,37% (клен гостролистий) і 34,76–41,51% (гіркокаштан звичайний) (рис. 4). Однак при зниженні техногенного навантаження, як це спостерігалось у міському парку ім. О. Пушкіна, адаптивний потенціал для показника площі листків липи серцелистої зростає до 58,70%. Більш висока адаптивність виявлена для показника сухої речовини листків, де адаптивний потенціал коливався в межах 32,06–47,35%.

Адаптація за фітоіндикаторними показниками тополі пірамідальної виявилась найвищою: адаптивний потенціал знаходиться в межах 51,80% (довжина листків)–63,20% (індекс форми листків). При цьому фотосинтетичні процеси за індексом  $F_m$  характеризуються слабким рівнем адаптації для чутливих видів дерев (9,49–16,44%), однак для відносно стійкого виду тополі пірамідальної виявився порівняно високим (46,70%). За значенням адаптивного потенціалу індексу  $F_m$  досліджені види дерев можна розташувати в ряд: тополя пірамідальна (46,70%) > гіркокаштан звичайний (16,44%) > клен гостролистий (12,58%) > липа серцелиста (9,49%).

Таким чином, в умовах техногенно трансформованих урбоедафотопів рівень адаптації найбільш поширених у вуличних насадженнях видів дерев за їх основними фітоіндикаторними показниками катастрофічно низький для чутливих видів (липи серцелистої, клена гостролистого, гіркокаштана звичайного) і знаходиться на межі виживання/загибелі. Вуличні деревні насадження, в тому числі тополя пірамідальна, незважаючи на більш високі параметри адаптації, неспроможні адаптуватися до тих рівнів токсичного забруднення, які на сьогодні існують у доквітлі міста.

1. Луцишин О. Г., Радченко В. Г., Палапа Н. В., Яворовський П. П. Моніторинг забруднення систем ґрунт – рослина фітотоксичними елементами в зелених зонах м. Київ // Доп. НАН України. – 2010. – № 2. – С. 194–199.

2. Луцишин О. Г., Радченко В. Г., Палапа Н. В., Яворовський П. П. Макроморфологічні зміни реакції-відповіді рослинних організмів деревних вуличних насаджень Київського мегаполісу при стресових рівнях техногенного забруднення // Там само. – 2010. – № 6. – С. 180–187.
3. Коршиков И. И. Адаптация растений к условиям техногенно загрязненной среды. – Киев: Наук. думка, 1996. – 239 с.
4. Петрушенко В. В. Адаптивные реакции растений: физико-химический аспект. – Киев: Вища шк., 1981. – 184 с.
5. Мамаев С. А. Основные принципы методики исследования внутривидовой изменчивости древесных растений // Индивидуальная эколого-географическая изменчивость растений: Сб. науч. тр. – Свердловск: Урал. науч. центр АН СССР, 1975. – С. 3–16.
6. Безель В. С., Позолотина В. Н., Бельский Е. А., Жуйкова Т. В. Изменчивость популяционных параметров: адаптация к токсическим факторам среды // Экология. – 2001. – № 6. – С. 447–453.
7. Позолотина В. Н., Антонова Е. В., Безель В. С. и др. Пути адаптации ценопопуляций одуванчика лекарственного к длительному химическому и радиационному воздействию // Там же. – 2006. – № 6. – С. 440–445.
8. Луцишин О. Г., Радченко В. Г., Палапа Н. В., Яворовський П. П. Морфологічна оцінка стану ростових процесів деревних рослин Київського мегаполісу до умов техногенного забруднення довкілля // Там само. – 2010. – № 7. – С. 188–195.
9. Луцишин О. Г., Белошарка Т. В., Тесленко І. К., Безлюдна А. О. Функціональний стан деревних рослин в умовах техногенно сформованих урбоекотопів (на прикладі м. Київ) // Materialy VIII Miedzunar. nauk.-prakt. konf. "Nauka: teoria I praktyka – 2012", 7–15 sierp. – Przemysl: Ekologia, 2012. – Vol. 9. – P. 8–17.
10. Гнатів П. С. Особливості адаптації дерев в антропогенному довкіллі // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Біологія. – 2001. – № 1. – С. 100–102.
11. Удовенко Г. В. Диагностика устойчивости растений к стрессовым воздействиям. – Ленинград: АН СССР, 1988. – 228 с.

Науковий центр екомоніторингу та біорізноманіття  
мегаполісу НАН України, Київ

Надійшло до редакції 12.12.2012

**Е. Г. Луцишин, И. К. Тесленко, Т. В. Белошарка, И. В. Ткаченко**

### **Адаптация древесных растений техногенно трансформированных урбоэдафотопов (на примере г. Киев)**

*Исследуется эндогенная и внутривидовая изменчивость фитоиндикаторных морфологических признаков функционального состояния наиболее распространенных видов древесных растений техногенно трансформированных урбоэдафотопов в окружающей среде г. Киев: амплитуда изменчивости фитоиндикаторных признаков и оценка их адаптивного потенциала (онтогенетического и филогенетического) в зависимости от вида и исследованных фитоиндикаторных признаков.*

**O. H. Lutsyshyn, I. K. Teslenko, T. V. Byeloshapka, I. V. Tkachenko**

### **Adaptation of trees in technologically transformed urbanhabitats (by the example of Kyiv)**

*We study the endogenous and intraspecific variability of indicator morphophysiological features of a functional state of the most common species of trees as technogenically transformed urbanhabitats in Kyiv: amplitude of their variability, direction of the variability of indicator signs, and the estimate of their adaptive capacity (ontogenetic and phylogenetic) depending on the species and the studied indicator signs.*