



**ОПОВІДІ**  
НАЦІОНАЛЬНОЇ  
АКАДЕМІЇ НАУК  
УКРАЇНИ

1 • 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. Єремеєв, В. О. Іванов, І. М. Коваленко, С. В. Комісаренко, В. П. Кухар, В. М. Локтєв, О. О. Мойбенко, В. В. Моргун, І. М. Неклюдов, В. Д. Походенко, І. К. Походня, А. М. Самойленко, В. П. Семиноженко, І. В. Сергієнко, В. І. Старostenko, Б. С. Стогній, В. М. Шестопалов, Я. С. Яцків

## Зміст

---

### Математика

Городецький В. В., Мартинюк О. В., Петришин Р. І. Задача Коші для одного класу сингулярних еволюційних рівнянь .....	7
Курдаченко Л. А., Семко М. М. Групи, у яких нормальні замкнення циклічних підгруп мають обмежені скінченні ранги Хірша–Зайцева .....	14
Покутний О. О. Про розвинення методу рядів Неймана узагальненого обертання на спектрі оператора в просторах Банаха та Фреше .....	19
Чуйко С. М. Ускорение сходимости итерационной схемы для нелинейной нетеровой краевой задачи .....	24

### Інформатика та кібернетика

Грицук В. В., Цмоць І. Г., Теслюк В. М. Методологія системного проектування нейрокомп'ютерних засобів мобільних робототехнічних систем .....	30
Михайлюк В. О. Поліноміальна порогова реоптимізація задач про узагальнену виконуваність з предикатами обмеженої розмірності .....	37
Скобелев В. В. О гомоморфизмах автоматов на многообразиях над кольцом .....	42

### Механіка

Мартынюк А. А. Об устойчивости движения при интервальных начальных условиях ...	47
Кіт Г. С., Галазюк О. В. Плоска деформація тіла зі стрічковою пеленою теплових джерел або диполів .....	53
Попадюк І. Й., Шацький І. П., Шона В. М. Фрикційний контакт циліндричної оболонки з деформівним заповнювачем при немонотонному навантаженні .....	59

### Фізика

Келемен В. И., Ремета Е. Ю. Релятивистский оптический потенциал и характеристики процесса упругого рассеяния электрона на тяжелом атоме .....	65
Мамуня Є. П., Матковська О. К., Шандрук М. І., Лебедев Є. В. Електричні властивості іонпровідних епоксінеорганічних полімерів .....	72

### Матеріалознавство

Закарян Д. А., Хачатрян А. В. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в системе LaB <sub>6</sub> –MeB <sub>2</sub> в рамках метода псевдопотенциалов .....	77
Плющай I. B., Макара В. А., Плющай О. I. Магнітний стан крайової дислокації в кремнії .....	83
Семиноженко В. П., Матвиенко О. О., Крыжановская А. С., Савчин Ю. Н., Погорелова Н. В., Ващенко В. В., Толмачев О. В. Наногибридные электролюминесцентные гетероструктуры на основе поли(диоктилфлуорена) и градиентных квантовых точек CdZnSeS .....	89

## **Науки про Землю**

<i>Еремеев В. Н., Букатов А. Е., Букатов А. А., Бабий М. В.</i> Межгодовая изменчивость теплобмена океана и атмосферы в Антарктике .....	96
<i>Полонский А. Б., Шокурова И. Г.</i> Долговременная изменчивость температуры и солености в Черном море и ее причины .....	105
<i>Ходоровский А. Я., Апостолов А. А.</i> Метод количественного выделения систем линеаментов .....	111

## **Хімія**

<i>Бабич І. В., Рябов С. В., Бойко В. В., Дмитрієва Т. В., Бортницький В. І., Козлов О. В., Керча Ю. Ю.</i> Комплекси включення циклодекстринів з альбуміном .....	118
<i>Каряка Н. С., Слива Т. Ю., Трачевський В. В., Знов'як К. О., Амірханов В. М.</i> Синтез та спектральні дослідження комплексів лантаноїдів на основі диметил-N-бензойламідофосфату у неводних розчинах та кристалічному стані .....	123
<i>Макеєва Л. В., Гладир І. І., Рожснова Р. А., Демченко І. Б.</i> Розробка методу синтезу фолат-кон'югованого фероцену .....	132
<i>Огар Г. О., Долинська Л. В., Шевчук О. М., Токарев В. С.</i> Синтез та властивості макрофотоініціатора на основі бензоїну .....	138

## **Біологія**

<i>Гребнева Е. А.</i> Три источника немишленных мутаций замены оснований, образующихся после облучения молекулы ДНК ультрафиолетовым светом .....	143
<i>Шпакова Н. М., Нипот Е. Е., Орлова Н. В., Александрова Д. И., Шапкина О. А.</i> Осмотическая чувствительность эритроцитов млекопитающих после их истощения по АТФ .....	151
<i>Шиманская Т. В., Гошовская Ю. В., Сагач В. Ф.</i> Влияние сероводорода на функциональное состояние и резервные возможности миокарда .....	156

## **Біохімія**

<i>Шейко О. А., Мусатенко Л. І.</i> Значення фітогормонів <i>Ophrys oestrifera</i> M. Bieb. (род. Orchidaceae Juss.) при введенні в культуру <i>in vitro</i> .....	162
--	-----

## **Біофізика**

<i>Цибулін О. С., Сидорук Є. П., Бреєва О. В., Бучинська Л. Г., Якименко І. Л.</i> Дозозалежний мутагенний ефект мікрохвильового випромінювання .....	169
---	-----

## **Медицина**

<i>Кундієв Ю. І., Ульберг З. Р., Трахтенберг І. М., Чекман І. С., Грузіна Т. Г., Дібкова С. М., Резніченко Л. С., Марченко М. Л.</i> Проблема оцінки потенційних ризиків наноматеріалів та шляхи їх вирішення .....	177
<i>Танасієнко О. А., Потебня Г. П., Олевінська З. М., Співак М. Я.</i> Індукція синтезу інтерферону, обумовлена лектином бактеріального походження .....	185

## **Екологія**

<i>Романенко В.Д., Щербак В.І., Якушин В.М., Маїстрова Н.В., Семенюк Н.Є.</i> Екологічні наслідки антропогенного впливу на гідроекосистеми Шацького національного природного парку .....	191
--	-----

## **Contents** ---

### **Mathematics**

<i>Gorodets'kyi V. V., Martynyuk O. V., Petryshyn R. I.</i> The Cauchy problem for a class of singular evolution equations .....	7
<i>Kurdachenko L. A., Semko M. M.</i> Groups in which the normal closures of cyclic subgroups have bounded finite Hirsch–Zaitsev rank .....	14
<i>Pokutnyi O. O.</i> Development of the Neumann's series method of generalized invertibility on the spectrum of an operator in Banach and Fréchet spaces .....	19
<i>Chuiko S. M.</i> Acceleration of the convergence of an iteration procedure for a nonlinear Noetherian boundary-value problem .....	24

### **Informatics and cybernetics**

<i>Grytsyk V. V., Tsmots I. G., Teslyuk V. M.</i> Methodology of the system design of neuro- computer instruments for mobile robotic systems .....	30
<i>Mikhailyuk V. O.</i> Polynomial threshold reoptimization of generalized satisfiability problems with bounded arity predicates .....	37
<i>Skobelev V. V.</i> On homomorphisms of automata on varieties over a ring .....	42

### **Mechanics**

<i>Martynyuk A. A.</i> On the stability of motion under interval initial conditions .....	47
<i>Kit H. S., Halazyuk O. V.</i> Plane deformation of a body with a band sheet of thermal sources or dipoles .....	53
<i>Popadyuk I. Y., Shatsky I. P., Shopa V. M.</i> The frictional contact of a cylindrical shell with an elastic filler at the non-monotonous loading .....	59

### **Physics**

<i>Kelemen V. I., Remeta E. Yu.</i> Relativistic optical potential and the characteristics of the process of elastic electron scattering by a heavy atom .....	65
<i>Mamunya Ye. P., Matkovska O. K., Shandruk M. I., Lebedev E. V.</i> Electrical properties of ion-conductive epoxy-inorganic polymers .....	72

### **Materials science**

<i>Zakarian D. A., Khachatrian A. V.</i> Modeling of intermolecular interactions in the system LaB <sub>6</sub> –MeB <sub>2</sub> within the pseudopotential method .....	77
--	----

<i>Plyushchay I. V., Makara V. A., Plyushchay A. I.</i> Magnetic state of an edge dislocation in silicon .....	83
<i>Semynozhenko V. P., Matvienko O. O., Kryzhanovska O. S., Savin Yu. N., Pogorelova N. V., Vashchenko V. V., Tolmachev A. V.</i> Nanohybrid electroluminescent heterostructures on the basis of poly(dioctylfluorene) and gradient quantum dots CdZnSeS .....	89
<b>Geosciences</b>	
<i>Eremeyev V. N., Bukatov A. E., Bukatov A. A., Babiy M. V.</i> Interannual variability of heat exchange between the ocean and the atmosphere in Antarctic .....	96
<i>Polonsky A. B., Shokurova I. G.</i> Long-term variability of temperature and salinity in the Black Sea and its causes .....	105
<i>Khodorovskyi A. J., Apostolov A. A.</i> Method of quantitative separation of lineament systems	111
<b>Chemistry</b>	
<i>Babych I. V., Riabov S. V., Boyko V. V., Dmitrieva T. V., Bortnitskiy V. I., Kozlov A. V., Kercha Yu. Yu.</i> Inclusion complexes of cyclodextrins with bovine serum albumin .....	118
<i>Kariaka N. S., Sliva T. Yu., Trachevsky V. V., Znovyyak K. O., Amirkhanov V. M.</i> Synthesis and spectral investigations of lanthanide complexes based on dimethyl-N-bensoylamidophosphate in nonaqueous solutions and in the crystalline state .....	123
<i>Makeieva L. V., Gladyr I. I., Roznova R. A., Demchenko I. B.</i> The development of methods of synthesis of folate-ferrocene conjugate .....	132
<i>Ohar H. O., Dolynska L. V., Shevchuk O. M., Tokarev V. S.</i> Synthesis and properties of a macrophotoinitiator based on benzoin .....	138
<b>Biology</b>	
<i>Grebneva H. A.</i> Three sources of untargeted substitution mutations arising under irradiation of a DNA molecule by ultraviolet light .....	143
<i>Shpakova N. M., Nipot E. Ye., Orlova N. V., Aleksandrova D. I., Shapkina O. A.</i> Osmotic sensitivity of mammalian erythrocytes after their ATP depletion .....	151
<i>Shimanskaya T. V., Goshovska Y. V., Sagach V. F.</i> Effect of hydrogen sulfide on the functional state and reserve capacity of heart .....	156
<b>Biochemistry</b>	
<i>Sheyko E. A., Musatenko L. I.</i> The importance of phytohormones of <i>Ophrys oestrifera</i> M. Bieb (fam. Orchidaceae Juss.) under the introduction into culture <i>in vitro</i> .....	162
<b>Biophysics</b>	
<i>Tsybulin O. S., Sidorik E. P., Brieiva O. V., Buchynska L. G., Yakymenko I. L.</i> Dose-dependent mutagenic effect of microwave radiation .....	169
<b>Medicine</b>	
<i>Kundiyev Yu. I., Ulberg Z. R., Trachtenberg I. M., Chekman I. S., Gruzina T. G., Dybkoba S. N., Rieznichenko L. S., Marchenko M. L.</i> Nanomaterials risk assessment' problem and methods of its solution .....	177

*Tanasienko O. A., Potebnya G. P., Olevinska Z. M., Spivak M. Ya. Induction of interferon synthesis caused by bacterial lectin* ..... 185

## **Ecology**

*Romanenko V. D., Scherbak V. I., Iakushin V. M., Maistrova N. V., Semeniuk N. Ie. Ecological consequences of the human impact upon the Shatsk National Natural Park hydroecosystems* ..... 191

Редактори розділів

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

Оформлення художника В. Г. Самсонова

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

Видавничий дім «Академперіодика»

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

01004, Київ, вул. Терещенківська, 4

---

Підписано до друку 10.01.2013. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 20,58. Обл.-вид. арк. 16.  
Тираж 240 прим. Зам. 3470. Ціна 28 грн.

---

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



УДК 517.956

В. В. Городецький, О. В. Мартинюк, Р. І. Петришин

**Задача Коші для одного класу сингулярних  
еволюційних рівнянь**

(Представлено академіком НАН України М. О. Перестюком)

Встановлюється розв'язність задачі Коші для еволюційного рівняння з псевдобесселевим оператором зі змінним символом у класі обмежених неперервних парних на  $\mathbb{R}$  функцій.

Диференціальні рівняння, які містять коефіцієнти, необмежені в деякій області з  $\mathbb{R}^n$ , належать, як відомо, до сингулярних диференціальних рівнянь. До сингулярних рівнянь належать й еволюційні рівняння параболічного типу з оператором Бесселя  $B_\nu = d^2/dx^2 + (2\nu + 1)x^{-1}d/dx$ ,  $\nu > -1/2$  ( $B$ -параболічні рівняння) через наявність у його структурі виразу  $1/x$ . Такі рівняння вироджуються на межі області, і за внутрішніми властивостями вони близькі до рівномірно параболічних рівнянь. Побудові класичної теорії задачі Коші для сингулярних параболічних рівнянь присвячено ряд робіт (див. [1] та наведену там бібліографію). У класах розподілів та ультрапозитів задача Коші для таких рівнянь вивчалася в [2, 3] та інших працях.

Як відомо, оператор Бесселя можна визначити за допомогою спiввiдношення  $B_\nu \varphi = -F_B^{-1}[\sigma^2 F_B[\varphi]]$ , де  $F_B$  — перетворення Бесселя,  $\varphi$  — елемент простору, в якому вказане перетворення визначене, тому еволюційні рівняння з оператором Бесселя природно віднести до псевдодиференціальних рівнянь. До такого ж класу рівнянь слід віднести й еволюційні рівняння з оператором  $A = F_{B_{\sigma \rightarrow x}}^{-1}[a(t, x; \sigma)F_{B_{x \rightarrow \sigma}}]$ , де  $a(t, x; \sigma)$  — функція (символ) оператора  $A$ , яка задоволяє певні умови (зокрема, є однорідною функцією аргументу  $\sigma$ , недиференційовою в точці  $\sigma = 0$ ). Оператор  $A$  надалі називатимемо псевдобесселевим. Еволюційні рівняння з псевдобесселевими операторами розпочали дослiджувати О. М. Ленюк, Д. І. Спiжавка та В. В. Городецький.

Для подальшого розвитку теорiї еволюційних псевдодиференціальних рівнянь важливим є питання побудови нових класів символів, які містять відомий клас символів, що задовольняють умову “параболічностi” та розвиток теорiї задачі Коші для еволюційних

рівнянь з операторами, побудованими за такими функціями, з початковими даними з різних функціональних просторів. У даній роботі будується такі класи функцій-символів, встановлюється розв'язність задачі Коші для еволюційного рівняння з псевдобесселевим оператором зі змінним символом у класі обмежених неперервних парних на  $\mathbb{R}$  функцій.

**1. Простори  $\theta_{M,\rho}$ ,  $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ .** Нехай  $M, \rho: \mathbb{R} \rightarrow [0, +\infty)$  — неперервні, парні на  $\mathbb{R}$  функції, диференційовні, монотонно зростаючі на  $(0, \infty)$ ,  $M(0) = \rho(0) = 0$ ,  $\lim_{x \rightarrow +\infty} M(x) = \lim_{x \rightarrow +\infty} \rho(x) = +\infty$ , причому  $\rho(x) = \int_0^x \omega(\xi) d\xi$  для  $x \geq 0$ , де  $\omega$  — зростаюча неперервна на  $[0, \infty)$  функція,  $\omega(0) = 0$ ,  $\lim_{x \rightarrow +\infty} \omega(x) = +\infty$ . Функція  $\rho$  опукла на  $[0, +\infty)$ , тобто:

- а)  $\forall \{x_1, x_2\} \subset [0, +\infty): \rho(x_1) + \rho(x_2) \leq \rho(x_1 + x_2);$
- б)  $\forall \alpha \geq 1 \forall x \in [0, \infty): \rho(\alpha x) \geq \alpha \rho(x);$
- в)  $\forall \alpha \in (0, 1) \forall x \in [0, \infty): \rho(\alpha x) \leq \alpha \rho(x).$

Оскільки похідна  $\omega$  функції  $\rho$  при  $x \rightarrow +\infty$  необмежено зростає, то функція  $\rho$  при  $x \rightarrow +\infty$  зростає швидше за довільну лінійну функцію. Припускаємо також, що виконуються такі умови:

$$\begin{aligned} \forall \varepsilon > 0 \quad \exists x_0 = x_0(\varepsilon) > 0 \quad \forall x \geq x_0: \quad \rho(\varepsilon x) \geq M(x), \\ \rho(x) \underset{x \rightarrow 0+0}{\sim} x^\gamma, \quad \gamma \in (1, +\infty), \quad M(x) \underset{x \rightarrow 0+0}{\sim} x^\beta, \quad \beta \in (0, 1], \end{aligned}$$

де  $\gamma, \beta$  — фіксовані параметри.

Символом  $\theta_{M,\rho}$  позначимо сукупність усіх неперервних, парних на  $\mathbb{R}$  функцій  $\varphi: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ , нескінченно диференційовних на  $\mathbb{R} \setminus \{0\}$ , для яких

$$\begin{aligned} \exists a > 0 \quad \forall k \in \mathbb{Z}_+ \quad \exists c_k > 0 \quad \forall x \in \mathbb{R} \setminus \{0\}: \\ M^k(x)|D_x^k \varphi(x)| \leq c_k \sum_{l=1}^k \rho^l(x) e^{-\rho(ax)} \end{aligned} \tag{1}$$

(якщо  $k = 0$ , то сума відсутня, якщо  $k = 1$ , то  $l = 1$  і т. д.; якщо  $k = 0$ , то (1) справджується для всіх  $x \in \mathbb{R}$ , сталі  $c_k, a > 0$  залежать від  $\varphi$ ).

Наведемо приклад функції з простору  $\theta_{M,\rho}$ , побудованого за конкретними функціями  $M$  та  $\rho$ . Для цього розглянемо функцію  $\alpha: \mathbb{R} \rightarrow [0, \infty)$ , яка використовується при побудові псевдодиференціальних операторів:  $\alpha$  — неперервна, парна на  $\mathbb{R}$  функція, однорідна порядку  $\gamma > 1$ , нескінченно диференційовна на  $\mathbb{R} \setminus \{0\}$ , похідні цієї функції задовільняють умову

$$\forall k \in \mathbb{N} \quad \exists b_k > 0 \quad \forall x \in \mathbb{R} \setminus \{0\}: \quad |D_x^k \alpha(x)| \leq b_k |x|^{\gamma-k}, \quad \alpha(x) > 0, \quad x \in (0, \infty).$$

Цю умову можна подати у вигляді  $M^k(x)|D_x^k \alpha(x)| \leq b_k \rho(x)$ ,  $x \in \mathbb{R} \setminus \{0\}$ ,  $k \in \mathbb{N}$ , де  $M(x) = |x|$ ,  $\rho(x) = |x|^\gamma$ . Скориставшись формулою Фаа де Бруно диференціювання складної функції, безпосередньо переконуємося в тому, що  $\exp\{-\alpha(x)\}$  є елементом простору  $\theta_{M,\rho}$  із вказаними вище функціями  $M$  та  $\rho$  (див. також [4]) (така функція є важливою при дослідженні задачі Коші для еволюційних рівнянь із псевдодиференціальними операторами, для яких  $\alpha(x)$  є негладким у точці 0 однорідним символом).

Відзначимо основні властивості функцій з простору  $\theta_{M,\rho}$ , встановлені в [4]: у функції  $D_x^k \varphi$ ,  $\varphi \in \theta_{M,\rho}$ ,  $x \neq 0$ ,  $k \in \mathbb{N}$ , існують скінчені односторонні граници  $\lim_{x \rightarrow \pm 0} D_x^k \varphi(x)$ , функція

$D_x^{2k}\varphi$ ,  $x \neq 0$ ,  $k \in \mathbb{N}$ , у точці  $x = 0$  має усувний розрив, кожна функція  $\varphi \in \theta_{M,\rho}$  у точці 0 задовільняє умову Діні, на функціях з простору  $\theta_{M,\rho}$  визначене перетворення Бесселя  $F_{B_\nu}$ :

$$F_{B_\nu}[\varphi](\xi) = \int_0^\infty \varphi(x) j_\nu(x\xi) x^{2\nu+1} dx, \quad \varphi \in \theta_{M,\rho},$$

де  $j_\nu$  — нормована функція Бесселя,  $\nu$  — фіксований параметр з множини  $\{3/2; 5/2; 7/2; \dots\}$ . У просторі  $\theta_{M,\rho}$  можна також ввести структуру зліченно-нормованого простору (детальніше про це див. в [4]).

Нехай  $F_{B_\nu}[\theta_{M,\rho}] := \Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ . Елементами простору  $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$  є нескінченно диференційовні на  $\mathbb{R}$  функції, які задовільняють нерівності [4]

$$|D_\xi^m F_{B_\nu}[\varphi](\xi)| \leq \alpha_m (1 + |\xi|)^{-(\omega_0+m)}, \quad m \in \mathbb{Z}_+, \quad \xi \in \mathbb{R}, \quad \varphi \in \theta_{M,\rho},$$

$$\omega_0 = \tilde{p}_0 + [\beta^{-1}[\gamma]], \quad \tilde{p}_0 = 1 + p_0, \quad p_0 = 2\nu + 1, \quad [\cdot] — ціла частина числа.$$

$\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$  перетворюється в злічено-нормований простір, якщо систему норм у ньому ввести за допомогою формул

$$\|\varphi\|_p := \sup_{\xi \in [0, \infty)} \left\{ \sum_{k=0}^p \Lambda(\xi)^{\tilde{\omega}_0+2k} |D_\xi^{2k} \varphi(\xi)| \right\}, \quad \varphi \in \Phi_{\beta,\gamma}^\nu, \quad p \in \mathbb{Z}_+,$$

де  $\Lambda(\xi) := 1 + \xi$ ,  $\xi \in [0, \infty)$ ,  $\tilde{\omega}_0 = \omega_0 - \varepsilon$ ,  $0 < \varepsilon < 1$  — фіксований параметр. Перетворення Бесселя неперервно відображає  $\theta_{M,\rho}$  на  $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$  [4]; на функціях з простору  $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$  визначене обернене перетворення Бесселя  $F_{B_\nu}^{-1}$ :

$$F_{B_\nu}^{-1}[\psi](x) = c_\nu \int_0^\infty \psi(\sigma) j_\nu(\sigma x) \sigma^{2\nu+1} d\sigma, \quad \psi \in \Phi_{\beta,\gamma}^\nu, \quad c_\nu = (2^{2\nu} \Gamma^2(\nu+1))^{-1}.$$

У просторі  $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$  визначений і є неперервним оператор узагальненого зсуву аргументу  $T_x^\xi$ , що відповідає оператору Бесселя [5]:

$$T_x^\xi \varphi(x) = b_\nu \int_0^\pi \varphi \left( \sqrt{x^2 + \xi^2 - 2x\xi \cos \omega} \right) \sin^{2\nu} \omega d\omega, \quad \varphi \in \Phi_{\beta,\gamma}^\nu,$$

де  $b_\nu = \Gamma(\nu+1)/(\Gamma(1/2)\Gamma(\nu+1/2))$ . Операція узагальненого зсуву аргументу  $\varphi \rightarrow T_x^\xi \varphi$  диференційовна (навіть нескінченно диференційовна) у просторі  $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$  у тому розумінні, що граничні співвідношення  $(\Delta\xi)^{-1}(T_x^{\xi+\Delta\xi}\varphi(x) - T_x^\xi\varphi(x)) \rightarrow \partial T_x^\xi\varphi/\partial\xi$ ,  $\Delta\xi \rightarrow 0$ , виконуються в просторі  $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ .

**2. Побудова фундаментального розв'язку. Задача Коші.** Розглянемо функцію  $a(t, x; \sigma)$ , задану на  $[0, T] \times \mathbb{R} \times \mathbb{R}$ , парну за змінними  $x, \sigma$ , яка задовільняє умови:

1) функція  $a(t, x; \sigma)$  є однорідною порядку  $\gamma$  за аргументом  $\sigma$  рівномірно відносно  $t, x$ , тобто

$$a(t, x; \lambda\sigma) = \lambda^\gamma a(t, x; \sigma), \quad \lambda > 0; \quad \forall (t, x) \in [0, T] \times \mathbb{R} \equiv \Pi_T;$$

- 2)  $a(t, x; \sigma)$  — неперервна функція аргументу  $t$  на відрізку  $[0, T]$  (при фіксованих  $x, \sigma$ ) і  $a(t, x; \sigma)$  — неперервна обмежена на  $\mathbb{R}$  функція аргументу  $x$  (при фіксованих  $t, \sigma$ );  
3) існують сталі  $c_0, b_0 > 0$  такі, що справджаються нерівності

$$b_0 \rho(\sigma) \leq a(t, x; \sigma) \leq \frac{c_0(1 + \rho(\sigma))}{(1 + |x|)^{\omega_0}}, \quad \omega_0 = 2\nu + 2 + [\beta^{-1}[\gamma]], \quad (t, x) \in \Pi_T;$$

- 4) при фіксованих  $t, x$  функція  $a(t, x; \sigma)$ , як функція  $\sigma$ , нескінченно диференційовна за  $\sigma$  при  $\sigma \neq 0$ ; при цьому

$$\forall k \in \mathbb{N} \quad \exists c_k > 0: \quad M^k(\sigma) |D_\sigma^k a(t, x; \sigma)| \leq c_k \frac{\rho(\sigma)}{(1 + |x|)^{\omega_0}}, \quad (t, x) \in \Pi_T, \quad \sigma \in \mathbb{R} \setminus \{0\}.$$

Із властивостей функції  $a$  випливає, що  $a(t, x; \sigma)$ , як функція  $\sigma$  (при фіксованих  $(t, x) \in \Pi_T$ ), є мультиплікаторм у просторі  $\theta_{M, \rho}$ .

Розглянемо оператор  $A_t$ , заданий на  $\Phi_{\beta, \gamma}^\nu$ , залежний від параметра  $t \in [0, T]$ , який визначається співвідношенням

$$(A_t \varphi)(x) := F_{B_{\sigma \rightarrow x}}^{-1}[a(t, x; \sigma) F_{B_{x \rightarrow \sigma}}[\varphi](\sigma)](x), \quad \varphi \in \Phi_{\beta, \gamma}^\nu.$$

Надалі будемо використовувати позначення  $A_t = A$ . Із властивостей функції  $a(t, x; \sigma)$  випливає, що  $A\varphi \in \mathcal{K}$  при кожному  $t \in [0, T]$ , де  $\mathcal{K}$  — нормований простір, який складається з неперервних парних на  $\mathbb{R}$  функцій  $\psi$ , що задовільняють нерівність  $|\psi(x)| \leq c(1 + |x|)^{-\omega_0}$ ,  $c = c(\psi) > 0$ , з нормою

$$\|\psi\| = \sup_{\mathbb{R}} \{\Lambda^{\omega_0}(x) |\psi(x)|\}, \quad \Lambda(x) := 1 + |x|, \quad x \in \mathbb{R}.$$

Оскільки перетворення Бесселя (пряме та обернене) є неперервним оператором, то  $A: \Phi_{\beta, \gamma}^\nu \rightarrow \mathcal{K}$  — лінійний неперервний оператор. Оператор  $A$  надалі називатимемо псевдобеселевим оператором, побудованим за змінним символом  $a(t, x; \sigma)$ .

У смузі  $\Pi'_T = \{(t, x): 0 \leq \tau < t \leq T, x \in \mathbb{R}\}$  розглянемо задачу про відшукання розв'язку еволюційного рівняння

$$\frac{\partial u(t, x)}{\partial t} + Au(t, x) = 0, \quad (t, x) \in \Pi'_T, \tag{2}$$

який задовільняє початкову умову

$$u(t, x)|_{t=\tau} = \varphi(x), \quad 0 \leq \tau < t \leq T, \tag{3}$$

де  $\varphi \in \Phi_{\beta, \gamma}^\nu$ . Введемо позначення:  $L \equiv L(t, x; A, D_t) := \partial/\partial t + A$ .

Під фундаментальним розв'язком задачі Коши (2), (3) розумітимемо функцію  $Z(t, x; \tau, \xi)$ ,  $(t, x) \in \Pi'_T$ ,  $0 \leq \tau < t \leq T$ ,  $\xi \in \mathbb{R}$ , яка має такі властивості:

- 1)  $LZ(t, x; \tau, \xi) = 0$ , тобто  $Z$  як функція  $t, x$  (при фіксованих  $\tau, \xi$ ) є розв'язком рівняння (2);  
2)

$$\lim_{t \rightarrow \tau+0} \int_0^\infty Z(t, x; \tau, \xi) \varphi(\xi) \xi^{2\nu+1} d\xi = \varphi(x)$$

у кожній точці  $x \in \mathbb{R}$  для довільної функції  $\varphi \in \Phi_{\beta, \gamma}^\nu$ .

Для побудови функції  $Z$  використаємо метод Леві (метод параметриксу), який полягає в тому, що функцію  $Z$  шукаємо у вигляді суми двох доданків: головного та деякого допоміжного. За головний доданок вибирається фундаментальний розв'язок рівняння (2), яке містить оператор, побудований за символом  $a(t, x; \sigma)$  з фіксованою точкою  $t = \beta$ ,  $x = z$ . Другий доданок шукаємо у вигляді інтегрального оператора з ядром, щільність якого визначається з деякого інтегрального рівняння.

Отже, зафіксуємо символ  $a(t, x; \sigma)$  у точці  $t = \beta$ ,  $x = z$  і розглянемо задачу про відшукання розв'язку рівняння зі сталим символом

$$L(\beta, z; A, D_t)u(t, x) = 0 \quad (4)$$

з початковою умовою (3). Розв'язок задачі (4), (3) шукаємо за допомогою перетворення Бесселя, в результаті чого дістанемо

$$u(t, x) = \int_0^\infty T_x^\xi G(t - \tau, x; \beta, z) \varphi(\xi) \xi^{2\nu+1} d\xi = G(t - \tau, x; \beta, z) * \varphi(x),$$

де  $G(t - \tau, x; \beta, z) = F_B[\exp\{-a(\beta, z, \sigma)(t - \tau)\}]$ . Основні властивості функції  $G$  описують такі твердження.

**Лема 1.** При фіксованих  $t, \tau, t > \tau, \beta, z$  функція  $G(t - \tau, x; \beta, z)$ , як функція аргументу  $x$ , є елементом простору  $\Phi_{\beta, \gamma}^\nu$ . Для  $G$  та її похідних правильними є оцінки

$$|D_x^m G(t - \tau, x; \beta, z)| \leq \alpha_m (t - \tau)^{[\beta^{-1}[\gamma]]/\gamma} ((t - \tau)^{1/\gamma} + |x|)^{-(\omega_0 + m)}, \quad m \in \mathbb{Z}_+,$$

де  $\alpha_m = \beta_m (1 + |z|)^{-\omega_0}$ , стала  $\beta_m > 0$  не залежить від  $t, \tau, \beta, z$ .

**Лема 2.** Для довільної функції  $\varphi \in \Phi_{\beta, \gamma}^\nu$

$$\int_0^\infty T_x^\xi G(t - \tau, x; \tau, \xi) \varphi(\xi) \xi^{2\nu+1} d\xi \longrightarrow \varphi(x), \quad t \rightarrow \tau + 0, \quad (5)$$

у кожній точці  $x \in \mathbb{R}$ .

Зазначимо, що співвідношення (5) справджується і для довільної обмеженої неперервної парної на  $\mathbb{R}$  функції.

Нехай

$$J(t, \tau, x) := \int_\tau^t d\mu \int_0^\infty T_x^\xi G(t - \mu, x; \mu, \xi) \varphi(\mu, \xi) \xi^{2\nu+1} d\xi, \quad (6)$$

де  $\varphi(t, x)$  — функція, задана на  $[0, T] \times \mathbb{R}$ , неперервна за  $t$ , неперервна парна і обмежена на  $\mathbb{R}$  функція змінної  $x$ . У нижченнаведеному твердженні дається формула застосування оператора  $L$  до інтеграла (6).

**Лема 3.** При вказаних обмеженнях на функцію  $\varphi$  правильною є формула

$$LJ(t, \tau, x) = \int_\tau^t d\mu \int_0^\infty LT_x^\xi G(t - \mu, x; \mu, \xi) \varphi(\mu, \xi) \xi^{2\nu+1} d\xi + \varphi(t, x).$$

Відзначимо також, що для функції  $LT_x^\xi$  справджується оцінка

$$|LT_x^\xi G(t - \tau, x; \tau, \xi)| \leq \tilde{d}_0(t - \tau)^{([\beta^{-1}[\gamma]] - \gamma)/\gamma} ((t - \tau)^{1/\gamma} + |x - \xi|)^{-(\omega_0 - \lambda)}, \quad (7)$$

де  $\lambda \in (0, 1)$  — фіксований параметр.

Фундаментальний розв'язок рівняння (2) шукаємо у вигляді суми

$$Z(t, x; \tau, \xi) = T_x^\xi G(t - \tau, x; \tau, \xi) + \Gamma(t, x; \tau, \xi),$$

де

$$\Gamma(t, x; \tau, \xi) = \int_{\tau}^t d\mu \int_0^{\infty} T_x^\xi G(t - \mu, x; \mu, \eta) \Phi(\mu, \eta; \tau, \xi) \eta^{2\nu+1} d\eta.$$

Тут  $G$  — визначена раніше функція,  $\Phi(t, x; \tau, \xi)$  підберемо так, щоб  $Z$  як функція  $t, x$  задовольняла рівняння (2). Це буде тоді й лише тоді, коли

$$\Phi(t, x; \tau, \xi) = K(t - \tau, x; \tau, \xi) + \int_{\tau}^t d\mu \int_0^{\infty} K(t - \mu, x; \mu, \eta) \Phi(\mu, \eta; \tau, \xi) \eta^{2\nu+1} d\eta, \quad (8)$$

де  $K(t - \tau, x; \tau, \xi) = -LT_x^\xi G(t - \tau, x; \tau, \xi)$ . Розв'язком інтегрального рівняння (8) є ряд

$$\begin{aligned} \Phi(t, x; \tau, \xi) &= \sum_{m=1}^{\infty} K_m(t - \tau, x; \tau, \xi), \quad K_1 = K, \\ K_m(t - \tau, x; \tau, \xi) &= \int_{\tau}^t dy \int_0^{\infty} K(t - y, x; y, \eta) K_{m-1}(y - \tau, \eta; \tau, \xi) \eta^{2\nu+1} d\eta, \end{aligned}$$

який збігається абсолютно і рівномірно при  $0 < \delta_0 \leq t - \tau \leq T$ , його сума — функція  $\Phi(t, x; \tau, \xi)$  при  $t > \tau$  є неперервною функцією аргументів  $x, \xi$  і для неї справджується нерівність вигляду (7), яка використовується при оцінці повторних ядер  $K_m$ ,  $m \geq 2$ . На підставі оцінок функцій  $|T_x^\xi G|$  та  $|\Phi|$  здійснюється оцінка  $|\Gamma|$ :

$$\begin{aligned} |\Gamma(t, x; \tau, \xi)| &\leq d_0(t - \tau)^{(\lambda + [\beta^{-1}[\gamma]])/\gamma} ((t - \tau)^{1/\gamma} + |x - \xi|)^{-(\omega_0 - \lambda)}, \\ t - \tau > 0, \quad \{x, \xi\} &\subset \mathbb{R}, \end{aligned}$$

де  $\lambda \in (0, 1)$  — фіксований параметр, з якої випливає, що

$$\left| \int_0^{\infty} \Gamma(t, x; 0, \xi) \varphi(\xi) \xi^{2\nu+1} d\xi \right| \leq \tilde{d} t^{2\lambda/\gamma} \rightarrow 0, \quad t \rightarrow +0,$$

для довільної обмеженої неперервної парної на  $\mathbb{R}$  функції  $\varphi$  (стало  $\tilde{d} > 0$  не залежить від  $x$ ). Звідси з урахуванням граничного співвідношення (5) дістаемо, що побудована функція  $\Gamma$  є фундаментальним розв'язком задачі Коші для рівняння.

Основний результат сформулюємо у вигляді твердження.

**Теорема.** Задача Коши для рівняння (2) розв'язна в класі обмежених неперервних парних на  $\mathbb{R}$  функцій. Розв'язок задачі Коши (2), (3) ( $\tau = 0$ ) дається формуллою

$$u(t, x) = \int_0^\infty \Gamma(t, x; 0, \xi) \varphi(\xi) \xi^{2\nu+1} d\xi, \quad (t, x) \in (0, T] \times \mathbb{R},$$

при цьому  $\lim_{t \rightarrow +0} u(t, x) = \varphi(x)$  у кожній точці  $x \in \mathbb{R}$ .

1. Матійчук М. І. Параболічні сингулярні крайові задачі. – Київ: Ін-т математики НАН України, 1999. – 176 с.
2. Житомирський Я. І. Задача Коши для систем лінійних уравнений в частних производных с дифференціальним оператором Бесселя // Мат. сб. – 1955. – **36**, № 2. – С. 299–310.
3. Городецький В. В. Границі властивості гладких у шарі розв'язків рівнянь параболічного типу. – Чернівці: Рута, 1998. – 225 с.
4. Мартинюк О. В. Задача Коши для сингулярних еволюційних рівнянь у зліченно-нормованих просторах нескінченно диференційовних функцій. I // Математичне та комп'ютерне моделювання. Сер. Фіз.-мат. науки: Зб. наук. праць. – 2011. – Вип. 5. – С. 179–192.
5. Левитан Б. І. Разложение по функциям Бесселя в ряды и интегралы Фурье // Успехи мат. наук. – 1951. – **6**, вып. 2. – С. 102–143.

Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федъковича

Надійшло до редакції 05.06.2012

**В. В. Городецкий, О. В. Мартинюк, Р. И. Петришин**

**Задача Коши для одного класса сингулярных эволюционных  
уравнений**

Установливается разрешимость задачи Коши для эволюционного уравнения с псевдобессельевым оператором с переменным символом в классе ограниченных непрерывных четных на  $\mathbb{R}$  функций.

**V. V. Gorodets'ky, O. V. Martynyuk, R. I. Petryshyn**

**The Cauchy problem for a class of singular evolution equations**

We proved the solvability of the Cauchy problem for evolution equations with variable operator with pseudo-Bessel symbol in the class of bounded continuous functions even on  $\mathbb{R}$ .

Л. А. Курдаченко, М. М. Семко

## Групи, у яких нормальні замкнення циклічних підгруп мають обмежені скінченні ранги Хірша–Зайцева

(Представлено академіком НАН України А. М. Самойленком)

Вивчаються узагальнено розв'язні групи з обмеженнями на нормальні замкнення циклічних підгруп. Вважаємо, що група  $G$  має скінчений ранг Хірша–Зайцева, якщо  $G$  має зростаючий ряд, фактори якого або нескінченні циклічні, або періодичні, та кількість нескінченних циклічних факторів є скінченою. Неважко побачити, що кількість нескінченних циклічних факторів у кожному з таких рядів є інваріантом групи. Цей інваріант називатимемо рангом Хірша–Зайцева групи  $G$  та позначаємо через  $r_{\text{hz}}(G)$ . Досліджуються групи, у яких нормальні замкнення кожної циклічної підгрупи має ранг Хірша–Зайцева, що не перевищує  $b$  ( $b$  – деяке натуральне число). При деяких природних обмеженнях знайдена така функція  $\kappa_1(b)$ , що  $r_{\text{hz}}([G/\text{Tor}(G), G/\text{Tor}(G)]) \leq \kappa_1(b)$ .

Якщо  $G$  – група та  $x$  – її елемент, то клас спряженості елемента  $x$  в  $G$  позначатимемо через  $x^G$ , тобто  $x^G = \{x^g \mid g \in G\}$ . Групи з різноманітними обмеженнями на класи спряжених елементів вивчаються вже досить давно. Перше обмеження, яке тут виникає, – це обмеження на порядок класу спряжених елементів. Наприклад, якщо  $|x^G| = 1$  для кожного елемента  $x \in G$ , то група  $G$  буде абелевою. Це показує, що групи, у яких порядки класів спряжених елементів скінченні та обмежені (тобто існує таке натуральне число  $b$ , що  $|x^G| \leq b$  для кожного  $x \in G$ ), мусять бути досить близькими до абелевих. Групи з такою властивістю називаються *BFC-групами*. Б. Нейман довів [1], що комутатор кожної *BFC*-групи є скінченим. Більш того, існує така функція  $\nu$ , що  $|[G, G]| \leq \nu(b)$ . Природно, що знайти значення такої функції значно важче, ніж довести її існування. Знаходженню найкращого наближення для функції  $\nu(b)$  присвячено велику серію статей. Останньою в цій серії була стаття Р. Гуральника і А. Мароті [2], які довели, що  $\nu(b) = (7 + \log_2 b)/2$ .

Наведений вище результат Б. Неймана став вихідним пунктом для багатьох цікавих узагальнень. Якщо  $x^G$  є скінченим, то або  $\langle x \rangle^G$  є скінченим, або  $\langle x \rangle^G$  містить у собі таку скінченну нормальну підгрупу  $T_x$ , що фактор  $\langle x \rangle^G / T_x$  – скінченно породжена вільна абелева група. Зокрема,  $\langle x \rangle^G$  є майже поліциклічною. Тому природно виникає питання про структуру груп, у яких нормальні замкнення  $\langle x \rangle^G$  буде майже поліциклічною підгрупою. Якщо припустити, що  $\langle x \rangle^G$  є нескінченною циклічною для кожного елемента  $x \in G$ , то неважко показати, що група  $G$  є абелевою. Якщо припустити, що  $\langle x \rangle^G$  нециклічна, але вільна абелева, то комутант групи вже може і не бути вільною абелевою підгрупою. Покажемо це на такому прикладі. Нехай  $D_n = (\langle a_n \rangle \times \langle b_n \rangle) \lambda \langle c_n \rangle$ , де  $a_n, b_n, c_n$  мають нескінченні порядки та  $c_n^{-1}b_n c_n = a_n b_n$ ,  $n \in \mathbb{N}$ . Покладемо  $K = Dr_{n \in \mathbb{N}} D_n$ ,  $H = \langle a_n a_{n+1}^{-2} \mid n \in \mathbb{N} \rangle$  та нехай  $G = K/H$ . Неважко упевнитись у тому, що  $\langle x \rangle^G$  – це вільна абелева підгрупа, яка має 0-ранг, що не перевищує 2, але  $[G, G] \cong Q_2$ , зокрема, комутант не може бути вільною абелевою підгрупою.

Нагадаємо деякі поняття. Будь-яка майже поліциклічна група  $G$  має скінчений субнормальний ряд

$$\langle 1 \rangle = G_0 \triangleleft G_1 \triangleleft \cdots \triangleleft G_{n-1} \triangleleft G_n = G,$$

фактори  $G_j/G_{j-1}$ ,  $1 \leq j \leq n-1$ , якого є нескінченими циклічними, а останній фактор  $G_n/G_{n-1}$  є скінченим. Число нескінчених циклічних факторів цього ряду є інваріантом групи  $G$ , який називається *числом Хірша* групи  $G$ .

А. І. Мальцев [3] ввів до розгляду нижчеподаний клас груп. Але спочатку введемо деякі позначення. Якщо  $G$  — група, то через  $\text{Tor}(G)$  позначатимемо максимальну нормальну періодичну підгрупу  $G$ . Зазначимо, що якщо група  $G$  є локально нільпотентною, то  $\text{Tor}(G)$  є її характеристичною підгрупою, більш того, фактор-група  $G/\text{Tor}(G)$  уже не має скруту.

Нехай  $G$  — абелева група, що не має скруту. Число елементів у максимальній незалежній підмножині  $G$  називається *0-рангом*  $G$  та позначатиметься  $r_0(G)$ . Якщо ж  $G$  — довільна абелева група, то покладемо  $r_0(G) = r_0(G/\text{Tor}(G))$ .

Будемо говорити, що  $G$  — *розв'язна*  $A_1$ -група, якщо  $G$  має скінчений субнормальний ряд, фактори якого є абелевими групами скінченного 0-рангу. Неважко побачити, що якщо  $G$  — розв'язна  $A_1$ -група, то  $G$  має скінчений субнормальний ряд, фактори якого є або нескінченими циклічними, або періодичними групами, причому кількість нескінчених циклічних факторів є інваріантом  $G$ . У випадку поліраціональної групи цей інваріант був названий раціональним рангом [4]. Це поняття було розширене на клас локально майже поліциклічних груп [5], а в роботі [6] цей інваріант вже розглядався для довільних груп. Він був названий *рангом без скруту*, або 0-рангом. Але термін ранг без скруту не можна вважати досить точним. Наприклад, не кожна група без скрутu має ранг без скрутu (скінчений або нескінчений). Для неабелевих груп існує поняття секційного 0-рангу, який також позначається через  $r_0(G)$ . Тому краще буде використовувати інший термін. Більш того, розглянемо таке узагальнення.

Будемо говорити, що група  $G$  має *скінчений ранг Хірша–Зайцева*, якщо  $G$  має зростаючий ряд, фактори якого або є нескінченими циклічними, або періодичними групами, та кількість нескінчених циклічних факторів є скінченою. Неважко побачити, що кількість нескінчених циклічних факторів у кожному такому ряді є інваріантом групи  $G$ . Цей інваріант називається *рангом Хірша–Зайцева* групи  $G$  і позначатиметься через  $r_{\text{hz}}(G)$ .

Нагадаємо, наслідуючи А. І. Мальцева [7], що група  $G$  має *скінчений спеціальний ранг*  $r$ , якщо кожна скінченно породжена підгрупа  $G$  може бути породжена  $r$  елементами, та  $r$  — це найменше натуральне число, що має таку властивість.

Проілюструємо зв'язки, що існують між групами скінченого рангу Хірша–Зайцева та групами скінченого спеціального рангу.

Група  $G$  називається *узагальнено радикальною*, якщо  $G$  має зростаючий ряд, фактори якого є локально нільпотентними або локально скінченими. Узагальнено радикальна група  $G$  має зростаючу локально нільпотентну або зростаючу локально скінчену підгрупу. У першому випадку її локально нільпотентний радикал  $\text{Lnr}(G)$  є неодинчним. У другому випадку неважко побачити, що  $G$  містить у собі неодиничну нормальну локально скінчену підгрупу. Неважко показати, що у кожній групі  $G$  підгрупа  $\text{Lfr}(G)$ , породжена усіма її нормальними локально скінченими підгрупами, буде найбільшою її нормальнюю локально скінченою підгрупою, її називають *локально скінченим радикалом*  $G$ . Таким чином, кожна узагальнено радикальна група має зростаючий ряд нормальніх підгруп з локально нільпотентними або локально скінченими факторами.

Зазначимо також, що періодична узагальнено радикальна група є локально скінченною, а тому і періодична локально узагальнено радикальна група також є локально скінченною.

Якщо  $G$  — група скінченного рангу Хірша–Зайцева, то  $r_{\text{hz}}(\text{Tor}(G)) = 0$  і  $r_{\text{hz}}(G) = r_{\text{hz}}(G/\text{Tor}(G))$ . Інакше кажучи, ми можемо говорити тільки про структуру фактор-групи  $G/\text{Tor}(G)$ . Локально узагальнено радикальні групи скінченного рангу Хірша–Зайцева мають таку структуру [8].

Нехай  $G$  — локально узагальнено радикальна група скінченного рангу Хірша–Зайцева та припустимо, що  $\text{Tor}(G) = \langle 1 \rangle$ . Тоді  $G$  є майже розв'язною та містить такі нормальні підгрупи  $L \leq K \leq S \leq G$ , що:

- (i)  $L$  є нільпотентною підгрупою без скруту;
- (ii)  $K/L$  — скінченно породжена абелева група без скруту;
- (iii)  $G/K$  є скінченною, а  $S/K$  — розв'язний радикал  $G/K$ .

Більш того, якщо  $r_{\text{hz}}(G) = r$ , то існують такі функції  $f_1, f_2$ , що  $|G/K| \leq f_1(r)$  та  $\text{scl}(S/T) \leq f_2(r)$ .

Якщо  $G$  — розв'язна група, то через  $\text{scl}(G)$  будемо позначати її клас розв'язності.

Якщо  $n$  — натуральне число, то нехай

$$a(n) = \max\{|\text{Aut}(G)| \mid G \text{ — скінчена група, що має порядок, який не перевищує } n\}.$$

Очевидно  $a(n) \leq n!$ .

Нехай  $A$  — підгрупа прямого добутку  $A_1 \times \cdots \times A_n$ , де  $A_j \cong Q$ ,  $1 \leq j \leq n$ , і  $T$  — періодична група автоморфізмів  $A$ . Тоді  $T$  буде скінченною (див., наприклад, [9, теорема 9.33]). Більш того, існує така функція  $\tau$ , що  $|T| \leq \tau(n)$ .

Відзначимо, що  $f_1(r) = ((a(r)r^{2r+2})^r \cdot a(\tau(r))^r)!$ .

За класичною теоремою Цассенхауза (див., наприклад, [9, теорема 3.7]) існує така функція  $\zeta$ , що  $\text{scl}(G) \leq \zeta(r)$  для кожної розв'язної підгрупи  $G$  із загальної лінійної групи  $GL_r(F)$ .

Будемо мати  $f_2(r) = r + \zeta(r)$ .

Можемо бачити, що структура  $G$  істотно визначається заданим числом  $r$ .

Наведений вище результат показує, що якщо  $G$  — локально узагальнено радикальна група скінченного рангу Хірша–Зайцева та  $\text{Tor}(G) = \langle 1 \rangle$ , то  $G$  має скінчений спеціальний ранг. Зазначимо також, що у випадку, коли  $G$  є локально узагальнено радикальною групою скінченного спеціального рангу, то  $G/\text{Tor}(G)$  має скінчений ранг Хірша–Зайцева.

У статтях [10, 11] були розглянуті групи, у яких нормальні замкнення кожної циклічної підгрупи має скінчений спеціальний ранг, який не перевищує деякого натуральному числа  $b$ . Було доведено, що комутант таких груп має скінчений спеціальний ранг. Нехай тепер  $G$  — локально узагальнено радикальна група та припустимо, що існує таке натуральне число  $b$ , що  $r_{\text{hz}}(\langle x \rangle^G) \leq b$  для кожного елемента  $x \in G$ . Якщо використати наведений вище результат Х. Сміта та взаємні зв'язки, що існують між спеціальним рангом та рангом Хірша–Зайцева, то можна отримати, що комутант фактор-групи  $G/\text{Tor}(G)$  має скінчений ранг Хірша–Зайцева. Але Х. Сміт не отримав функцію, що обмежує спеціальний ранг комутанта. Тому метою даної роботи і є отримання функції від  $b$ , яка обмежує ранг Хірша–Зайцева комутанта  $[G/\text{Tor}(G), G/\text{Tor}(G)]$ . Основний результат роботи сформулюємо у вигляді теореми.

**Теорема.** *Нехай  $G$  — локально узагальнено радикальна група, у якій нормальні замкнення кожної циклічної підгрупи має скінчений ранг Хірша–Зайцева, який не перевищує натуральному числа  $b$ . Якщо  $\text{Tor}(G) = \langle 1 \rangle$ , то  $G$  містить у собі таку нормальну підгрупу*

ну  $K$  скінченного рангу Хирша–Зайцева, що  $G/K$  є вільною від скруту абелевою групою. Більш того, існує така функція  $\kappa_1$ , що  $r_{\text{hz}}(K) \leq \kappa_1(b)$ .

Для функції  $\kappa_1$  отримано такий вираз:

$$\begin{aligned}\kappa_1(b) = & 3b^2 + \frac{2b(b+1)(b+2)(b^{b-1}-1)}{3(b-1)} + b\tau(b^2) + b^3 + b\tau(b\nu(b\tau(b))) + b^2\nu(b\tau(b)) + \\ & + b^2\tau\frac{b(b+1)(b+2)(b^{b-1}-1)}{3(b-1)} + b^2\frac{b^2+b(b+1)(b+2)(b^{b-1}-1)}{3(b-1)} + b\nu(b\tau(b)),\end{aligned}$$

яка обмежує ранг Хирша–Зайцева комутанта  $[G/\text{Tor}(G), G/\text{Tor}(G)]$ .

1. Neumann B. H. Groups covered by permutable subsets // J. London Math. Soc. – 1954. – **29**. – P. 236–248.
2. Guralnick R. M., Maroti A. Average dimension of fixed point spaces with applications // Adv. Math. – 2001. – **226**. – P. 298–308.
3. Мальцев А. И. О некоторых классах бесконечных разрешимых групп // Мат. сб. – 1951. – **28**, № 3. – С. 567–588.
4. Зайцев Д. И. О разрешимых группах конечного ранга // Группы с ограничениями на подгруппы. – Киев: Наук. думка, 1971. – С. 115–130.
5. Зайцев Д. И. Группы с дополняемыми нормальными подгруппами // Некоторые проблемы теории групп. – Киев: Ин-т математики АН УССР, 1975. – С. 30–74.
6. Зайцев Д. И. Произведения абелевых групп // Алгебра и логика. – 1980. – **19**, № 2. – С. 94–106.
7. Мальцев А. И. О группах конечного ранга // Мат. сб. – 1948. – **22**, № 2. – С. 351–352.
8. Dixon M. R., Kurdachenko L. A., Polyakov N. V. On some ranks of infinite groups // Ric. Mat. – 2007. – **56**, No 1. – P. 43–59.
9. Wehrfritz B. A. F. Infinite linear groups. – Berlin: Springer, 1973. – 229 p.
10. Smith H. A finiteness condition on normal closures of cyclic subgroups // Math. Proc. Royal Irish Academy. – 1999. – **99A**. – P. 179–183.
11. Longobardi P., Maj M., Smith H. Groups in which normal closures of elements have boundedly finite rank // Glasgow Math. J. – 2009. – **51**. – P. 341–345.

Дніпропетровський національний університет  
Національний університет державної  
податкової служби України, Ірпінь

Надійшло до редакції 21.11.2011

**Л. А. Курдаченко, Н. Н. Семко**

## Групи, в яких нормальні замкнення циклических підгруп имають обмежені конечні ранги Хирша–Зайцева

Изучаются обобщенно разрешимые группы с ограничениями на нормальные замыкания циклических подгрупп. Полагаем, что группа  $G$  имеет конечный ранг Хирша–Зайцева, если  $G$  имеет восходящий ряд, факторы которого либо бесконечные циклические, либо периодические, и число бесконечных циклических факторов конечно. Нетрудно усмотреть, что число бесконечных циклических факторов в каждом из таких рядов является инвариантом группы. Этот инвариант называем рангом Хирша–Зайцева группы  $G$  и обозначаем через  $r_{\text{hz}}(G)$ . Рассматриваются группы, в которых нормальное замыкание каждой циклической подгруппы имеет ранг Хирша–Зайцева, не превосходящий  $b$  ( $b$  – некоторое натуральное число). При наличии некоторых естественных ограничений найдена такая функция  $\kappa_1(b)$ , что  $r_{\text{hz}}([G/\text{Tor}(G), G/\text{Tor}(G)]) \leq \kappa_1(b)$ .

**L. A. Kurdachenko, M. M. Semko**

**Groups in which the normal closures of cyclic subgroups have bounded finite Hirsch–Zaitsev rank**

*We study the generalized soluble groups with restriction on normal closures of cyclic subgroups. A group  $G$  is said to have finite Hirsch–Zaitsev rank if  $G$  has an ascending series, whose factors are either infinite cyclic or periodic, and if the number of infinite cyclic factors is finite. It is not hard to see that the number of infinite cyclic factors in every of such series is an invariant of the group  $G$ . This invariant is called the Hirsch–Zaitsev rank of  $G$  and is denoted by  $r_{hz}(G)$ . We study the groups, in which the normal closure of every cyclic subgroup has the Hirsch–Zaitsev rank of at most  $b$  ( $b$  is some positive integer). For some natural restriction, we find the function  $\kappa_1(b)$  such that  $r_{hz}([G/\text{Tor}(G), G/\text{Tor}(G)]) \leq \kappa_1(b)$ .*

**О. О. Покутний**

## Про розвинення методу рядів Неймана узагальненого обертання на спектрі оператора в просторах Банаха та Фреше

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. А. Бойчуком)

Узагальнено метод рядів Неймана на випадок операторів, що не обов'язково є стискуючими. Знятто умову замкненості множини значень оператора, що розглядається.

Розглянемо рівняння

$$(I - A)x = y, \quad (1)$$

де  $A: B \rightarrow B$  — лінійний обмежений оператор,  $B$  — простір Банаха з нормою  $\|\cdot\|$  (або Фреше зі зліченним набором напівнорм  $\|\cdot\|_n$ ,  $n \in \mathbb{N}$ ) такий, що існує стала  $c > 0$ :  $\|A^n\| \leq c$ ,  $n \in \mathbb{N}$  (для будь-якої напівнорми  $\|\cdot\|_m$  існує напівнорма  $\|\cdot\|_k$  така, що  $\|A^n x\|_m \leq c \|x\|_k$ ),  $\overline{0} \in B$ . Для спрощення викладення розглядатимемо випадок, коли  $B$  — рефлексивний банахів простір. Про можливе узагальнення на випадок більш загальних топологічних векторних просторів та послаблення умови рівномірної обмеженості степенів оператора  $A$  буде викладено в п. 2 роботи. Основною метою даної роботи є встановлення того факту, що рівняння (1) можна зробити завжди розв'язним у певному сенсі (але не обов'язково однозначно розв'язним). У тому випадку, коли рівняння (1) має розв'язки в класичному та сильному узагальненому сенсах їх можна подати у вигляді рівномірно збіжних рядів або збіжних до них послідовностей. Завдяки процесові поповнення [1] вдається відмовитися від умови замкненості підпростору  $R(I - A)$ , де через  $R(I - A)$  позначено множину значень оператора  $I - A$ . Через  $N(I - A)$  позначатимемо ядро оператора  $I - A$ .

**1. Основний результат.** Переїдемо до вивчення рівняння (1) в рефлексивному банаховому просторі. Найцікавішим випадком для рівняння (1) є так званий критичний випадок, коли  $\mu = 1$  — точка спектра оператора  $A$  (оператор  $\mu I - A$  не має оберненого). Виявляється, що в цьому випадку вихідне рівняння буде розв'язним не при всіх правих частинах, а його розв'язок може бути не єдиним (можлива навіть нескінчена кількість розв'язків у такого рівняння).

З умови рівномірної обмеженості степенів оператора  $A$  випливає [2], що виконується такий розклад простору  $B$  у пряму суму:

$$B = N(I - A) \oplus \overline{R(I - A)}. \quad (2)$$

У праці [3] введено поняття відносного спектра оператора  $\hat{\lambda}$  серед іншого для випадку матриць  $\hat{\lambda}$  операторів [3] доведено низку тверджень стосовно узагальненого обертання оператора  $I - A$ . Переформулюємо деякі з отриманих результатів у вигляді теореми, яку

потім буде зручно використовувати для дослідження розв'язності рівняння (1). Для цього введемо позначення для усередненого оператора й нагадаємо його властивості

$$A_0 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{k=0}^{n-1} A^k}{n}, \quad A_0 A = A A_0 = A_0^2 = A_0, \quad N(A_0) = \overline{R(I - A)}.$$

**Теорема 1.** Нехай  $R(I - A) = \overline{R(I - A)}$  є степені оператора  $A$  є рівномірно обмеженими. Тоді:

- a)  $\mu = 1 \in \rho_{NS}(A)$  (відносно регулярна точка);
- b) оператор  $I - A + A_0$  є оборотним, а оператор  $I - A$  є узагальнено-оборотним і  $(I - A)^{-1} = (I - A + A_0)^{-1} - A_0$ ;
- c) рівняння (1) розв'язне для тих і тільки тих  $y$ , які задовільняють умову

$$A_0 y = \bar{0}; \quad (3)$$

d) якщо умова (3) виконана, то множина розв'язків рівняння (1) матиме вигляд

$$x = A_0 c + G[y], \quad \forall c \in B, \quad (4)$$

де

$$G[y] = \sum_{k=0}^{\infty} (\mu - 1)^k \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} \mu^{-l-1} (A - A_0)^l \right\}^{k+1} y - A_0 y - \quad (5)$$

узагальнений оператор Гріна, для будь-якого  $0 < \mu - 1 < 1/\|R_\mu(A)\|$ .

Дослідимо тепер операторне рівняння (1) в загальному випадку (без умови замкненості). Покажемо, що його завжди можна зробити розв'язним в певному сенсі.

1. Класичні розв'язки. Припустимо, що множина значень оператора  $I - A$  замкнена, тобто  $R(I - A) = \overline{R(I - A)}$ . Тоді спрощується теорема 1 і умова  $y \in R(I - A)$  рівносильна (3)  $A_0 y = \bar{0}$ . При виконанні цієї умови множина розв'язків рівняння (1) матиме вигляд (4).

2. Сильні узагальнені розв'язки. Розглянемо випадок, коли  $R(I - A) \neq \overline{R(I - A)}$ . Нехай  $y \in \overline{R(I - A)}$ . Ця умова в даному випадку також рівносильна умові  $A_0 y = \bar{0}$  [2]. Оскільки ядро  $N(I - A)$  оператора  $I - A$  є доповнювальним підпростором у  $B$  (це випливає з розкладу в пряму суму (2)), то можна розглянути фактор-простір по ядру оператора  $I - A$ . Профакторизуємо простір  $B$  по ядру  $N(I - A)$  і позначимо відповідний фактор-простір через  $E = B/N(I - A)$ . Нехай  $\mathcal{P}_{\overline{R(I-A)}}$ ,  $\mathcal{P}_{N(I-A)}$  — проекtorи на підпростори  $\overline{R(I - A)} \subset B$  та  $N(I - A)$  відповідно. Тоді профакторизований оператор

$$\mathcal{I} - \mathcal{A} = \mathcal{P}_{\overline{R(I-A)}}(I - A)j^{-1}: E \rightarrow R(I - A) \subset \overline{R(I - A)}$$

буде лінійним, неперервним та ін'ективним. Тут  $j: B \rightarrow E$  — канонічна проекція [4]. Трійка  $(B, E, j)$  є локально тривіальним розшаруванням з типовим шаром  $B_1 = \mathcal{P}_{N(I-A)}B$ . Це дає можливість ввести поняття сильного узагальненого розв'язку [1, с. 26, 29] для рівняння

$$(\mathcal{I} - \mathcal{A})\bar{x} = y, \quad \bar{x} \in E. \quad (6)$$

Використаємо тепер процес поповнення за нормою  $\|\bar{x}\|_{\overline{E}} = \|(\mathcal{I} - \mathcal{A})\bar{x}\|_F$ , де  $F = \overline{R(I - A)}$  [1]. Тоді отриманий розширенний оператор  $(\mathcal{I} - \mathcal{A}): \overline{E} \rightarrow \overline{R(I - A)}$  буде здійснювати гомеоморфізм між просторами  $\overline{E}$  й  $\overline{R(I - A)}$ . З урахуванням конструкції сильного узагальненого розв'язку [1] рівняння

$$\overline{(\mathcal{I} - \mathcal{A})\bar{x}} = y$$

матиме єдиний узагальнений розв'язок  $\overline{(\mathcal{I} - \mathcal{A})}^{-1}y$ , який позначатимемо через  $\tilde{c} \in \overline{E}$ , й простір  $E$  буде щільно вкладеним в  $\overline{E}$ . Внаслідок щільності вкладення існує послідовність  $\tilde{c}_n \in E$  класів еквівалентності, яка буде збігатися до  $\tilde{c}$  за нормою  $\overline{E}$ . Обираючи по представнику з кожного класу  $c_n \in \tilde{c}_n$ , отримаємо, що вона збігається до узагальненого розв'язку  $\tilde{c}$ . Така послідовність буде сильним майже розв'язком [1]. Усі сильні майже розв'язки операторного рівняння (1) можна записати у вигляді  $\{c_n + \mathcal{P}_{N(I-A)}c\}_{n \in \mathbb{N}}$ , для будь-якого  $c \in B$  або, що те саме,  $\{c_n + A_0c\}_{n \in \mathbb{N}}$ . Якщо  $y \in \overline{R(I - A)}$ , то існує послідовність  $y_n \in R(I - A)$ , що до неї збігається. Тоді  $G[y_n]$  буде збігатися до  $G[y]$  і як  $c_n$  можна обрати  $G[y_n]$ . Таким чином, і узагальнений оператор Гріна  $G[y]$  можна розширити до  $\overline{G}[y]$ . Відзначимо, що якщо  $y \in R(I - A)$ , то сильні узагальнені розв'язки будуть *класичними*.

3. Сильні псевдорозв'язки. Розглянемо елемент  $y \notin \overline{R(I - A)}$ . Ця умова рівносильна тому, що  $A_0y \neq \overline{0}$ . У цьому випадку рівняння (1) не має ані класичних, ані сильних узагальнених розв'язків, але існують елементи з  $\overline{B} = N(I - A) \oplus \overline{X}$ , що мінімізують норму відповідної нев'язки  $\|(I - A)c - g\|_{\overline{B}}$  (простір  $\overline{X}$  ізометрично ізоморфний простору  $\overline{E}$ , а оператор  $\overline{I - A}$  є відповідним розширенням оператора  $I - A$ ). А саме [5]:

$$c = (\mathcal{I} - \mathcal{A})^{-1}y + A_0\bar{c}, \quad \forall \bar{c} \in B.$$

Ці елементи й будемо називати псевдорозв'язками.

Таким чином, ми довели таку теорему.

**Теорема 2.** *Нехай в рівнянні (1) лійнійний обмежений оператор  $A$ , що діє в рефлексивному просторі Банаха або Фреше, такий, що його степені рівномірно обмежені. Тоді:*

*(a) рівняння (1) має класичні або сильні узагальнені розв'язки тоді й тільки тоді, коли виконується умова  $(3) - A_0y = \overline{0}$ ; якщо  $y \in R(I - A)$ , то розв'язки рівняння (1) будуть класичними;*

*(b) якщо умова (3) виконується, то множину розв'язків рівняння (1) можна зобразити у вигляді операторного ряду*

$$x = A_0c + \overline{G}[y],$$

де  $\overline{G}[y]$  — відповідне розширення (5);

*(b) якщо умова (3) не виконується, то рівняння (1) має множину псевдорозв'язків, яку можна подати у вигляді*

$$x = A_0c + G[y],$$

де  $G[y] = (\mathcal{I} - \mathcal{A})^{-1}y$ .

*Зauważення.* Якщо  $\|A\| < 1$ , то оператор  $A_0 = \overline{0}$ , у формулі (5) можна зробити граничний перехід, коли  $\mu \rightarrow 1$ , її отримаємо ряд Неймана. У цьому випадку буде існувати єдиний класичний розв'язок. Таким чином, отримані результати узгоджуються з існуючими.

**2. Зауваження щодо посилення результатів.** Наведемо відому теорему [6], з якої буде видно яким чином можна узагальнити отримані в попередньому пункті результати.

**Теорема** [6, с. 964]. *Нехай  $E$  – віддільний локально опуклий простір,  $u$  – його неперервний ендоморфізм і*

$$A_n = \frac{1 + u + u^2 + \cdots + u^n}{n}.$$

*Припустимо, що*

- (a) множина  $\{A_n(x) : n = 1, 2, \dots\}$  відносно слабко компактна в  $E$  для кожного  $x \in E$ ;
- (a') множина  $\{A_n\}$  рівностепенно неперервна;
- (b)  $\lim_n n^{-1}u^n(x) = 0$  в слабкій топології для кожного  $x \in E$ .

*Тоді:*

- 1)  $E$  – топологічна пряма сума підпросторів  $N(1 - u)$  та  $\overline{R(1 - u)}$ ;
- 2) якщо  $\pi$  – проектування  $E$  на  $N(1 - u)$  паралельно  $\overline{R(1 - u)}$ , то  $\lim_n A_n(x) = \pi(x)$  в слабкій топології для кожного  $x \in E$ .

*Нарешті, якщо умова (b) виконана при заміні слабкої топології вихідною, то те саме залишається вірним й для твердження 2.*

За цих умов після факторизації за схемою, проведеною вище, та поповнення за топологією індукованою системою напівнорм (детальніше в [1, с. 47, 116]) можна вважати, що оператор  $1 - u$  має замкнену множину значень. Тоді з розкладу (2) буде випливати, що оператор  $1 - u$  узагальнено-обортний з узагальнено-оберненим оператором  $(1 - u)^-$ . У цьому випадку множина розв'язків рівняння  $(1 - u)x = y$  матиме вигляд  $x = \pi(c) + (1 - u)^-y$ . У випадку загальних локально опуклих просторів зображення у вигляді збіжного операторного ряду може не бути. Для отримання такого зображення в [3] використовується теорема Банаха про обернений оператор для  $(1 - u + \pi)$ , яка виконується не завжди. В ультрабочкових, бочкових та просторах Фреше ця теорема виконується і розклад, аналогічний (4), буде справедливим. Якщо простір  $B$  буде бочковим, то з умови (a) теореми випливає умова (a') [6, с. 965] й останню можна прибрести. Якщо простір  $E$  є простором Фреше або нормованим,  $u$  – слабко компактний ендоморфізм, степені якого рівностепенно неперервні, то зі слабкої компактності випливає умова (a), її умова (b) виконується у вихідній топології. Саме такі простори найчастіше й виникають у рівняннях математичної фізики. Якщо  $E$  – простір Банаха (або Фреше) й умову (b) замінити умовою  $n^{-1}\|u^n\| \rightarrow 0$  або більш слабкою умовою  $\|u^n\| \leq c$  (у просторі Фреше відповідна збіжність буде індукована зліченою системою напівнорм, що породжують топологію простору), то умова (a') буде автоматично виконана. Нарешті в рефлексивних просторах умову (a) можна прибрести. Відзначимо також, що в роботі [7] метод рядів Неймана поширено на випадок правильних операторів за більш сильних умов. Зауважимо також, що якщо оператор у правій частині (1) замінити на довільний обмежений оператор  $B$ , що діє з гіЛЬбертового простору  $H_1$  в  $H_2$ , то можна повністю дослідити розв'язність рівняння (1). А саме, можна довести, що довільний обмежений оператор після процесу поповнення, аналогічного описаному вище, має узагальнений псевдообернений.

1. Ляшко С. И., Номировский Д. А., Петунин Ю. И., Семенов В. В. Обобщенные решения операторных уравнений. – Москва: Диалектика, 2009. – 185 с.
2. Иосида К. Функциональный анализ. – Москва: Мир, 1967. – 624 с.
3. Biletskyi B. A., Boichuk A. A., Pokutnyi A. A. Periodic problems of difference equations and ergodic theory // Abstract Appl. Anal. – 2011. – Article ID 928587, 12 p.

4. Атья М. Лекции по К-теории. – Москва: Мир, 1967. – 261 с.
5. Boichuk A. A., Samoilenko A. M. Generalized inverse operators and Fredholm boundary value problems. – Utrecht; Boston: VSP, 2004. – 317 p.
6. Эдвардс Р. Э. Функциональный анализ. – Москва: Мир, 1969. – 1071 с.
7. Lyashko S. I., Semenov V. V. On a theorem of M. A. Krasnoselski // Cybern. and System Anal. – 2010. – 46, No 6. – P. 1021–1025.

Інститут математики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 26.06.2012

### **A. A. Покутний**

#### **Про розвитие метода рядов Неймана обобщенного обрашения на спектре оператора в пространствах Банаха и Фреше**

*Обобщен метод рядов Неймана на случай нерастягивающих операторов. Снято условие замкнутости множества значений рассматриваемого оператора.*

### **O. O. Pokutnyi**

#### **Development of the Neumann's series method of generalized invertibility on the spectrum of an operator in Banach and Fréchet spaces**

*A generalization of the Neumann's series method to the case of non-contractive operators is presented. The condition of closedness for the set of values of the operator under consideration is removed.*

УДК 517.9

**С. М. Чуйко**

## **Ускорение сходимости итерационной схемы для нелинейной нетеровой краевой задачи**

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

Для нахождения решений нетеровой краевой задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений в критическом случае на основе эффективного метода Ньютона–Канторовича построена новая итерационная схема.

**Постановка задачи.** Для построения решения  $z(t, \varepsilon) \in C^1[a, b], C[0, \varepsilon_0]$  краевой задачи

$$\frac{dz}{dt} = A(t)z + f(t) + \varepsilon Z(z, t, \varepsilon), \quad \ell z(\cdot, \varepsilon) = \alpha + \varepsilon J(z(\cdot, \varepsilon), \varepsilon) \quad (1)$$

традиционно используется метод простых итераций [1, 2]. Достоинство этого метода заключается в простоте и численной устойчивости, однако сходимость итерационной схемы, получаемой по методу простых итераций, является линейной, поэтому естественно возникает задача о построении итерационного процесса, обладающего ускоренной сходимостью. Для решения поставленной задачи используем эффективный метод Ньютона–Канторовича [3, 4]. Решение нетеровой ( $m \neq n$ ) краевой задачи (1) ищем в малой окрестности решения порождающей задачи

$$\frac{dz_0}{dt} = A(t)z_0 + f(t), \quad \ell z_0(\cdot) = \alpha, \quad \alpha \in \mathbb{R}^m. \quad (2)$$

Здесь  $A(t)$  —  $(n \times n)$ -мерная матрица и  $f(t)$  —  $n$ -мерный вектор-столбец, элементы которых — непрерывные на отрезке  $[a, b]$  действительные функции,  $\ell z(\cdot)$  — линейный ограниченный векторный функционал  $\ell z(\cdot): C[a, b] \rightarrow \mathbb{R}^1$ . Нелинейности  $Z(z, t, \varepsilon)$  и  $J(z(\cdot, \varepsilon), \varepsilon)$  задачи (1) дважды непрерывно дифференцируемы по неизвестной  $z$  в малой окрестности порождающего решения и непрерывно дифференцируемы по малому параметру  $\varepsilon$  в малой положительной окрестности нуля. Кроме того, считаем вектор-функцию  $Z(z, t, \varepsilon)$  непрерывной по независимой переменной  $t$  на отрезке  $[a, b]$ . Предположим, что для порождающей задачи (2) имеет место критический случай  $P_{Q_d^*} \neq 0$  и выполнено условие

$$P_{Q_d^*}\{\alpha - \ell K[f(s)](\cdot)\} = 0; \quad (3)$$

при этом порождающая задача (2) имеет  $r$ -параметрическое семейство решений  $z_0(t, c_r) = X_r(t)c_r + G[f(s); \alpha](t)$ . Здесь  $Q = \ell X(\cdot)$  —  $(m \times n)$ -матрица,  $P_{Q^*}$  —  $(m \times m)$ -матрица-ортопроектор  $P_{Q^*}: R^m \rightarrow N(Q^*)$ ,  $X(t)$  — нормальная фундаментальная матрица ( $X(a) = I_n$ ) однородной части системы (2),  $(d \times m)$ -мерная матрица  $P_{Q_d^*}$  составлена из  $d$  линейно независимых строк матрицы-ортопроектора  $P_{Q^*}$ ;  $(n \times r)$ -мерная матрица  $X_r(t)$  составлена из  $r$ -линейно независимых столбцов матрицы  $X(t)$ ,

$$G[f(s); \alpha](t) = X(t)Q^+ \{\alpha - \ell K[f(s)](\cdot)\} + K[f(s)](t) -$$

обобщенный оператор Грина задачи (2),  $Q^+$  — псевдообратная матрица по Муру–Пенроузу,

$$K[f(s)](t) = X(t) \int_a^t X^{-1}(s)f(s) ds -$$

оператор Грина задачи Коши для системы (2). Необходимое условие существования решения задачи (1) в критическом случае определяет следующая лемма [1].

**Лемма 1.** *Пусть краевая задача (1) представляет критический случай  $P_{Q^*} \neq 0$  и выполнено условие (3) разрешимости порождающей задачи (2). Предположим также, что задача (1) имеет решение, при  $\varepsilon = 0$  обращающееся в порождающее  $z(t, 0) = z_0(t, c_r^*)$ . Тогда вектор  $c_r^* \in \mathbb{R}^r$  удовлетворяет уравнению*

$$P_{Q_d^*}\{J(z_0(\cdot, c_r), 0) - \ell K[Z(z_0(s, c_r), s, 0)](\cdot)\} = 0. \quad (4)$$

Предположим далее необходимое условие разрешимости задачи (1) выполненным. Фиксируя одно из решений  $c_r^* \in \mathbb{R}^r$  уравнения (4), ищем решение задачи (1)

$$z(t, \varepsilon) = z_0(t, c_r^*) + x(t, \varepsilon)$$

в окрестности порождающего решения

$$z_0(t, c_r^*) = X_r(t)c_r^* + G[f(s); \alpha](t).$$

Таким образом, приходим к задаче

$$\frac{dx(t, \varepsilon)}{dt} = A(t)x(t, \varepsilon) + \varepsilon Z(z_0(t, c_r^*) + x(t, \varepsilon), t, \varepsilon), \quad (5)$$

$$\ell x(\cdot, \varepsilon) = \varepsilon J(z_0(\cdot, c_r^*) + x(\cdot, \varepsilon), \varepsilon). \quad (6)$$

Используя непрерывную дифференцируемость по первому аргументу функции  $Z(z, t, \varepsilon)$  в окрестности порождающего решения и непрерывную дифференцируемость по третьему аргументу, разлагаем эту функцию в окрестности точек  $x = 0$  и  $\varepsilon = 0$ :

$$\begin{aligned} Z(z_0(t, c_r^*) + x(t, \varepsilon), t, \varepsilon) &= \\ &= Z(z_0(t, c_r^*), t, 0) + A_1(t)x(t, \varepsilon) + \varepsilon A_2(t) + R_1(z_0(t, c_r^*) + x(t, \varepsilon), t, \varepsilon), \end{aligned}$$

где

$$A_1(t) = \left. \frac{\partial Z(z, t, \varepsilon)}{\partial z} \right|_{\substack{z=z_0(t, c_r^*), \\ \varepsilon=0}}, \quad A_2(t) = \left. \frac{\partial Z(z, t, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\substack{z=z_0(t, c_r^*), \\ \varepsilon=0}}.$$

Аналогично, используя непрерывную дифференцируемость (в смысле Фреше) по первому аргументу векторного функционала  $J(z_0(\cdot, c_r^*) + x(\cdot, \varepsilon), \varepsilon)$  и непрерывность по второму аргументу, выделяем линейные по  $x$  и по  $\varepsilon$  части  $\ell_1 x(\cdot, \varepsilon)$  и  $\varepsilon \ell_2(z_0(\cdot, c_r^*), 0)$  этого функционала и член  $J(z_0(\cdot, c_r^*), 0) = J(z(\cdot, 0), 0)$  нулевого порядка по  $\varepsilon$  в окрестности точек  $x = 0$  и  $\varepsilon = 0$ :

$$J(z_0(\cdot, c_r^*) + x(\cdot, \varepsilon), \varepsilon) = J(z_0(\cdot, c_r^*), 0) + \ell_1 x(\cdot, \varepsilon) + \varepsilon \ell_2(z_0(\cdot, c_r^*), 0) + J_1(z_0(\cdot, c_r^*) + x(\cdot, \varepsilon), \varepsilon).$$

Обозначим  $(d \times r)$ -матрицу

$$B_0 = P_{Q_d^*} \{ \ell_1 X_r(\cdot) - \ell K[A_1(s)X_r(s)](\cdot) \};$$

при условии  $P_{B_0^*} = 0$  операторная система  $x(t, \varepsilon) = \Phi x(t, \varepsilon)$  эквивалентна задаче о построении решения операторного уравнения на множестве функций  $x(t, \varepsilon)$ , обращающихся в нуль при  $\varepsilon = 0$ ; здесь

$$\begin{aligned} \Phi x(t, \varepsilon) = & -X_r(t) B_0^+ P_{Q_d^*} \{ \varepsilon \ell_1 G[Z(z_0 + x, s, \varepsilon); J(z_0 + x, \varepsilon)](\cdot) + \varepsilon \ell_2(z_0(\cdot, c_r^*), 0) + \\ & + J_1(z_0 + x, \varepsilon) - \ell K[\varepsilon A_1(s)G[Z(z_0 + x, \tau, \varepsilon); J(z_0 + x, \varepsilon)](s) + \varepsilon A_2(s) + \\ & + R_1(z_0 + x, s, \varepsilon)](\cdot) \} + \varepsilon G[Z(z_0(s, c_r^*) + x(s, \varepsilon), s, \varepsilon); J(z_0(\cdot, c_r^*) + x(\cdot, \varepsilon), \varepsilon)](t) + \\ & + X_r(t) P_\rho c_\rho. \end{aligned}$$

Оператор  $\Phi(Z(z_0(t, c_r^*) + x(t, \varepsilon), s, \varepsilon); J(z_0(\cdot, c_r^*) + x(\cdot, \varepsilon), \varepsilon))$  представляет собой суперпозицию билинейного по  $Z(z(s, \varepsilon), s, \varepsilon)$  и  $J(z(\cdot, \varepsilon), \varepsilon)$  оператора, действующего на непрерывно дифференцируемую по  $x$  функцию  $Z(z(t, \varepsilon), t, \varepsilon)$  и функционал  $J(z(\cdot, \varepsilon), \varepsilon)$ . Таким образом, оператор  $\Phi x(t, \varepsilon)$  — непрерывный ограниченный оператор, действующий из пространства непрерывных на отрезках  $[a, b]$  и  $[0, \varepsilon_0]$  действительных вектор-функций  $x(t, \varepsilon) \in C^1[a, b], C[0, \varepsilon_0]$  в себя. Производная последнего оператора имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(z_0(t, c_r^*) + x(t, \varepsilon))}{\partial x} = & -X_r(t) B_0^+ P_{Q_r^*} \left\{ \varepsilon \ell_1 G \left[ \frac{\partial Z(z_0 + x, s, \varepsilon)}{\partial x}; \frac{\partial J(z_0 + x, \varepsilon)}{\partial x} \right] (\cdot) + \frac{\partial J_1(z_0 + x, \varepsilon)}{\partial x} - \right. \\ & - \ell K \left[ \varepsilon A_1(s) G \left[ \frac{\partial Z(z_0 + x, \tau, \varepsilon)}{\partial x}; \frac{\partial J(z_0 + x, \varepsilon)}{\partial x} \right] (s) + \frac{\partial R_1(z_0 + x, s, \varepsilon)}{\partial x} \right] (\cdot) \Big\} + \\ & + \varepsilon G \left[ \frac{\partial Z(z_0(s, c_r^*) + x(s, \varepsilon), s, \varepsilon)}{\partial x}; \frac{\partial J(z_0(\cdot, c_r^*) + x(\cdot, \varepsilon), \varepsilon)}{\partial x} \right] (t). \end{aligned}$$

Для применения общей схемы метода Ньютона–Канторовича в критическом случае первого порядка введем в рассмотрение оператор

$$\varphi(z_0(t, c_r^*) + x(t, \varepsilon)) = \Phi(z_0(t, c_r^*) + x(t, \varepsilon)) - x(t, \varepsilon).$$

В достаточно малой окрестности порождающего решения

$$\det \left[ \frac{\partial \Phi(z_0(t, c_r^*) + x_k(t, \varepsilon))}{\partial x} - I_n \right] \neq 0,$$

поскольку при  $\varepsilon \rightarrow 0$

$$\det \left[ \frac{\partial \Phi(z_0(t, c_r^*) + x(t, \varepsilon))}{\partial x} - I_n \right] \geqslant 1 - \det \left[ \frac{\partial \Phi(z_0(t, c_r^*) + x(t, \varepsilon))}{\partial x} \right] \rightarrow 1.$$

Предположим выполненным при достаточно малом  $\varepsilon \in [0; \varepsilon^*]$  условие

$$2\gamma_1(\varepsilon)\gamma_2(\varepsilon)\gamma_3(\varepsilon) < 1.$$

Здесь величины  $\gamma_1(\varepsilon)$ ,  $\gamma_2(\varepsilon)$ ,  $\gamma_3(\varepsilon)$  гарантируют выполнение неравенств

$$\left\| \left\{ \frac{\partial \varphi(z_0, \varepsilon)}{\partial z} \right\}^{-1} \right\| \leq \gamma_1(\varepsilon), \quad \|\varphi(z_0, \varepsilon)\| \leq \gamma_2(\varepsilon), \quad \left\| \frac{\partial^2 \varphi(z(\varepsilon), \varepsilon)}{\partial z^2} \right\| \leq \gamma_3(\varepsilon).$$

При этом, согласно теореме Канторовича [3, с. 680], приходим к следующему утверждению.

**Теорема 1.** Пусть краевая задача (1) представляет критический случай  $PQ^* \neq 0$  и выполнено условие (3) разрешимости порождающей задачи (2). Тогда для каждого простого ( $P_{B_0^*} = 0$ ) корня  $c_r^* \in \mathbb{R}^r$  уравнения (4) для порождающих констант задача (5), (6) имеет по меньшей мере одно решение  $x(t, \varepsilon) \in C^1[a, b]$ ,  $C[0, \varepsilon_0]$ , при  $\varepsilon = 0$  обращающееся в нулевое  $x(t, 0) \equiv 0$ . Задача (1) имеет в этом случае по меньшей мере одно решение:

$$z(t, \varepsilon) \in C^1[a, b], \quad C[0, \varepsilon_0],$$

при  $\varepsilon = 0$  обращающееся в порождающее  $z(t, 0) \equiv z_0(t, c_r^*)$ , которое может быть найдено при помощи сходящегося для  $\varepsilon \in [0, \varepsilon^*]$  итерационного процесса

$$z_k(t, \varepsilon) = z_0(t, c_r^*) + x_k(t, \varepsilon),$$

$$x_{k+1}(t, \varepsilon) = x_k(t, \varepsilon) - \left[ \frac{\partial \Phi(z_0(t, c_r^*) + x_k(t, \varepsilon))}{\partial x} - I_n \right]^{-1} [\Phi(z_0(t, c_r^*) + x_k(t, \varepsilon)) - x_k(t, \varepsilon)],$$

$$x_0(t, \varepsilon) \equiv 0, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Приведенная итерационная схема обеспечивает квадратичную сходимость [5] в отличие от полученных нами ранее итерационных процессов [6, 7].

**Пример.** Покажем, что все требования теоремы выполнены для задачи

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= (2t - 1)z + \varepsilon z \ln z, \\ \ell z(\cdot) &= z(0, \varepsilon) - z(1, \varepsilon) = 0. \end{aligned} \tag{7}$$

Нормальная фундаментальная матрица однородной части дифференциального уравнения (7) — функция  $X(t) = e^{t^2-t}$ ; поскольку  $Q = \ell X(\cdot) = 0$ , поскольку имеет место критический случай; при этом  $r = d = 1$ . Решение порождающей задачи имеет вид  $z_0(t, c_r^*) = e^{t^2-t+1/6}$ . Задача о нахождении периодического решения уравнения (7) представляет критический случай, при этом  $B_0 = B_0^{-1} = 1$ , следовательно, в данном случае выполнены все условия доказанной теоремы. Для нахождения первого приближения используем оператор

$$\Phi(z_0(t, c_r^*)) = \varepsilon e^{1/6} e^{t^2-t} \left( \frac{t}{6} + \frac{t^3}{3} - \frac{t^2}{2} \right).$$

Производная этого оператора имеет вид

$$\frac{\partial \Phi(z_0(t, c_r^*))}{\partial x} = \varepsilon G[A_1(s); 0](t) + \varepsilon X_r(t) B_0^{-1} P_{Q_r^*} \ell K\{A_1(s)G[A_1(\tau); 0](s)\}(\cdot).$$

В отличие от оператора  $\Phi(z_0(t, c_r^*))$ , значение его производной  $\Phi'_x(z_0(t, c_r^*))$  не выражается через элементарные функции. Для вычисления второго слагаемого воспользуемся разложением интеграла  $G[A_1(s); 0](t)$  в ряд Тейлора в окрестности точки  $t = 1/2$ . Таким образом,

на первом шаге итерационной схемы находим первое приближение  $z_0(t, c_r^*) + x_1(t, \varepsilon)$  к периодическому решению уравнения (7); полагая  $\varepsilon = 0, 1$ , здесь

$$\begin{aligned} x_1(t, \varepsilon) &= -\left[\frac{\partial \Phi(z_0(t, c_r^*))}{\partial x} - 1\right]^{-1} \cdot \Phi(z_0(t, c_r^*)) \approx \\ &\approx -5,31111 \cdot 10^{-12} + 0,018594 \cdot t - 0,0712929 \cdot t^2 + 0,105586 \cdot t^3 - 0,108013 \cdot t^4 + \\ &+ 0,0854975 \cdot t^5 - 0,0459865 \cdot t^6 + 0,0152232 \cdot t^7 + 0,00522619 \cdot t^8 - 0,0103855 \cdot t^9 + \\ &+ 0,00729421 \cdot t^{10} + 0,000907002 \cdot t^{11} - 0,00980691 \cdot t^{12} + 0,0174217 \cdot t^{13} - \\ &- 0,0216099 \cdot t^{14} + 0,0213278 \cdot t^{15} - 0,0169551 \cdot t^{16} + 0,0106973 \cdot t^{17} - \\ &- 0,00516626 \cdot t^{18} + 0,00180097 \cdot t^{19} - 0,000404909 \cdot t^{20} + 0,0000446962 \cdot t^{21}. \end{aligned}$$

Для нахождения второго приближения воспользуемся неограниченной дифференцируемостью нелинейности  $Z(z_0(t, c_r^*) + x(t, \varepsilon), t, \varepsilon)$  уравнения (7) по неизвестной  $z(t, \varepsilon)$  в малой окрестности порождающего решения  $z_0(t, c_r^*)$  и независимостью этой нелинейности от малого параметра  $\varepsilon$ . Разлагая нелинейность, вычисляем второе приближение  $z_0(t, c_r^*) + x_2(t, \varepsilon)$  к периодическому решению уравнения (7); здесь

$$\begin{aligned} x_2(t; 0, 1) &\approx -0,0000294344 + 0,019653 \cdot t - 0,0771809 \cdot t^2 + 0,122051 \cdot t^3 - 0,13815 \cdot t^4 + \\ &+ 0,12724 \cdot t^5 - 0,0913763 \cdot t^6 + 0,0542647 \cdot t^7 - 0,0198152 \cdot t^8 - 0,00292169 \cdot t^9 + \\ &+ 0,0173311 \cdot t^{10} - 0,0258518 \cdot t^{11} + 0,0329137 \cdot t^{12} - 0,0393473 \cdot t^{13} + 0,0431496 \cdot t^{14} - \\ &- 0,041112 \cdot t^{15} + 0,0325485 \cdot t^{16} - 0,020602 \cdot t^{17} + 0,00998658 \cdot t^{18} - \\ &- 0,00348343 \cdot t^{19} + 0,000780806 \cdot t^{20} - 0,0000852132 \cdot t^{21}. \end{aligned}$$

Точность полученных приближений демонстрирует последовательное уменьшение от итерации к итерации норм невязок; действительно, при  $\varepsilon = 0, 1$  имеем

$$\begin{aligned} \left\| A(t)z_0(t, c_r^*) + \varepsilon Z(z_0(t, c_r^*), t, 0) - \frac{dz_0(t, c_r^*)}{dt} \right\|_{L^2[0,1]} &\approx 0,0196893; \\ \left\| A(t)x_1(t, \varepsilon) + \varepsilon Z(z_0(t, c_r^*) + x_1(t, \varepsilon), t, \varepsilon) - \frac{dx_1(t, \varepsilon)}{dt} \right\|_{L^2[0,1]} &\approx 1,23248 \cdot 10^{-3}; \\ \left\| A(t)x_2(t, \varepsilon) + \varepsilon Z(z_0(t, c_r^*) + x_2(t, \varepsilon), t, \varepsilon) - \frac{dx_2(t, \varepsilon)}{dt} \right\|_{L^2[0,1]} &\approx 6,28002 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Проверим далее условие сходимости; для этого согласно теореме Канторовича [3, с. 680, 682] проверим выполнение в достаточно малой окрестности порождающего решения условия  $2\gamma_1(\varepsilon)\gamma_2(\varepsilon)\gamma_3(\varepsilon) < 1$ . Здесь величины  $\gamma_1(\varepsilon)$ ,  $\gamma_2(\varepsilon)$ ,  $\gamma_3(\varepsilon)$  гарантируют выполнение неравенств

$$\left\| \left\{ \frac{\partial \varphi(z_0, \varepsilon)}{\partial z} \right\}^{-1} \right\| \leq \gamma_1(\varepsilon), \quad \|\varphi(z_0, \varepsilon)\| \leq \gamma_2(\varepsilon), \quad \left\| \frac{\partial^2 \varphi(z(\varepsilon), \varepsilon)}{\partial z^2} \right\| \leq \gamma_3(\varepsilon).$$

При  $\varepsilon = 0,1$  имеем  $\gamma_1(\varepsilon) \geq (1,0589)^{-1}$ . Далее

$$\|\varphi(z_0, \varepsilon)\| = \|\Phi(z_0, \varepsilon)\| = \left\| \varepsilon \cdot e^{1/6} \cdot e^{t^2-t} \cdot \left( \frac{t}{6} + \frac{t^3}{3} - \frac{t^2}{2} \right) \right\| \approx 0,00161145,$$

следовательно,  $\gamma_2(\varepsilon) \geq 0,00161145$ . Поскольку при  $\varepsilon = 0,1$

$$\gamma_1(\varepsilon) \approx \max_{[0;1]} |\varphi''(z_0(t, c_r^*) + x_2(t, \varepsilon))| \approx 1,25383,$$

постольку

$$2\gamma_1(\varepsilon)\gamma_2(\varepsilon)\gamma_3(\varepsilon) \approx 0,00381621 \ll 1,$$

следовательно, при  $\varepsilon = 0,1$  условие сходимости полученной итерационной схемы выполняется.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Германии (DFG; номер регистрации GZ:436UKR 13/103/0-1) и Государственного Фонда фундаментальных исследований Украины (номер государственной регистрации 0109U000381).*

1. Boichuk A. A., Samoilenko A. M. Generalized inverse operators and Fredholm boundary-value problems. – Utrecht; Boston: VSP, 2004. – 317 p.
2. Гребенников Е. А., Рябов Ю. А. Конструктивные методы анализа нелинейных систем. – Москва: Наука, 1979. – 432 с.
3. Канторович Л. В., Акилов Г. П. Функциональный анализ. – Москва: Наука, 1977. – 744 с.
4. Красносельский М. А., Вайникко Г. М., Забрейко П. П. и др. Приближенное решение операторных уравнений. – Москва: Наука, 1969. – 455 с.
5. Денисис Дж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. – Москва: Мир, 1988. – 440 с.
6. Бойчук А. А., Чуйко С. М. Автономные слабонелинейные краевые задачи // Дифференц. уравнения. – 1992. – № 10. – С. 1668–1674.
7. Чуйко С. М. Ускорение сходимости итерационной процедуры для слабонелинейной краевой задачи // Нелінійні коливання. – 2006. – № 1. – С. 127–132.

Славянский государственный педагогический  
университет

Поступило в редакцию 14.06.2012

**С. М. Чуйко**

**Прискорення збіжності ітераційної схеми для нелінійної нетерової  
крайової задачі**

Для знаходження розв'язків нетерової слабконелінійної крайової задачі для системи звичайних диференціальних рівнянь у критичному випадку з використанням методу Ньютона–Канторовича побудовано нову ітераційну схему.

**S. M. Chuiko**

**Acceleration of the convergence of an iteration procedure for  
a nonlinear Noetherian boundary-value problem**

*The convergent iteration algorithm on the basis of Newton–Kantorovich's method for the construction of the solutions of Noetherian weakly nonlinear boundary-value problem for a system of differential equations is proposed.*



УДК 004.414.2;004.942;004.02

Член-кореспондент НАН України В. В. Грицик, І. Г. Цмоць,  
В. М. Теслюк

**Методологія системного проектування  
нейрокомп’ютерних засобів мобільних робототехнічних  
систем**

*Розроблено методологію системного проектування нейрокомп’ютерних засобів мобільних робототехнічних систем, яка ґрунтується на інтегральному підході та розроблених принципах побудови таких систем, методах їх проектування та програмно-апаратної реалізації з використанням штучних нейронних мереж і сучасної елементної бази на основі HBIC-структур, що дає змогу підвищити ефективність архітектурних рішень мобільних робототехнічних систем.*

Сучасний етап розвитку мобільних робототехнічних систем орієнтований на широке використання нейрокомп’ютерних засобів (НЗ) для оцінювання даних, які надходять від давачів в умовах завад і неповної інформації. Такі нейрокомп’ютерні засоби розробляють на основі паралельних, розподілених та адаптивних технологій обробки даних у реальному часі, які здатні “вчитися” опрацьовувати дані, діючі в інформаційному середовищі. Особливістю НЗ, які використовуються в робототехнічних системах, є здатність синтезувати правила та здійснювати їх модифікацію в процесі функціонування. В мобільних робототехнічних системах (МРС) вимагається опрацювання у реальному часі різних за інтенсивністю надходження потоків даних на апаратних засобах, що задовольняють обмеження щодо габаритів, енергоспоживання, вартості та часу розробки. Розроблення таких засобів вимагає широкого використання сучасної елементної бази (напівзамовних і замовних HBIC) та побудови нових методів, алгоритмів і HBIC-структур для опрацювання та розпізнавання зображень на основі штучних нейронних мереж (ШНМ). Висока продуктивність і ефективність використання обладнання у нейрокомп’ютерних засобах досягається розпаралеленням і конвергізацією процесів обробки, апаратним відображенням структури алгоритму розв’язання задачі в архітектуру, яка адаптована до інтенсивності надходження потоків даних. Тому актуальною задачею сьогодення є розробка підходів та методів проектування нейрокомп’ютерних засобів мобільних робототехнічних систем на основі сучасної елементної бази.

---

© В. В. Грицик, І. Г. Цмоць, В. М. Теслюк, 2013

Аналіз існуючих досліджень у галузі проектування НЗ мобільних робототехнічних систем [1–3] показує, що вони мають такі недоліки: не враховують вимоги конкретних застосувань щодо апаратних затрат, габаритів і споживаної потужності; методи проектування та синтезу не враховують особливості сучасної елементної бази; методи, алгоритми обробки та структури апаратних засобів не орієнтовані на HBIC-реалізацію та на роботу в режимі реального часу і не забезпечується висока ефективність використання апаратних засобів.

З проведеного аналізу випливає, що для забезпечення режиму реального часу та високої ефективності використання апаратних засобів необхідно використовувати спеціалізацію, конвеєризацію, просторовий паралелізм і узгодження інтенсивності надходження даних з обчислювальною здатністю апаратних засобів. Тому метою дослідження є розробка методів синтезу високоефективних нейрокомп'ютерних засобів робототехнічних систем.

**Принципи побудови нейрокомп'ютерних HBIC-систем.** Аналіз останніх досліджень в галузі розроблення РС дає змогу сформулювати основні принципи побудови архітектур нейрокомп'ютерних HBIC-систем, які повинні повною мірою використовувати можливості HBIC-технології, враховувати вартість площини кристала, а також кількість вхідних і вихідних виводів. Число зовнішніх виводів HBIC обмежене рівнем технології та розміром кристала. Для забезпечення зменшення вартості, термінів проектування і високої ефективності використання обладнання в основу побудови нейрокомп'ютерних HBIC-систем пропонується покласти такі принципи: модульності, який передбачає розробку компонентів нейрокомп'ютерних систем (НС) у вигляді функціонально завершених пристрій (модулів); узгодженості інтенсивності надходження даних з обчислювальною здатністю нейрокомп'ютерних систем; конвеєризації та просторового паралелізму обробки даних; однорідності та регулярності архітектури нейрокомп'ютерних систем; локалізації та спрощення зв'язків між елементами нейрокомп'ютерних систем; спеціалізації та адаптації апаратно-програмних засобів до структури алгоритмів обробки та інтенсивності надходження даних; програмованості архітектури шляхом використання репрограмованих ПЛІС.

**Вибір варіанта реалізації нейрокомп'ютерних засобів.** Виходячи з вимог, які висуваються до нейрокомп'ютерних засобів, наведемо можливі варіанти їх реалізації: на основі універсальних і функціонально-орієнтованих мікропроцесорів шляхом розробки спеціалізованого програмного забезпечення; на основі універсального обчислювального ядра, доповненої HBIC-пристроями, які реалізують часомісткі алгоритми функціонування ШІМ; у вигляді спеціалізованої алгоритмічної HBIC-системи, архітектура якої апаратно відображає структуру алгоритму.

Перший варіант є доступним для широкого кола користувачів. Перевагою цього варіанту є можливість застосування раніше розроблених програм, а його недоліками є невисока швидкодія, функціональна і структурна надлишковість апаратних засобів.

Другий варіант передбачає поєднання універсальних і спеціальних засобів. Таке поєднання забезпечує високу ефективність використання обладнання при опрацюванні у реальному часі потоків даних за алгоритмами, які є нерегулярними з великою кількістю логічних операцій. При цьому розробка нейрокомп'ютерних засобів з заданими технічними параметрами зводиться до доповнення обчислювального ядра додатковими HBIC-пристроїями.

Третій варіант орієнтований на обробку у реальному часі інтенсивних потоків даних за складними нейроалгоритмами. Така реалізація нейроалгоритмів характеризується введенням додаткового обладнання і відсутністю проміжних пересилок інформації в процесі обчислення, а також спрощенням функції місцевого керування.

Другий та третій варіанти є найперспективнішими для реалізації нейрокомп'ютерних засобів мобільних робототехнічних систем. Дані варіанти передбачають НВІС-реалізацію як базових операцій нейроалгоритмів, так і нейроалгоритмів в цілому.

Для НВІС-реалізації нейроалгоритми повинні забезпечувати детерміноване переміщення даних, бути добре структурованими та орієнтованими на реалізацію на множині взаємозв'язаних процесорних елементів (ПЕ). Структура та операції, які виконують ПЕ, залежить від вимог, що висуваються до часу обчислення алгоритму. В більшості випадків ПЕ реалізують базові операції нейроалгоритмів, групове підсумовування, обчислення скалярного добутку та передатної функції. При розробці або виборі нейроалгоритмів для НВІС-реалізації потрібно одночасно враховувати багато взаємопов'язаних факторів.

В першу чергу необхідно, щоб алгоритми були рекурсивними та локально залежними. В рекурсивному алгоритмі всі ПЕ повинні виконувати приблизно однакові операції. При реалізації рекурсивного алгоритму кожний із ПЕ буде повторювати виконання фіксованого набору операцій над послідовністю даних, що надходять. Ефективність відображення алгоритму на ПЕ безпосередньо пов'язана із способом декомпозиції розв'язання задачі перетворення на незалежні базові операції, що виконуються паралельно, або на залежні, що виконуються у конвеєрному режимі. Рекурсивні алгоритми можна розділити на два класи з локальними (обміні здійснюються тільки між найближчими сусідніми ПЕ) та глобальними пересилками даних.

**Особливості проектування нейрокомп'ютерних засобів.** Проектування нейрокомп'ютерних засобів складається з таких етапів: вибору та розробки методів і алгоритмів функціонування нейрокомп'ютерних засобів; визначення основних параметрів апаратних засобів; переходу від алгоритму до структури апаратних засобів [3].

Розробку нейрокомп'ютерних засобів мобільних робототехнічних систем доцільно здійснювати на основі компонентно-ієрархічного підходу, який передбачає поділ процесу розробки на ієрархічні рівні та види забезпечення (алгоритмічне, апаратне та програмне). Для реалізації такого підходу використовується метод декомпозиції, який передбачає розбиття засобів на окремі компоненти, з яких синтезуються нейрокомп'ютерні засоби для вимог конкретного застосування. На кожному рівні ієрархії розв'язуються задачі відповідної складності, які характеризуються як одиницями інформації, так і алгоритмами обробки.

За складністю опрацювання даних компоненти нейрокомп'ютерних систем можна розділити на чотири ієрархічні рівні. Збільшення номера рівня ієрархії відповідає збільшення деталізації алгоритмічних, апаратних і програмних засобів. При цьому на вищих рівнях ієрархії одиниці інформації, алгоритми, програмні та апаратні засоби являють собою впорядковані сукупності одиниць інформації та композиції алгоритмів, програмних і апаратних засобів нижчих рівнів ієрархії (табл. 1).

Методологія послідовної декомпозиції, яка використовується при компонентно-ієрархічному підході до розробки нейрокомп'ютерних засобів мобільних робототехнічних систем, відображає процес проектування “зверху вниз”.

На першому ієрархічному рівні розробляються методи, алгоритми опрацювання даних, структури апаратних та програмних засобів. Здійснюється відображення алгоритму роботи у вигляді функціонального графа  $F = (\Phi, \Gamma)$ , де  $\Phi = \{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n\}$  — множина функціональних операторів;  $\Gamma$  — закон відображення зв'язків між операторами [5].

Другий рівень ієрархії складають методи, алгоритми та структури підсистеми керування рухом і технічного зору, які реалізуються на базі ШНМ, нейропроцесорів, процесорів обробки сигналів, мікроконтролерів та паралельної пам'яті [2].

Третій ієрархічний рівень складається з методів, алгоритмів та структур компонентів, які реалізують базові макрооперації алгоритмів керування рухом і технічного зору та нейро-алгоритмів. Для реалізації елементів третього рівня розробляються паралельні алгоритми, NBIC-структурі та програми.

До четвертого рівня ієрархії відносяться елементи, які реалізують операції нейронного елемента, функції активації, радіально-базисної функції, скалярного добутку, групового підсумування. В функціональному і структурному відношеннях елементи четвертого рівня ґрунтуються на елементарних арифметичних операціях.

Компонентно-ієрархічний підхід до розробки нейрокомп'ютерних засобів мобільних робототехніческих систем можна описати за допомогою такого виразу:

$$C_{\text{MIT}}^1 = \bigcup_{i=1}^n C_{\text{MIT}}^{2i} \bigcup_{j=1}^m C_{\text{MIT}}^{3j} \bigcup_{p=1}^h C_{\text{MIT}}^{4p},$$

де  $C_{\text{MIT}}^{2i}$ ,  $C_{\text{MIT}}^{3j}$ ,  $C_{\text{MIT}}^{4p}$  — засоби відповідно другого, третього і четвертого ієрархічних рівнів;  $n$  — кількість типів підсистем;  $m$  — кількість типів компонентів;  $h$  — кількість типів операційних пристрой.

**Розробка архітектури нейрокомп'ютерних NBIC-систем.** Пропонується розробку архітектури нейрокомп'ютерних NBIC-систем здійснювати на основі інтегрованого підходу, який ґрунтуються на можливостях сучасної елементної бази та охоплює структури, методи, алгоритми функціонування компонентів і нейрокомп'ютерних систем, враховує вимоги конкретних застосувань та інтенсивності надходження даних.

При цьому задача проектування компонентів і нейрокомп'ютерних систем зводиться до формування множин вимог  $\mathbf{R} = \{R_1, R_2, \dots, R_k\}$ , характеристик  $\mathbf{H} = \{H_1, H_2, \dots, H_m\}$  і обмежень  $\mathbf{B} = \{B_1, B_2, \dots, B_k\}$  та знаходження такого вектора  $\mathbf{H}^* = [H_1^*, H_2^*, \dots, H_m^*]$ ,

Таблиця 1. Рівні та види розробок нейрокомп'ютерних засобів

Ієрархічний рівень	Види забезпечення та виконувані розробки		
	Алгоритмічне	Апаратне	Програмне
1-й	Методи та алгоритми функціонування НС	Структура нейрокомп'ютерної системи	Структура програмних засобів НС
2-й	Методи та алгоритми функціонування підсистем керування рухом та підсистеми технічного зору	Структури ШНМ, нейро-процесорів, процесорів обробки сигналів, мікроконтролерів, паралельної пам'яті	Програми реалізації ШНМ, програм керування рухом, оцінювання даних, компресування та розпізнавання зображень
3-й	Методи та алгоритми реалізації компонентів підсистем керування рухом та технічного зору	Структури базових компонентів підсистем керування рухом та технічного зору нейронних елементів, пристрой для реалізації макрооперацій нейроалгоритмів	Програми реалізацій шарів ШНМ, налаштування ШНМ, обміну, опитування давачів, макрооперацій нейроалгоритмів
4-й	Методи та алгоритми реалізації нейронного елемента, функції активації, радіально-базисної функції, скалярного добутку, групового підсумування	Структури нейронного елемента, операційних пристрой для реалізації радіально-базисної функції, скалярного добутку, групового підсумування	Програми реалізацій нейронного елемента, радіально-базисної функції, скалярного добутку, групового підсумування

$H_i^* = f_i(R, H, B)$ ,  $i = 1, \dots, m$ , який забезпечить максимальне значення ефективності використання обладнання  $E = \max f(R, H^*, B)$ .

Множину вимог  $\mathbf{R}$  складає:  $R_1$  — кількість каналів надходження даних  $m_d$ ;  $R_2$  — розрядність каналів надходження даних  $n_d$ ;  $R_3$  — частота надходження даних  $F_d$ ;  $R_4$  — швидкодія елементної бази, яка визначається часом затримки вентиля  $t_v$ ;  $R_5$  — кількість елементів (слів) вхідного масиву  $N$ ;  $R_6$  — розрядність вхідного слова  $n$ . Множину характеристик  $\mathbf{H}$  становлять:  $H_1$  — загальна кількість зв'язків  $Z$ ;  $H_2$  — просторова зв'язкова віддаль  $\Delta j$ ;  $H_3$  — конвеєрний такт  $t_k$ ;  $H_4$  — витрати обладнання  $W$ ;  $H_5$  — кількість типів функціональних вузлів  $s$ ;  $H_6$  — кількість каналів введення  $m_{\text{вв}}$ ;  $H_7$  — розрядність каналів введення  $n_{\text{вв}}$ ;  $H_8$  — кількість виводів інтерфейсу зв'язку  $Y$ . Обмеження  $\mathbf{B}$ , які необхідно враховувати при проектуванні НВІС-систем реального часу, такі:  $B_1$  — точність обчислення, що визначається розрядністю результату  $n_p$ ;  $B_2$  — час обчислення  $T_{\text{обч}}$ , повинен бути  $T_{\text{обч}} \leq T_{\text{обм}}$ , де  $T_{\text{обч}} = t_k N n / (m_{\text{вв}} n_{\text{вв}})$ ;  $T_{\text{обм}}$  — час обміну, який визначається так:  $T_{\text{обм}} = N n / (F_d m_d n_d)$ .

Для вибору варіанта структури нейрокомп'ютерної НВІС-системи застосовується критерій ефективності використання обладнання  $E$ , який враховує кількість виводів інтерфейсу, однорідність структури, кількість і локальність зв'язків, зв'язує продуктивність з витратами обладнання та дає оцінку елементам (вентилям) компонента за продуктивністю [2]. Кількісна величина ефективності використання обладнання для такого апаратного засобу визначається таким чином:

$$E = \frac{G m_k n_k}{t_k N n \left( k_1 \sum_{i=1}^s W_{\text{ФУ}_i} d_i + k_2 Q + k_3 Y \right)},$$

де  $G$  — складність алгоритму опрацювання;  $t_k$  — конвеєрний такт;  $W_{\text{ФУ}_i}$  — витрати обладнання у вентилях на реалізацію  $i$ -го функціонального вузла;  $d_i$  — кількість функціональних вузлів  $i$ -го типу;  $k_1$  — коефіцієнт врахування однорідності  $k_1 = f(s)$ ;  $k_2$  — коефіцієнт врахування регулярності зв'язків  $k_2 = f(\Delta j)$ ;  $k_3$  — коефіцієнт врахування кількості виводів інтерфейсу зв'язку  $k_3 = f(Y)$ .

Конвеєрний такт  $t_k$  визначається за формулою  $t_k = \sum_j^l \max t_v$ , де  $l$  — кількість послідовно з'єднаних вентилів у найповільнішій сходинці конвеєра, а  $\Delta j$  — як різниця просторових індексів.

До основних параметрів оцінки апаратних засобів реального часу, крім витрат обладнання, швидкодії, ефективності використання обладнання, пропонується використовувати обчислювальну здатність. Для обробки потоків даних у реальному часі доцільно застосовувати синхронні структури з конвеєрною реалізацією графів нейроалгоритмів, в яких здійснюється суміщення у часі виконання функціональних операторів нейроалгоритму над різними даними. Конвеєризація нейрокомп'ютерної системи передбачає розділення її на сходинки шляхом введення буферної пам'яті. При цьому кожна сходинка конвеєра складається з двох компонентів: буферної пам'яті та операційних пристройів, що реалізують функціональні оператори ярусу. Для забезпечення високої швидкодії та ефективності використання обладнання функціональні оператори, які реалізуються у сходинках конвеєра, мають бути простими та мати приблизно одинаковий час реалізації.

Перехід від алгоритму розв'язання задачі до структури нейрокомп'ютерної НВІС-системи, яка працює в реальному часі, формально зводиться до мінімізації витрат обладнання

$W_{\text{HC}} = W_{\text{ИП}} + W_{\Pi} + W_{\text{ПУ}} + \sum_{i=1}^k W_{\text{ПЕ}_i} m_i$ , де  $W_{\text{HC}}$ ,  $W_{\text{ПУ}}$ ,  $W_{\text{ИП}}$ ,  $W_{\Pi}$ ,  $W_{\text{ПЕ}}$  — витрати обладнання відповідно на нейрокомп'ютерну систему, пристрой керування, інтерфейсні пристрой, пам'ять;  $k$  — кількість типів ПЕ,  $i$ -й ПЕ;  $m_i$  — кількість ПЕ  $i$ -го типу, при забезпеченні такої умови:  $Nn/(F_d m_d n_d) \geq t_k Nn/(m_{\text{БВ}} n_{\text{БВ}})$ .

Основними шляхами мінімізації апаратних затрат на реалізацію нейрокомп'ютерної HBIC-системи є:

вибір ефективних методів і алгоритмів реалізації функціональних операторів нейроалгоритмів;

зменшення розрядності операційних пристройів, пам'яті, кількості і розрядності каналів передачі даних;

узгодження інтенсивності надходження даних із обчислювальною здатністю нейрокомп'ютерної HBIC-системи.

На закінчення зробимо такі висновки.

1. Розробку нейрокомп'ютерних засобів мобільних робототехнічних систем доцільно здійснювати на основі інтегрованого підходу, який охоплює сучасну елементну базу, методи та алгоритми реалізації нейроалгоритмів, архітектури компонентів і систем, враховуючи вимоги конкретних застосувань, інтенсивності надходження даних і ґрунтуються на таких принципах побудови: конвеєризації та просторового паралелізму обробки даних; модульності; однорідності та регулярності архітектури; спеціалізації та адаптації апаратно-програмних засобів до структури алгоритмів обробки та інтенсивності надходження даних.

2. Для вибору архітектури нейрокомп'ютерних HBIC-систем запропоновано застосовувати критерій ефективності використання обладнання, який враховує кількість виводів інтерфейсу, однорідність структури, кількість і локальність зв'язків, зв'язує продуктивність з витратами обладнання та дає оцінку елементам системи за продуктивністю.

3. Основними шляхами підвищення ефективності використання обладнання нейрокомп'ютерних HBIC-систем є: вибір ефективних методів і алгоритмів реалізації для HBIC-реалізації; зменшення розрядності операційних пристройів, пам'яті, кількості і розрядності каналів передачі даних; узгодження інтенсивності надходження даних із обчислювальною здатністю апаратних засобів на всіх рівнях.

4. Визначено, що узгодження інтенсивності надходження даних із обчислювальною здатністю HBIC-систем можна здійснювати так: зміною тривалості конвеєрного такту, кількості і розрядності каналів надходження даних в операційних пристроях.

5. Основними етапами синтезу нейрокомп'ютерних HBIC-систем є: вибір та розробка методів і алгоритмів узгоджено-паралельної обробки; визначення основних параметрів апаратних засобів; перехід від алгоритму до узгодженої паралельної структури.

1. Резник А. М., Куссуль М. Э., Сычев А. С. и др. Система автоматизированного проектирования модульных нейронных сетей CAD MNN // Мат. машины и системы. – 2002. – № 3. – С. 28–36.
2. Подураев Ю. В., Кулешов В. С. Принципы построения и современные тенденции развития мехатронных систем // Мехатроника. – 2000. – № 1.
3. Круглов В. В., Борисов В. В. Искусственные нейронные сети. Теория и практика. – 2-е изд., стереотип. – Москва: Горячая линия-Телеком, 2002. – 382 с.
4. Хайкин С. Нейронные сети: полный курс. – 2-е изд. / Пер. с англ. – Москва: Вильямс, 2006. – 1104 с.
5. Галушкин А. И. Нейрокомпьютеры. Кн. 3. – Москва: ИПРЖР, 2000. – 528 с.
6. Осовский С. Нейронные сети для обработки информации / Пер. с польского. – Москва: Финансы и статистика, 2002. – 344 с.

7. Палагин А. В., Опанасенко В. Н. Реконфигурируемые вычислительные системы. – Киев: Просвіта, 2006. – 280 с.
8. Ткаченко Р. О. Нова парадигма штучних нейронних мереж прямого поширення // Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”: Комп’ютерна інженерія та інформаційні технології. – 1999. – № 386. – С. 43–54.
9. Цмоць І. Г. Інформаційні технології та спеціалізовані засоби обробки сигналів і зображень у реальному часі. – Львів: УАД, 2005. – 227 с.
10. Грицук В. В., Ткаченко Р. О. Нові підходи до навчання штучних нейромереж // Доп. НАН України. – 2002. – № 11. – С. 59–65.
11. Грушцик Р. И., Мурсаев А. Х., Угрюмов Е. П. Проектирование систем на микросхемах программируемой логики. – Ст.-Петербург: БХВ-Петербург, 2002. – 608 с.
12. Воеводин В. В., Воеводин Вл. В. Параллельные вычисления. – Ст.-Петербург: БХВ-Петербург, 2002. – 608 с.
13. Немногин С. А., Стесик О. Л. Параллельное программирование для многопроцессорных систем. – Ст.-Петербург: БХВ-Петербург, 2002. – 400 с.
14. Касьянов В. Н., Евстигнеев В. А. Графы в программировании: обработка, визуализация и применение. – Ст.-Петербург: БХВ – Петербург, 2003. – 1104 с.
15. Ткаченко Р. О., Ткаченко П. Р., Цмоць І. Г. Апаратна реалізація багатошарових перцептронів з неітераційним навчанням: Зб. наук. праць. – Київ: Ін-т проблем моделювання в енергетиці НАН України. – 2005. – Вип. 29. – С. 103–113.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 10.05.2012

Член-корреспондент НАН України **В. В. Грицык, І. Г. Цмоць, В. Н. Теслюк**

### **Методология системного проектирования нейрокомпьютерных средств мобильных робототехнических систем**

*Разработана методология системного проектирования нейрокомпьютерных средств мобильных робототехнических систем, которая базируется на интегральном подходе и разработанных принципах построения таких систем, методах их проектирования и программенно-аппаратной реализации с использованием искусственных нейронных сетей и современной элементной базы на основании СБИС-структур, что дает возможность повысить эффективность архитектурных решений мобильных робототехнических систем.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Grytsyk, I. G. Tsmots, V. M. Teslyuk**

### **Methodology of the system design of neuro-computer instruments for mobile robotic systems**

*A methodology of the system design of neuro-computer instruments for mobile robotic systems is developed. It is based on the integral approach and principles of the design of such systems, methods of their design and their program-practical realization with the use of artificial neuron systems, and modern elements based upon HBIC-structures that enables to increase the efficiency of architectural decisions for mobile robotic systems.*

**В. О. Михайлук**

## **Поліноміальна порогова реоптимізація задач про узагальнену виконуваність з предикатами обмеженої розмірності**

(Представлено академіком НАН України І. В. Сергієнком)

При виконанні унікальної ігрової гіпотези (*UGC*) для розв'язання задачі *Ins-Max-EkCSP-P* (реоптимізація *Max-EkCSP-P* при додаванні довільного обмеження) при  $k = \text{const}$  існує поліноміальний оптимальний (пороговий)  $\psi(\alpha_Z)$ -наблизжений алгоритм, де  $\psi(\alpha_Z) = 2 - 1/\alpha_Z$  і  $\alpha_Z$  – цілочисловий розрив напіввизначеної (*SDP*) релаксації *Max-EkCSP-P* задачі  $Z$ .

У задачах про узагальнену виконуваність (CSP задачах) є множина змінних і множина обмежень (вони задаються предикатами), кожне з яких залежить від деякого числа змінних. Більш формально, CSP задача  $Q$  задається множиною предикатів над скінченною областю  $[q] = \{1, \dots, q\}$ . Кожен екземпляр цієї задачі складається з множини змінних  $V$  і множини обмежень на них. Задача полягає у знаходженні такого приписування значень змінним, які виконують (задовільняють) максимальне число обмежень. У загальному випадку предикати можуть бути замінені дійсними платіжними функціями, і задача полягає в максимізації загального платежу. Велика кількість оптимізаційних задач, таких як Max-Cut і Max-k-Sat, є прикладами CSP задач. Більшість задач про узагальнену виконуваність є NP-складними і їх точне розв'язання за допустимий час навряд чи можливе. Тому розглядаються ефективні наблизені алгоритми розв'язання таких задач. Кажуть, що для задачі максимізації алгоритм є С-наблизеним, якщо за допомогою нього для довільного екземпляра знаходиться розв'язок із значенням цільової функції, не меншим, ніж  $(1/C) \cdot OPT$ , де  $OPT$  – глобальний оптимум. При цьому  $C$  називають відношенням апроксимації.

Вважається, що для задачі  $Q$  встановлена верхня оцінка відношення апроксимації  $C$ , якщо існує поліноміальний  $C$ -наблизений алгоритм її розв'язання. Для цієї задачі встановлена нижня оцінка відношення апроксимації  $c$ , якщо для довільного  $\varepsilon > 0$  не існує поліноміального наблизженого алгоритму її розв'язання, на якому досягається відношення апроксимації  $c - \varepsilon$ . Якщо  $C = c$ , то для задачі  $Q$  встановлено поріг відношення апроксимації  $C = c$ . Відповідний алгоритм називається оптимальним, або пороговим.

Задача встановлення нижніх оцінок відношення апроксимації (як і довільна задача отримання нижніх оцінок складності) є дуже важкою. Для неї існує назва неапроксимованість або складність апроксимації. Значний вплив на розвиток методів одержання нижніх оцінок мали відома PCP теорема [1] і дискретний аналіз Фур'є для тестування властивостей задач [2].

Починаючи з роботи [3], що стосується задачі Max-Cut, напіввизначене програмування (*SDP*) стало основним інструментом у побудові наблизених алгоритмів для CSP задач. Для багатьох задач побудовані *SDP* релаксації і застосовуються відповідні процедури ймовірнісного округлення отриманих розв'язків.

Проблема неапроксимованості була успішно розв'язана для багатьох задач завдяки РСР теоремі. Зокрема, Хастад [5] показав, що Max-E3-Lin-2 і Max-3-Sat є NP-складними для апроксимації з відношеннями  $2 - \varepsilon$  і  $8/7 - \varepsilon$  відповідно. Це означає, що найпростіший випадковий алгоритм приписування є найкращим (оптимальним) для цих задач, якщо  $P \neq NP$ , або що відношення  $2$  і  $8/7$  є пороговими. Таким чином, іноді випадковий алгоритм приписування є оптимальним. Задачі (зокрема і предикати), для яких це має місце, називають апроксимаційно-стійкими.

Останнім часом встановлено тісний зв'язок між поняттями апроксимаційне відношення, відношення неапроксимованості та цілочисловий розрив простої SDP релаксації (що визначається як максимальне відношення значення SDP розв'язку до значення оптимуму). Унікальна ігрова гіпотеза (UGC) була введена Кхотом [7] як можливий спосіб одержання нових сильних результатів з неапроксимованості. Її можна сформулювати в термінах унікальної ігрової задачі, UGC є посиленням РСР теореми. Якщо виходити з UGC, отримаємо неапроксимованість, основану на UGC, або умовну неапроксимованість.

З істинності UGC випливає, що проста SDP релаксація дає оптимальне відношення апроксимації для CSP задачі. Вперше зв'язок між схемами округлення для SDP релаксації і результатами з неапроксимованості, що випливають з UGC, було встановлено в [9] для булевих CSP задач від двох змінних.

Поняття реоптимізації [10, 11] полягає в наступному. Нехай  $Q$  — деяка  $NP$ -складна (можливо  $NP$ -повна) задача,  $I$  — її початковий екземпляр, оптимальний розв'язок якого відомий. Пропонується новий екземпляр  $I'$  задачі  $Q$ , отриманий деякими незначними змінами екземпляра  $I$ . Мета реоптимізації при використанні наближених методів — застосування знань про розв'язок початкового екземпляра  $I$  для досягнення кращої якості наближення (апроксимаційного відношення) екземпляра  $I'$ .

У [11] встановлено порогове відношення апроксимації для задачі Ins-Max-EkCSP-P (реоптимізація Max-EkCSP-P) з апроксимаційно-стійкими предикатами  $P$ . У даній роботі досліджується відношення апроксимації оптимальних наближених алгоритмів реоптимізації задач про узагальнену виконуваність з предикатами обмеженої розмірності, які не є апроксимаційно-стійкими.

**Основні означення і позначення [5, 12].** Під предикатом  $P$  розмірності  $k$  розуміємо відображення  $P: \{-1, 1\}^k \rightarrow \{0, 1\}$ . Для зручності позначень вхідні дані зі значенням  $-1$  інтерпретуємо як “істина”, зі значенням  $1$  — як “хибність”. Якщо предикат  $P$  набуває вхідного значення  $y$ , то  $P(y) = 1$ , інакше —  $P(y) = 0$ . Таким чином, множина значень, що приймається предикатом  $P$ , позначається як  $P^{-1}(1)$ . Літерал — це булева змінна або її заперечення.

**Означення 1.** Нехай  $P: \{-1, 1\}^k \rightarrow \{0, 1\}$  — предикат. Екземпляр задачі Max-CSP-P складається з  $m$  обмежень з вагами, кожне з яких є  $k$ -кортеж літералів  $(z_{i_1}, \dots, z_{i_k})$  з множини  $\{x_1, \dots, x_n, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n\}$ . Всі змінні в цьому кортежі вважаються різними. Обмеження виконано тоді і тільки тоді, коли  $P$  приймає цей кортеж. Розв'язком екземпляра є приписування значень істинності до  $\{x_1, \dots, x_n\}$ . Значення розв'язку є  $\sum_{i=1}^m P(z_{i_1}, \dots, z_{i_k})$ , де  $w_i$  — невід'ємна вага  $i$ -го обмеження. Задача полягає в максимізації цього значення. Коли  $P$  залежить не більше ніж від  $k$  літералів Max-CSP-P, будемо називати Max-kCSP-P, якщо в  $P$  є  $k$  літералів, то — Max-EkCSP-P.

Нехай  $w_{\text{opt}}(I)$  — значення оптимального розв'язку екземпляра  $I$ .

**Означення 2.** Алгоритм  $A$  є  $C$ -наближеним для задачі максимізації, якщо для всіх екземплярів  $I$  задані  $w(A, I) \geq (1/C) w_{\text{opt}}(I)$ , де  $w(A, I)$  — значення розв'язку алгоритму  $A$  на вході  $I$ . При цьому кажуть, що  $A$  має апроксимаційне відношення  $C$ . Для ймовірнісних алгоритмів  $w(A, I)$  — очікуване значення (математичне сподівання).

Введемо предикат  $XOR(x_1, x_2) = x_1 \oplus x_2$ . В подальшому як приклад будемо розглядати задачу Max-Cut.

**Означення 3** (Max-Cut). Для даного неоріентованого графу  $G = (V, E)$  із множинами вершин  $V$  і ребер  $E$  Max-Cut є задачею знаходження розбиття  $C = (V_1, V_2)$  вершин  $V$  ( $V = V_1 \cup V_2$ ,  $V_1 \cap V_2 = \emptyset$ ), яке максимізує число елементів множини  $(V_1 \times V_2) \cap E$ . Для заданої вагової функції  $w: E \rightarrow R^+$  Max-Cut зважена задача полягає в максимізації  $\sum e \in (V_1 \times V_2) \cap E^{w(e)}$ .

Розглянемо більш детально задачу Max-Cut. Для графу  $G = (V, E)$  ця задача (максимальний розріз в графі) визначається так: знайти таке розбиття множини вершин  $V$  на підмножини  $V_1$  і  $V_2$ , щоб максимізувати число ребер, які утворюють розріз. Якщо кожній вершині поставити у відповідність булеву змінну  $x_i$  ( $x_i = 1$ ,  $i \in V_1$ ,  $x_i = -1$ ,  $i \in V_2$ ), то дану задачу можна розглядати як Max-E2CSP-XOR або Max-E2-LIN з рівняннями вигляду  $x_i x_j = -1$ .

**Поліноміальні оптимальні (порогові) наближені алгоритми для Max-EkCSP-P задач.** Визначимо цілочисловий розрив  $\alpha_{MC}$  SDP релаксації Max-Cut:  $\alpha_{MC} = \sup_G \left\{ \frac{SDP(G)}{OPT(G)} \right\}$ , де  $SDP(G)$  — оптимум релаксації. У роботах [4, 6] показано, що  $\alpha_{MC} = \frac{\pi}{2} \frac{1 - \cos \theta_c}{\theta_c} \approx 1,138$  ( $\theta_c$  — “критичний кут”, на якому досягається максимум).

Розглянемо довільну невиважену Max-EkCSP-P задачу  $Z$  (означення 1, всі ваги дорівнюють 1). Нехай  $V = \{x_1, \dots, x_n, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n\}$  — множина змінних,  $E$  — множина обмежень. Обмеження  $e \in E$  позначимо як  $e = (x_{e_1}, \dots, x_{e_k})$ ,  $e_i \in [2n]$  зі спеціальним порядком на змінні (відносно  $V$ ). Приписування  $e$  відображення  $\rho: V \rightarrow \{0, 1\}$ , відображення виконує обмеження  $e$ , якщо  $P(\rho(x_{e_1}), \dots, \rho(x_{e_k})) = 1$ . Позначимо  $OPT(I)$  оптимальний розв'язок для екземпляра  $I$  задачі  $Z$ . Нехай  $SDP(I)$  — оптимум напіввизначеної релаксації (SDP релаксації) Рагхавендри [12]. Визначимо цілочисловий розрив  $\alpha_Z = \sup_{I \in Z} \left\{ \frac{SDP(I)}{OPT(I)} \right\}$ . У [13] показано, як округлити розв'язок і знайти приписування з апроксимаційним відношенням, близьким до  $\alpha_Z$ . Результат Рагхавендри [12] в даному випадку можна навести у вигляді теореми.

**Теорема 1** [8]. *Припустимо, існує екземпляр  $I^*$  Max-EkCSP-P задачі  $Z$  такий, що  $SDP(I) \geq c$  і  $OPT(I) \leq s$  ( $\alpha_Z = c/s$ ). Тоді для будь-якого  $\gamma > 0$  існують  $\varepsilon, \delta > 0$  і поліноміальна зведеність від екземпляра унікальної ігрової задачі до екземпляра  $I$  задачі  $Z$  така, що:*

*(випадок-так): якщо  $OPT(U) \geq 1 - \varepsilon$ , то  $OPT(I) \geq c - \gamma$ ;*

*(випадок-ні): якщо  $OPT(U) \leq \delta$ , то  $OPT(I) \leq s + \gamma$ .*

Зокрема, припускаючи UGC є NP-складним, априксимувати  $Z$  з відношенням, строго меншим  $\alpha_Z$ .

**Наслідок.** Для будь-якої Max-EkCSP-P задачі  $Z$  при виконанні UGC існує поліноміальний пороговий (оптимальний)  $\alpha_Z$ -наближений алгоритм.

Зауважимо, що теорема 1 трансформує цілочисловий розрив у розрив неапроксимованості. Цінність результату Рагхавендри полягає в тому, що навіть не знаючи явно точного

значення ціличислового розриву, можна встановити оптимальність відповідного поліноміального наближеного алгоритму (використовуючи екземпляри ціличислового розриву).

**Поліноміальні оптимальні (порогові) наближені алгоритми для реоптимізації Max-EkCSP-P задач.** Розглянемо довільну невиважену Max-EkCSP-P задачу  $Z$  (означення 1).

Нехай  $V = \{x_1, \dots, x_n, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n\}$  — множина змінних, екземпляр  $I$  задачі  $Z$  такий, що  $E = \{e^{(1)}, \dots, e^{(m)}\}$  — множина з  $m$  обмежень. Обмеження  $e^{(j)} \in E$  позначимо як  $e^{(j)} = (x_{e_1^{(j)}}, \dots, x_{e_k^{(j)}})$ ,  $e_i^{(j)} \in [2n]$  ( $1 \leq j \leq m, 1 \leq i \leq k$ ) зі спеціальним порядком на змінні (відносно  $V$ ). Екземпляр  $I'$  задачі отримується з екземпляра  $I$  додаванням довільного ( $m+1$ )-го обмеження  $e^{(m+1)}$  (такої самої структури, як і  $e^{(j)}, 1 \leq j \leq m$ ). Визначимо реоптимізаційний варіант задачі Max-EkCSP-P.

**Задача Ins-Max-EkCSP-P. Вхідні дані.** Довільний екземпляр  $I$  задачі Max-EkCSP-P,  $x^*$  — оптимальний розв'язок екземпляра  $I$ .

*Результат.* Знайти оптимальний розв'язок екземпляра  $I'$  (отриманого, виходячи з  $I$ , як описано вище) задачі Max-EkCSP-P, використовуючи  $x^*$ .

*Мета.* Знайти  $x$ , яке максимізує число виконаних обмежень екземпляра  $I'$ .

Оскільки задача Max-EkCSP-P є NP-складною, то можна показати, що такою буде і Ins-Max-EkCSP-P.

**Теорема 2.** Якщо  $k = O(\log n)$  і для задачі Max-EkCSP-P існує поліноміальний  $\rho$ -наблизений алгоритм, то для задачі Ins-Max-EkCSP-P (реоптимізація Max-EkCSP-P) існує поліноміальний  $\psi(\rho)$ -наблизений алгоритм, де  $\psi(\rho) = 2 - 1/\rho$ .

**Теорема 3.** Нехай для задачі Max-EkCSP-P існує поліноміальний оптимальний (пороговий)  $\rho$ -наблизений алгоритм, а для задачі Ins-Max-EkCSP-P (реоптимізація Max-EkCSP-P) — поліноміальний  $\gamma$ -наблизений алгоритм, тоді  $\gamma \geq \psi(\rho)$ .

**Теорема 4.** Якщо для задачі Max-EkCSP-P існує поліноміальний оптимальний (пороговий)  $\rho$ -наблизений алгоритм і  $k = O(\log n)$ , то для задачі Ins-Max-EkCSP-P (реоптимізація Max-EkCSP-P) існує поліноміальний оптимальний (пороговий)  $\psi(\rho)$ -наблизений алгоритм, де  $\psi(\rho) = 2 - 1/\rho$ .

**Теорема 5.** Припустимо, що має місце унікальна ігрова гіпотеза UGC. Нехай  $Z$  — довільна невиважена Max-EkCSP-P задача з ціличисловим розривом  $\alpha_Z = \sup_{I \in Z} \left\{ \frac{\text{SDP}(I)}{\text{OPT}(I)} \right\}$  і  $k = \text{const}$ . Тоді для задачі Ins-Max-EkCSP-P (реоптимізація Max-EkCSP-P) існує поліноміальний оптимальний (пороговий)  $\psi(\alpha_Z)$ -наблизений алгоритм, де  $\psi(\alpha_Z) = 2 - 1/\alpha_Z$ .

**Приклад.** Розглянемо задачу Max-Cut. В наших позначеннях це буде задача Max-E2CSP-XOR, а реоптимізаційний варіант — задача Ins-Max-E2CSP-XOR, отримана додаванням довільного ребра до Max-Cut. Згідно з [4, 6], ціличисловий розрив SDP релаксації задачі Max-Cut дорівнює  $\alpha_{MC} = \frac{\pi}{2} \frac{1 - \cos \theta_c}{\theta_c} \approx 1,138$ . Тоді з теореми 5 випливає

**Теорема 6.** Якщо має місце унікальна ігрова гіпотеза UGC, то для задачі Ins-Max-E2CSP-XOR (реоптимізація Max-Cut) існує поліноміальний оптимальний (пороговий)  $\psi(\alpha_{MC})$ -наблизений алгоритм, де  $\psi(\alpha_{MC}) = 2 - 1/\alpha_{MC} \approx 1,121$ .

Таким чином, результати цієї роботи істотно залежать від істинності унікальної ігрової гіпотези UGC. Поряд із задачами взаємовідношень класів складності задач за включенням (наприклад,  $P \stackrel{?}{=} NP$ ) це одна з основних відкритих проблем сучасної теоретичної інформатики.

1. Arora S., Lund C., Motwani R. et al. Proof verification and intractability of approximation problems // J. of the ACM. – 1998. – **45**, No 3. – P. 501–555.
2. Goldreich O., Goldwasser S., Ron D. Property testing and its connection to learning and approximation abstract // Ibid. – 1998. – **45**, No 4. – P. 653–750.
3. Goemans M. X., Williamson D. P. Improved approximation algorithms for maximum cut and satisfiability problems using semidefinite programming // Ibid. – 1995. – **42**. – P. 1115–1145.
4. Goemans M. X., Williamson D. P. P. 0.878 approximation algorithms for MAX-CUT and MAX-2SAT // STOC. – 1994. – P. 422–431.
5. Hastad J. Some optimal inapproximability results // J. of the ACM. – 2001. – **48**, No 4. – P. 798–859.
6. Feige U., Schechtman G. On the integrality ratio of semidefinite relaxations of max cut // STOC. – 2001. – P. 433–442.
7. Khot S. On the power of unique 2-prover 1-round games // Ibid. – 2002. – P. 767–775.
8. Khot S. On the unique games conjecture // Proc. of the 25-th Annual IEEE Conf. on Computational Complexity. – 2010. – P. 99–121.
9. Khot S., Kindler G., Mossel E., O'Donnell R. Optimal inapproximability results for Max-Cut and other 2-variable CSPs? // FOCS. – 2004. – P. 146–154.
10. Archetti C., Bertazzi L., Speranza M. G. Reoptimizing the travelling salesman problem // Networks. – 2003. – **42**(3). – P. 154–159.
11. Михайлук В. А., Сергиенко И. В. Реоптимизация обобщенных задач о выполнимости с аппроксимационно-устойчивыми предикатами // Кибернетика и систем. анализ. – 2012. – **47**, № 1. – С. 89–104.
12. Raghavendra P. Optimal algorithms and inapproximability results for every csp? // Proc. ACM Symp. on the Theory of Computing (STOC). – 2008. – P. 245–254.
13. Raghavendra P., Steurer D. How to round any csp? // Proc. Annual IEEE Symposium on Foundations of Computer Science (FOCS). – 2009. – P. 586–594.

*Інститут кібернетики ім. В. М. Глушкова  
НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 21.05.2012*

## **В. А. Михайлук**

### **Полиномиальная пороговая реоптимизация задач об обобщенной выполнимости с предикатами ограниченной размерности**

*При выполнении уникальной игровой гипотезы для решения задачи Ins-Max-EkCSP-P (реоптимизация Max-EkCSP-P при добавлении произвольного ограничения) при  $k = \text{const}$  существует полиномиальный оптимальный (пороговый)  $\psi(\alpha_Z)$ -приближенный алгоритм, где  $\psi(\alpha_Z) = 2 - 1/\alpha_Z$  и  $\alpha_Z$  – целочисленный разрыв полуопределенной (SDP) релаксации Max-EkCSP-P задачи  $Z$ .*

## **V. O. Mikhailyuk**

### **Polynomial threshold reoptimization of generalized satisfiability problems with bounded arity predicates**

*When the unique game conjecture is hold for the problem Ins-Max-EkCSP-P (reoptimization of Max-EkCSP-P under insertion of any constraint), an polynomial optimal (threshold)  $\psi(\alpha_Z)$ -approximation algorithm exists, where  $\psi(\alpha_Z) = 2 - 1/\alpha_Z$ ,  $k = \text{const}$ , and  $\alpha_Z$  is the integrality gap of a semidefinite relaxation of the Max-EkCSP-P problem  $Z$ .*

В. В. Скобелев

## О гомоморфизмах автоматов на многообразиях над кольцом

(Представлено академиком НАН Украины А. А. Летичевским)

Охарактеризованы гомоморфизмы автоматов на многообразиях над конечным кольцом через гомоморфизмы многообразий в следующих двух случаях: 1) гомоморфизмы многообразий определены через гомоморфизмы заданных на них алгебр, а автоматы — с помощью унарных и бинарных операций этих алгебр; 2) гомоморфизмы многообразий определены через гомоморфизмы множеств траекторий, определяемых полиномиальными параметризациями многообразий, а функции переходов автоматов обеспечивают их движение по этим траекториям.

**1.** Успешное применение эллиптических кривых над конечными полями при решении задач преобразования информации (в частности, задач криптографии [1, 2]), а также применение автоматно-алгебраических моделей при анализе современных поточных шифров [3, 4] обосновывают актуальность исследования множеств автоматов, определенных на многообразиях (т. е. на множествах решений систем алгебраических уравнений) над конечным ассоциативно-коммутативным кольцом  $\mathcal{K} = (K, +, \cdot)$  с единицей. Абстрактные алгебраические свойства таких множеств автоматов во многом характеризуются тем, как (определенные тем или иным образом) гомоморфизмы многообразий отражаются на множествах автоматов, определенных на этих многообразиях. Такой анализ дает возможность установить глубокие внутренние связи между современной алгебраической геометрией, теорией систем, теорией автоматов и криптологией.

**2.** Следующие два класса многообразий над кольцом  $\mathcal{K}$  представляют наибольший интерес как с позиции алгебраической теории автоматов, так и с позиции приложений:

1) класс  $\mathcal{V}_1(\mathcal{K})$ , состоящий из всех многообразий  $\mathbf{V} \subseteq K^n$ , что определена алгебра  $(\mathbf{V}, \mathcal{F}_1 \cup \mathcal{F}_2)$ , где  $\mathcal{F}_1 = \{\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_{k_1}\}$  и  $\mathcal{F}_2 = \{\beta_1, \dots, \beta_{k_2}\}$  — множества, соответственно, унарных и бинарных операций, причем каждая операция вычислим за полиномиальное время;

2) класс  $\mathcal{V}_2(\mathcal{K})$ , состоящий из всех многообразий  $\mathbf{V} \subseteq K^n$ , представленных полиномиальной параметризацией  $\mathbf{v} = \mathbf{h}(\vec{\tau})$  ( $\vec{\tau} \in K^m$ ).

Отметим, что эллиптическая кривая  $\gamma$ , определенная уравнением над областью целостности  $\mathcal{K}$ , может рассматриваться как многообразие, принадлежащее первому из указанных классов. Действительно, в поле дробей  $\tilde{\mathcal{K}}$  множество  $\tilde{\mathcal{K}}(\gamma)$  точек кривой  $\gamma$  (включая бесконечно удаленную точку  $O$ ) образует абелеву группу  $(\tilde{\mathcal{K}}(\gamma), +_\gamma)$ , для которой точка  $O$  — нейтральный элемент. Положив  $\mathcal{F}_1 = \{\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_{k_1}\}$  ( $1 \leq k_1 < |\tilde{\mathcal{K}}(\gamma)|$ ), где  $\alpha_0(P) = O$  ( $P \in \tilde{\mathcal{K}}(\gamma)$ ) и  $\alpha_i(P) = \underbrace{P +_\gamma \dots +_\gamma P}_{i \text{ раз}}$  ( $P \in \tilde{\mathcal{K}}(\gamma)$ ) для всех  $i = 1, \dots, k_1$  и  $\mathcal{F}_2 = \{+\gamma\}$ , мы

тем самым определяем алгебру  $(\tilde{\mathcal{K}}(\gamma), \mathcal{F}_1 \cup \mathcal{F}_2)$ , т. е. многообразие  $\tilde{\mathcal{K}}(\gamma) \subseteq \tilde{K}^2$  принадлежит классу  $\mathcal{V}_1(\tilde{\mathcal{K}})$ .

Целесообразность выделения именно классов многообразий  $\mathcal{V}_1(\mathcal{K})$  и  $\mathcal{V}_2(\mathcal{K})$  обосновывается, в частности, следующими обстоятельствами.

Для многообразия  $\mathbf{V} \in \mathcal{V}_1(\mathcal{K})$  алгебра  $(\mathbf{V}, \mathcal{F}_1 \cup \mathcal{F}_2)$  дает возможность определить множества автоматов Мили  $\mathcal{A}^{(1)}(\mathbf{V})$  и Мура  $\mathcal{A}^{(2)}(\mathbf{V})$ , заданных, соответственно, системами уравнений

$$\begin{cases} \mathbf{q}_{t+1} = \beta_{j_1}(\alpha_{i_1}(\mathbf{q}_t), \alpha_{x_{t+1}}(\mathbf{v}_1)) \\ \mathbf{y}_{t+1} = \beta_{j_2}(\alpha_{i_2}(\mathbf{q}_t), \alpha_{x_{t+1}}(\mathbf{v}_2)) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+)$$

и

$$\begin{cases} \mathbf{q}_{t+1} = \beta_{j_1}(\alpha_{i_1}(\mathbf{q}_t), \alpha_{x_{t+1}}(\mathbf{v}_1)) \\ \mathbf{y}_{t+1} = \beta_{j_2}(\alpha_{i_2}(\mathbf{q}_{t+1}), \mathbf{v}_2) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+),$$

где  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \in \mathbf{V}$  — фиксированные точки;  $i_1, i_2 \in \mathbf{Z}_{k_1+1}$  и  $j_1, j_2 \in \mathbf{N}_{k_2}$  — фиксированные числа;  $\mathbf{q}_0 \in \mathbf{V}$ , а  $x_{t+1} \in \mathbf{Z}_{k_1+1}$  ( $t \in \mathbf{Z}_+$ ). Таким образом,  $x_t$ ,  $\mathbf{q}_t$  и  $\mathbf{y}_t$  являются, соответственно, входным символом, состоянием и выходным символом автомата  $M \in \mathcal{A}^{(1)}(\mathbf{V}) \cup \mathcal{A}^{(2)}(\mathbf{V})$  в момент  $t$ .

Пусть  $\mathbf{V} \in \mathcal{V}_2(\mathcal{K})$ , а  $\mathbf{v} = \mathbf{h}(\vec{\tau})$  ( $\vec{\tau} \in K^m$ ) — полиномиальная параметризация многообразия  $\mathbf{V}$ . Семейство легко вычислимых отображений  $\Theta = \{\theta_i: K^m \rightarrow K^m\}_{i \in \mathbf{Z}_k}$  дает возможность определить множества автоматов Мили  $\mathcal{A}^{(1)}(\mathbf{V}, \Theta)$  и Мура  $\mathcal{A}^{(2)}(\mathbf{V}, \Theta)$ , заданных, соответственно, системами уравнений

$$\begin{cases} P_{t+1} = \theta_{x_{t+1}}(P_t) \\ \mathbf{q}_{t+1} = \mathbf{h}(P_{t+1}) \\ \mathbf{y}_{t+1} = \mathbf{r}_{x_{t+1}}(\mathbf{q}_t) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+)$$

и

$$\begin{cases} P_{t+1} = \theta_{x_{t+1}}(P_t) \\ \mathbf{q}_{t+1} = \mathbf{h}(P_{t+1}) \\ \mathbf{y}_{t+1} = \mathbf{r}(\mathbf{q}_{t+1}) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+),$$

где  $P_0 \in K^m$  — фиксированная точка;  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{h}(P_0)$ ,  $\mathbf{r}_i: K^n \rightarrow K^l$  ( $i \in \mathbf{Z}_k$ ) и  $\mathbf{r}: K^n \rightarrow K^l$  — фиксированные отображения, а  $x_{t+1} \in \mathbf{Z}_k$  ( $t \in \mathbf{Z}_+$ ). Таким образом,  $x_t$ ,  $\mathbf{q}_t$  и  $\mathbf{y}_t$  — соответственно, входной символ, состояние и выходной символ автомата  $M \in \mathcal{A}^{(1)}(\mathbf{V}, \Theta) \cup \mathcal{A}^{(2)}(\mathbf{V}, \Theta)$  в момент  $t$ .

**3.** Пусть  $\mathbf{V}, \mathbf{U} \in \mathcal{V}_1(\mathcal{K})$ . Будем говорить, что: 1) многообразие  $\mathbf{U}$  — гомоморфный образ многообразия  $\mathbf{V}$ , если алгебра  $(\mathbf{U}, \mathcal{F}_1^{(2)} \cup \mathcal{F}_2^{(2)})$  — гомоморфный образ алгебры  $(\mathbf{V}, \mathcal{F}_1^{(1)} \cup \mathcal{F}_2^{(1)})$ . Можно доказать, что имеет место следующая теорема.

**Теорема 1.** Пусть  $U, V \in \mathcal{V}_1(\mathcal{K})$ . Если многообразие  $U$  — гомоморфный образ многообразия  $V$ , то существуют такие отображения  $\Psi_j: \mathcal{A}^{(j)}(V) \rightarrow \mathcal{A}^{(j)}(U)$  ( $j = 1, 2$ ), что автомат  $\Psi_j(M_j)$  ( $M_j \in \mathcal{A}^{(j)}(V)$ ) — гомоморфный образ автомата  $M_j$ .

Отображения  $\Psi_j: \mathcal{A}^{(j)}(V) \rightarrow \mathcal{A}^{(j)}(U)$  ( $j = 1, 2$ ) осуществляют построение автомата  $\Psi_j(M_j)$  ( $M_j \in \mathcal{A}^{(j)}(V)$ ) ( $j = 1, 2$ ) по автомату  $M_j$  и гомоморфизму  $\Phi = (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$  ( $\varphi_1: V \rightarrow U, \varphi_2: \mathcal{F}_1^{(1)} \rightarrow \mathcal{F}_1^{(2)}, \varphi_3: \mathcal{F}_2^{(1)} \rightarrow \mathcal{F}_2^{(2)}$ ) алгебры  $(V, \mathcal{F}_1^{(1)} \cup \mathcal{F}_2^{(1)})$  на алгебру  $(U, \mathcal{F}_1^{(2)} \cup \mathcal{F}_2^{(2)})$ , имеют следующий вид:

1) для автомата  $M_1 \in \mathcal{A}^{(1)}(\mathbf{V})$ , заданного системой уравнений

$$\begin{cases} \mathbf{q}_{t+1}^{(1)} = \beta_{j_1}^{(1)}(\alpha_{i_1}^{(1)}(\mathbf{q}_t^{(1)}), \alpha_{x_{t+1}}^{(1)}(\mathbf{v}_1^{(1)})) \\ \mathbf{y}_{t+1}^{(1)} = \beta_{j_2}^{(1)}(\alpha_{i_2}^{(1)}(\mathbf{q}_t^{(1)}), \alpha_{x_{t+1}}^{(1)}(\mathbf{v}_2^{(1)})) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+),$$

автомат  $\Psi_1(M_1) \in \mathcal{A}^{(1)}(\mathbf{U})$  определен системой уравнений

$$\begin{cases} \mathbf{q}_{t+1}^{(2)} = \varphi_3(\beta_{j_1}^{(1)})(\varphi_2(\alpha_{i_1}^{(1)})(\mathbf{q}_t^{(2)}), \varphi_2(\alpha_{x_{t+1}}^{(1)})(\mathbf{v}_1^{(2)})) \\ \mathbf{y}_{t+1}^{(2)} = \varphi_3(\beta_{j_2}^{(1)})(\varphi_2(\alpha_{i_2}^{(1)})(\mathbf{q}_t^{(2)}), \varphi_2(\alpha_{x_{t+1}}^{(1)})(\mathbf{v}_2^{(2)})) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+);$$

2) для автомата  $M_2 \in \mathcal{A}^{(2)}(\mathbf{V})$ , заданного системой уравнений

$$\begin{cases} \mathbf{q}_{t+1}^{(1)} = \beta_{j_1}^{(1)}(\alpha_{i_1}^{(1)}(\mathbf{q}_t^{(1)}), \alpha_{x_{t+1}}^{(1)}(\mathbf{v}_1^{(1)})) \\ \mathbf{y}_{t+1}^{(1)} = \beta_{j_2}^{(1)}(\alpha_{i_2}^{(1)}(\mathbf{q}_{t+1}^{(1)}), \mathbf{v}_2^{(1)}) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+),$$

автомат  $\Psi_2(M_2) \in \mathcal{A}^{(2)}(\mathbf{U})$  определен системой уравнений

$$\begin{cases} \mathbf{q}_{t+1}^{(2)} = \varphi_3(\beta_{j_1}^{(1)})(\varphi_2(\alpha_{i_1}^{(1)})(\mathbf{q}_t^{(2)}), \varphi_2(\alpha_{x_{t+1}}^{(1)})(\mathbf{v}_1^{(2)})) \\ \mathbf{y}_{t+1}^{(2)} = \varphi_3(\beta_{j_2}^{(1)})(\varphi_2(\alpha_{i_2}^{(1)})(\mathbf{q}_{t+1}^{(2)}), \mathbf{v}_2^{(2)}) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+).$$

**4.** Пусть для многообразия  $\mathbf{V} \in \mathcal{V}_2(\mathcal{K})$  определена полиномиальная параметризация  $\mathbf{v} = \mathbf{h}_1(\vec{\tau}_1)$  ( $\vec{\tau}_1 \in K^{m_1}$ ) и зафиксировано семейство  $\Theta_1 = \{\theta_i^{(1)}\}_{i \in \mathbf{Z}_k}$  легко вычислимых отображений  $\theta_i^{(1)}: K^{m_1} \rightarrow K^{m_1}$ , а для многообразия  $\mathbf{U} \in \mathcal{V}_2(\mathcal{K})$  — полиномиальная параметризация  $\mathbf{v} = \mathbf{h}_2(\vec{\tau}_2)$  ( $\vec{\tau}_2 \in K^{m_2}$ ) и зафиксировано семейство  $\Theta_2 = \{\theta_i^{(2)}\}_{i \in \mathbf{Z}_k}$  легко вычислимых отображений  $\theta_i^{(2)}: K^{m_2} \rightarrow K^{m_2}$ . Если существует такая пара сюръекций  $\Phi = (\varphi_1, \varphi_2)$  ( $\varphi_1: \mathbf{V} \rightarrow \mathbf{U}, \varphi_2: K^{m_1} \rightarrow K^{m_2}$ ), что равенства  $\varphi_2(\theta_i^{(1)}(\vec{\tau}_1)) = \theta_i^{(2)}(\varphi_2(\vec{\tau}_1))$  и  $\varphi_1(\mathbf{h}_1(\vec{\tau}_1)) = \mathbf{h}_2(\varphi_2(\vec{\tau}_1))$  истинны для всех  $\vec{\tau}_1 \in K^{m_1}$  и  $i \in \mathbf{Z}_k$ , то будем говорить, что пара  $(\mathbf{U}, \Theta_2)$  является гомоморфным образом пары  $(\mathbf{V}, \Theta_1)$ . Можно доказать, что имеет место следующая теорема.

**Теорема 2.** Пусть  $\mathbf{U}, \mathbf{V} \in \mathcal{V}_2(\mathcal{K})$ . Если пара  $(\mathbf{U}, \Theta_2)$  — гомоморфный образ пары  $(\mathbf{V}, \Theta_1)$ , то существуют такие отображения  $\Psi_j: \mathcal{A}^{(j)}(\mathbf{V}, \Theta_1) \rightarrow \mathcal{A}^{(j)}(\mathbf{U}, \Theta_2)$  ( $j = 1, 2$ ), что автомата  $\Psi_j(M_j)$  ( $M_j \in \mathcal{A}^{(j)}(\mathbf{V}, \Theta_1)$ ) — гомоморфный образ автомата  $M_j$ .

При этом отображения  $\Psi_j: \mathcal{A}^{(j)}(\mathbf{V}, \Theta_1) \rightarrow \mathcal{A}^{(j)}(\mathbf{U}, \Theta_2)$  ( $j = 1, 2$ ), осуществляющие построение автомата  $\Psi_j(M_j)$  ( $M_j \in \mathcal{A}^{(j)}(\mathbf{V}, \Theta_1)$ ) ( $j = 1, 2$ ) по автоматау  $M_j$  и гомоморфизму  $\Phi = (\varphi_1, \varphi_2)$  ( $\varphi_1: \mathbf{V} \rightarrow \mathbf{U}, \varphi_2: K^{m_1} \rightarrow K^{m_2}$ ) пары  $(\mathbf{V}, \Theta_1)$  на пару  $(\mathbf{U}, \Theta_2)$ , имеют следующий вид.

Для автомата  $M_1 \in \mathcal{A}^{(1)}(\mathbf{V}, \Theta_1)$ , заданного системой уравнений

$$\begin{cases} P_{t+1}^{(1)} = \theta_{x_{t+1}}^{(1)}(P_t^{(1)}) \\ \mathbf{q}_{t+1}^{(1)} = \mathbf{h}_1(P_{t+1}^{(1)}) \\ \mathbf{y}_{t+1}^{(1)} = \mathbf{r}_{x_{t+1}}^{(1)}(\mathbf{q}_t^{(1)}) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+),$$

где  $\mathbf{r}_i^{(1)}: K^{n_1} \rightarrow K^{l_1}$  ( $i \in \mathbf{Z}_k$ ), автомат  $\Psi_1(M_1) \in \mathcal{A}^{(1)}(\mathbf{U}, \Theta_2)$  определен системой уравнений

$$\begin{cases} P_{t+1}^{(2)} = \theta_{x_{t+1}}^{(2)}(P_t^{(2)}) \\ \mathbf{q}_{t+1}^{(2)} = \mathbf{h}_2(P_{t+1}^{(2)}) \\ \mathbf{y}_{t+1}^{(2)} = \mathbf{r}_{x_{t+1}}^{(2)}(\mathbf{q}_t^{(2)}) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+),$$

где число  $l_2$  и отображения  $\mathbf{r}_i^{(2)}: K^{n_2} \rightarrow K^{l_2}$  ( $i \in \mathbf{Z}_k$ ) вычисляются следующим образом. Пусть  $\mathcal{S}_{M_1} = \bigcup_{i \in \mathbf{Z}_k} \mathcal{S}_{M_1,i}$ , где  $\mathcal{S}_{M_1,i} = \{S_{\mathbf{u},i} \mid \mathbf{u} \in \mathbf{U}\}$  ( $i \in \mathbf{Z}_k$ ), а  $S_{\mathbf{u},i} = \mathbf{r}_i^{(1)}(\varphi_1^{-1}(\mathbf{u}))$ . Определим

на множестве  $\mathcal{S}_{M_1}$  такое отношение эквивалентности  $\equiv_{M_1}$ , что  $S_{\mathbf{u}'} \equiv_{M_1} S_{\mathbf{u}''}$  ( $\mathbf{u}', \mathbf{u}'' \in \mathbf{U}$ ) тогда и только тогда, когда существует такая последовательность элементов  $\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}', \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n = \mathbf{u}''$  многообразия  $\mathbf{U}$ , что  $S_{\mathbf{u}_i} \cap S_{\mathbf{u}_{i+1}} \neq \emptyset$  для всех  $i = 1, \dots, n-1$ . Обозначим через  $\xi_{M_1}$  такую сюръекцию множества  $\bigcup_{i \in \mathbf{Z}_k} Val\mathbf{r}_i^{(1)}$  в фактор-множество  $\mathcal{S}_{M_1}/\equiv_{M_1}$ ,

что  $\xi_{M_1}(\mathbf{y}) = \mathbf{S}$  тогда и только тогда, когда существует такое  $S_{\mathbf{u}} \in \mathbf{S}$ , что  $\mathbf{y} \in S_{\mathbf{u}}$ . Положим  $l_2 = \lceil (\log |\mathcal{S}_{M_1}|)(\log |K|)^{-1} \rceil$  и зафиксируем инъекцию  $\eta_{M_1}$  фактор-множества  $\mathcal{S}_{M_1}/\equiv_{M_1}$  в множество  $K^{l_2}$ . Отображения  $\mathbf{r}_i^{(2)}$  ( $i \in \mathbf{Z}_k$ ) определим равенствами  $\mathbf{r}_i^{(2)}(\mathbf{u}) = (\eta_{M_2} \circ \xi_{M_2})(\mathbf{r}_i^{(1)}(\varphi_1^{-1}(\mathbf{u})))$  ( $\mathbf{u} \in \mathbf{U}$ ) ( $i \in \mathbf{Z}_k$ ).

Для автомата  $M_2 \in \mathcal{A}^{(2)}(\mathbf{V}, \Theta_2)$ , заданного системой уравнений

$$\begin{cases} P_{t+1}^{(1)} = \theta_{x_{t+1}}^{(1)}(P_t^{(1)}) \\ \mathbf{q}_{t+1}^{(1)} = \mathbf{h}_1(P_{t+1}^{(1)}) \\ \mathbf{y}_{t+1}^{(1)} = \mathbf{r}^{(1)}(\mathbf{q}_{t+1}^{(1)}) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+),$$

где  $\mathbf{r}^{(1)}: K^{n_1} \rightarrow K^{l_1}$ , автомат  $\Psi_2(M_2) \in \mathcal{A}^{(2)}(\mathbf{U}, \Theta_2)$  определен системой уравнений

$$\begin{cases} P_{t+1}^{(2)} = \theta_{x_{t+1}}^{(2)}(P_t^{(2)}) \\ \mathbf{q}_{t+1}^{(2)} = \mathbf{h}_2(P_{t+1}^{(2)}) \\ \mathbf{y}_{t+1}^{(2)} = \mathbf{r}^{(2)}(\mathbf{q}_{t+1}^{(2)}) \end{cases} \quad (t \in \mathbf{Z}_+),$$

где число  $l_2$  и отображение  $\mathbf{r}^{(2)}: K^{n_2} \rightarrow K^{l_2}$  вычисляются следующим образом. Пусть  $\mathcal{S}_{M_2} = \{S_{\mathbf{u}} \mid \mathbf{u} \in \mathbf{U}\}$ , где  $S_{\mathbf{u}} = \mathbf{r}^{(1)}(\varphi_1^{-1}(\mathbf{u}))$ , а  $\equiv_{M_2}$  — такое отношение эквивалентности на множестве  $\mathcal{S}_{M_2}$ , что  $S_{\mathbf{u}',i_1} \equiv_{M_2} S_{\mathbf{u}'',i_2}$  ( $\mathbf{u}', \mathbf{u}'' \in \mathbf{U}; i_1, i_2 \in \mathbf{Z}_k$ ) тогда и только тогда, когда существуют такая последовательность элементов  $\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}', \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n = \mathbf{u}''$  многообразия  $\mathbf{U}$  и такая последовательность  $r_1 = i_1, r_2, \dots, r_n = i_2$  элементов множества  $\mathbf{Z}_k$ , что  $S_{\mathbf{u}_j,r_j} \cap S_{\mathbf{u}_{j+1},r_{j+1}} \neq \emptyset$  для всех  $j = 1, \dots, n-1$ . Обозначим через  $\xi_{M_1}$  такую сюръекцию множества  $\bigcup_{i \in \mathbf{Z}_k} Val\mathbf{r}_i^{(1)}$  в фактор-множество  $\mathcal{S}_{M_1}/\equiv_{M_1}$ , что  $\xi_{M_1}(\mathbf{y}) = \mathbf{S}$  тогда и только тогда,

когда существует такое  $S_{\mathbf{u},i} \in \mathbf{S}$ , что  $\mathbf{y} \in S_{\mathbf{u},i}$ . Положим  $l_2 = \lceil (\log |\mathcal{S}_{M_2}|)(\log |K|)^{-1} \rceil$  и зафиксируем инъекцию  $\eta_{M_2}$  фактор-множества  $\mathcal{S}_{M_2}/\equiv_{M_2}$  в множество  $K^{l_2}$ . Отображение  $\mathbf{r}^{(2)}$  определим равенством  $\mathbf{r}^{(2)}(\mathbf{u}) = (\eta_{M_2} \circ \xi_{M_2})(\mathbf{r}^{(1)}(\varphi_1^{-1}(\mathbf{u})))$  ( $\mathbf{u} \in \mathbf{U}$ ).

**5.** В заключение отметим следующее. В работе в терминах гомоморфизмов многообразий над конечным кольцом охарактеризованы гомоморфизмы автоматов, определенных на

этих многообразиях. Полученные результаты, в частности, дают возможность выделить подмножества автоматов, построенных на разложимых многообразиях  $\mathbf{V} = \mathbf{V}_1 \times \cdots \times \mathbf{V}_k$ , где  $\mathbf{V}_i \in \mathcal{V}_1(\mathcal{K}) \cup \mathcal{V}_2(\mathcal{K})$  ( $i = 1, \dots, k$ ), для которых гомоморфные образы могут быть представлены в виде композиций гомоморфных образов автоматов, построенных на компонентах  $\mathbf{V}_1, \dots, \mathbf{V}_k$ . Анализ таких подмножеств автоматов представляет собой одно из направлений исследований. Другое направление связано с анализом соотношений между эндоморфизмами многообразия  $\mathbf{V} \in \mathcal{V}_1(\mathcal{K}) \cup \mathcal{V}_2(\mathcal{K})$  и структурой множества автоматов, определенных на этом многообразии.

1. Болотов А. А., Гашков С. Б., Фролов А. Б. Элементарное введение в эллиптическую криптографию: протоколы криптографии на эллиптических кривых. – Москва: КомКнига, 2006. – 280 с.
2. Василенко О. Н. Теоретико-числовые алгоритмы в криптографии. – Москва: МЦМНО, 2003. – 328 с.
3. Алферов А. П., Зубов А. Ю., Кузьмин А. С. и др. Основы криптографии. – Москва: Гелиос АРВ, 2002. – 480 с.
4. Харин Ю. С., Берник В. И., Матвеев Г. В. и др. Математические и компьютерные основы криптологии. – Минск: Новое знание, 2003. – 382 с.

*Інститут прикладної математики  
і механіки НАН України, Донецьк*

*Поступило в редакцию 22.05.2012*

**В. В. Скобелев**

### **Про гомоморфізми автоматів на многовидах над кільцем**

*Охарактеризовано гомоморфізми автоматів на многовидах над скінченним кільцем через гомоморфізми многовидів у таких двох випадках: 1) гомоморфізми многовидів визначено через гомоморфізми заданих на них алгебр, а автомата — за допомогою unary і бінарних операцій цих алгебр; 2) гомоморфізми многовидів визначено через гомоморфізми траєкторій, які визначені поліноміальними параметризаціями многовидів, а функції переходів автомата забезпечують рух по цих траєкторіях.*

**V. V. Skobelev**

### **On homomorphisms of automata on varieties into a ring**

*Homomorphisms of automata on varieties over a finite ring are characterized in terms of homomorphisms of varieties in the following two cases: 1) homomorphisms of varieties are determined via homomorphisms of algebras onto varieties, while automata are determined via unary and binary operations of these algebras; 2) homomorphisms of varieties are determined via homomorphisms of sets of trajectories determined via polynomial parametrizations of varieties, while the transition mappings of automata provide their motion along these trajectories.*



УДК 517.36

Академик НАН України А. А. Мартинюк

## Об устойчивости движения при интервальных начальных условиях

*Рассматривается система уравнений возмущенного движения при интервальных начальных условиях. Для этого класса систем прямым методом Ляпунова получены необходимые и достаточные условия устойчивости движения.*

Одним из важных разделов аналитической механики является теория множества траекторий, включающая теорию траекторий материальных точек. Исследование траекторий механических систем восходит к трактату Лагранжа “Аналитическая механика”. Особая роль в создании общей теории траекторий принадлежит А. Пуанкаре и А. М. Ляпунову, положившим начало новому направлению в исследованиях устойчивости движения. Областью применения результатов теории траекторий являются небесная механика, астродинамика, электронная оптика и др.

В данной работе исследуется задача об устойчивости движения при интервальных начальных условиях. Это понятие устойчивости близко к известному определению условной устойчивости, но не сводится к нему. При помощи прямого метода Ляпунова получены необходимые и достаточные условия устойчивости рассматриваемого типа. В качестве примера рассмотрена задача об устойчивости при интервальных начальных условиях для квазилинейной системы. При этом метод функций Ляпунова применяется совместно с одним нелинейным интегральным неравенством.

**Постановка задачи.** Рассмотрим задачу Коши для уравнений, имеющих одинаковую структуру правой части и интервальные начальные условия. А именно, рассматривается система уравнений

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x), \quad (1)$$

$$x(t_0) = x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0], \quad (2)$$

где  $[\underline{x}_0, \bar{x}_0]$  — интервал начальных значений,  $f(t, x) \in C(\mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}^n, \mathbb{R}^n)$  и  $f(t, 0) = 0$  при всех  $t \geq t_0$ .

---

© А. А. Мартинюк, 2013

Предполагаем, что движения системы, описываемые системой (1) при начальных условиях (2), определены при всех  $t \in \mathbb{R}_+$ .

Далее  $X(t)$  обозначает множество траекторий системы (1), генерируемых интервальными начальными значениями  $[\underline{x}_0, \bar{x}_0]$ , т. е.

$$X(t) = \left\{ x(t) : \frac{dx}{dt} = f(t, x), x(t_0) = x_0, x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0], t_0 \in [0, \infty) \right\}. \quad (3)$$

Для интервального вектора  $Y = [\underline{y}, \bar{y}]$ ,  $Y = (Y_1, \dots, Y_n)$  векторная норма вводится так (см. [1, 2]):

$$\|Y\| = \max(|Y_1|, \dots, |Y_n|),$$

где  $|Y_i| = \max(|\underline{y}_i|, |\bar{y}_i|)$  для каждого  $i = 1, 2, \dots, n$ .

Приведем определения, необходимые для дальнейшего изложения результатов.

**Определение 1.** Нулевое решение системы (1) с интервальными начальными значениями (2) устойчиво по Ляпунову, если для любого  $\varepsilon \in (0, H)$  и  $t_0 \geq 0$  существует  $\delta = \delta(t_0, \varepsilon) > 0$  такое, что при  $(x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \cap (\|x_0\| < \delta)$  выполняется оценка  $\|x(t)\| < \varepsilon$  при всех  $t \geq t_0$ .

**Определение 2.** Нулевое решение системы (1) интервально устойчиво, если оно устойчиво по Ляпунову и для любого решения  $x(t, t_0, x_0) \in X(t)$ ,  $x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]$  выполняется соотношение  $\|x(t, t_0, x_0)\| \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ .

Если в определении 1 величина  $\delta$  не зависит от  $t_0$ , то интервальная устойчивость нулевого решения будет равномерной по  $t_0$ .

Наряду с устойчивым нулевым решением системы (1) множество траекторий  $X(t)$  может содержать особые точки, сепаратрисы и предельные циклы. Кроме того, для систем размерности  $n > 2$  в системе (1) может появиться хаотический аттрактор, что влечет сложное поведение траекторий в его окрестности.

Представляет интерес получение условий устойчивости нулевого решения системы (1) при интервальных начальных значениях.

Для решения рассматриваемой задачи применяются функции Ляпунова со специальными свойствами. Эти дополнительные требования связаны с тем, что при рассмотрении интервальной устойчивости как начальные, так и последующие возмущения в системе (1) могут быть сколь угодно большими.

**Определение 3** (см. [3]). Функция  $V(t, x)$  называется локально большой, если для любого  $0 < c < \infty$  и  $t_0 \geq 0$  существует  $\Delta = \Delta(t_0, c) > 0$  такое, что вне сферы

$$G_\Delta = \{x \in \mathbb{R}^n : \|x\| < \Delta\} \quad (4)$$

выполняется неравенство  $V(t, x) > c$  при всех  $t \geq t_0$ .

**Определение 4.** Функция  $V(t, x)$  называется определенно положительной, если она удовлетворяет условиям определения 3 и оценке  $V(t, x) \geq W(x)$ , где  $W(x)$  — определенно положительная функция в смысле Ляпунова.

Пусть для системы (1) построена локально большая вспомогательная функция  $V(t, x)$ ,  $V \in C(\mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}^n, \mathbb{R}_+)$ , для которой определена полная производная

$$D^+V(t, x) = \limsup\{[V(t + h, x + hf(t, x)) - V(t, x)]h^{-1} : h \rightarrow 0^+\} \quad (5)$$

вдоль любого решения  $x(t) \in X(t)$  задачи (1), (2).

**Теорема об интервальной устойчивости.** Имеет место следующее утверждение.

**Теорема 1.** Для того чтобы нулевое решение системы (1) было интервально устойчивым, необходимо и достаточно выполнение следующих условий:

- 1) для системы (1) должна существовать функция  $V(t, x) \in C(\mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}^n, \mathbb{R}_+)$ ,  $V(t, 0) = 0$ ;
- 2) функция  $V(t, x)$  определенно положительная и локально большая;
- 3) функция  $V(t, x)$  является убывающей до 0 функцией при  $t \rightarrow +\infty$  вдоль любой траектории  $x(t, t_0, x_0) \in X(t)$  системы (1).

**Доказательство.** Пусть найдена функция  $V(t, x)$ , удовлетворяющая условиям 1–3. Покажем, что в этом случае нулевое решение системы (1) интервально устойчиво в смысле определения 2.

При  $t_0 \in \mathbb{R}_+$  выберем  $\varepsilon \in (0, H)$  и укажем число  $\lambda > 0$  такое, что  $V(t, x) > \lambda$  при  $x^T x = \varepsilon^2$ . В силу условия 2 теоремы 1 для функции  $V(t, x)$  существует функция  $W(x)$ ,  $W(0) = 0$  при  $x = 0$ , такая, что  $W(x) > 0$  при  $x^T x \neq 0$  и  $W(x) \leq V(t, x)$ . Пусть  $m = \min\{W(x) \text{ при } x^T x = \varepsilon^2\}$ . Из свойства непрерывности  $W(x)$  следует, что  $m > 0$ . Следовательно, при  $x^T x = \delta^2$  функция  $V(t, x) \geq m$ . Пусть  $\lambda \leq m$ . Поскольку функция  $V(t, x)$  непрерывна, найдется  $\delta = \delta(t_0, \varepsilon) > 0$  такое, что  $V(t_0, x) < \lambda$  при  $x^T x = \delta^2$ . Покажем, что выбранное так число  $\delta(t_0, \varepsilon)$  соответствует величине  $\varepsilon$ , фигурирующей в определении 1.

Пусть  $((x_0 \neq 0) \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \cap (\|x_0\| < \delta(t_0, \varepsilon))$ . Тогда  $0 < V(t_0, x_0) < \lambda$  и по условию 3 теоремы 1, функция  $V(t, x(t))$  не возрастает при  $t \geq t_0$ . Поэтому  $V(t, x_0(t)) < V(t_0, x_0)$  при  $t \geq t_0$  и, следовательно,  $V(t, x(t)) < \lambda$  при всех  $t \geq t_0$ . Отсюда следует, что траектория  $x(t, t_0, x_0) \in X(t)$  и при  $t \geq t_0$  удовлетворяет оценке  $\|x(t, t_0, x_0)\| < \varepsilon$ . Если это не так, то найдется  $\tau > t_0$  такое, что  $\|x(\tau, t_0, x_0)\| = \varepsilon$ . В этом случае должно быть  $V(\tau, x_0) > \lambda$ , что невозможно из-за оценки  $V(t, x(t)) < \lambda$  при всех  $t \geq t_0$ . Следовательно, при выполнении условий теоремы 1 и при начальном значении  $(x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \cap (\|x_0\| < \delta(t_0, \varepsilon))$  решение  $x(t, t_0, x_0)$  принадлежит  $X(t)$ .

Покажем, что любое решение  $x(t, t_0, x_0) \in X(t)$  удовлетворяет соотношению  $\|x(t, t_0, x_0)\| \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ .

Пусть это соотношение не выполняется. Тогда существует хотя бы один вектор  $x^* \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]$ , для которого

$$(x^* \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \cap (\|x^*\| < \delta(t_0, \varepsilon)),$$

и для траектории  $x(t, t_0, x^*)$  найдется последовательность  $0 < t_1 < t_2 < \dots < t_k$ ,  $t_k \rightarrow \infty$  при  $k \rightarrow \infty$  такая, что

$$\|x(t_k, t_0, x^*)\| > \alpha > 0.$$

В этом случае, так как  $V(t, x)$  удовлетворяет условию 2 теоремы 1, то  $V(t_k, t_0, x^*) > \beta > 0$ . Но это не возможно в силу условия 3 теоремы 1, поскольку  $V(t, t_0, x_0) \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow +\infty$ . Этим достаточность условий теоремы 1 доказана.

Докажем необходимость условий теоремы 1. Пусть нулевое решение системы (1) при условиях 2 интервально устойчиво. Рассмотрим траекторию  $x(t, t_0, x_0) \in X(t)$  системы (1) при условии, что  $(x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0])$ . Определим скалярную функцию [4]

$$V(t, x) = \sup_{\tau \geq 0} \|x(t + \tau, t, x)\|. \quad (6)$$

Ясно, что функция  $V(t, x)$  определена при всех  $(t, x) \in \mathbb{R}_+ \times D$ ,  $D \subseteq \mathbb{R}^n$ . Так как нулевое решение системы (1) интервально устойчиво, то найдется функция  $a \in K$ -классу Хана такая, что  $\|x(t + \tau, t, x)\| \leq a(\|x\|)$  при всех  $x \in D$ . Поэтому получим  $V(t, x) \leq a(\|x\|)$  и, кроме того,  $\sup_{\tau \geq 0} \|x(t + \tau, t, x)\| \geq \|x(t, t, x)\| = \|x\|$ . Отсюда следует, что  $\|x\| \leq V(t, x)$

и функция (6) определенно положительная.

Для любого решения  $x(t) \in X(t)$  задачи (1), (2) верно соотношение

$$x(t + \tau, t, x(t)) = x(t + \tau, t_0, x_0) \quad (7)$$

при  $(x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0])$ .

Из соотношения (7) следует, что для  $t_1 > t_2$  и  $\Delta = t_1 - t_2$  выполняется последовательность оценок

$$\begin{aligned} V(t_1, x(t_1)) &= \sup_{\tau \geq 0} \|x(t_1 + \tau, t_1, x(t_1))\| = \sup_{\tau \geq 0} \|x(t_1 + \tau, t_0, x_0)\| = \\ &= \sup_{\tau \geq 0} \|x(t_2 + \Delta + \tau, t_0, x_0)\| \leq \sup_{\tau \geq 0} \|x(t_2 + \tau, t_0, x_0)\| = \sup_{\tau \geq 0} \|x(t_2 + \tau, t_2, x(t_2))\| = \\ &= V(t_2, x(t_2)). \end{aligned}$$

Отсюда следует, что  $V(t, x(t))$  убывает до нуля вдоль любого решения  $x(t) \in X(t)$  при выполнении соотношения  $\|x(t, t_0, x_0)\| \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow +\infty$ . Следовательно, функция  $V(t, x)$  в виде (6) удовлетворяет всем условиям теоремы 1. Этим доказательство теоремы завершено.

**Замечание 1.** Условие 3 теоремы 1 требует убывания функции  $V(t, x)$  вдоль траекторий  $x \in X(t)$  при всех  $t \geq t_0$ . Поскольку функция  $V(t, x)$  монотонна вдоль любой траектории  $x(t) \in X(t)$ , то производная (5) будет существовать при почти всех  $t \geq t_0$  и условие 3 можно проверять на основе производной  $D^+V(t, x)$  для системы (1).

Пример 1. Рассмотрим квазилинейную систему уравнений

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x + f(t, x), \quad (8)$$

$$x(t_0) = x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0], \quad (9)$$

где  $A(t) — n \times n$ -матрица с непрерывными и ограниченными элементами на  $\mathbb{R}$  и  $f: \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ .

Предположим, что:

1) максимальное собственное значение  $\lambda_M(t)$ , матрицы  $(A^T(t) + A(t))$  удовлетворяет условию  $\lambda_M(t) \in C(\mathbb{R}_+, \mathbb{R})$  при всех  $t \geq t_0$ ;

2) существует функция  $\beta(t) \in C(\mathbb{R}_+, \mathbb{R}_+)$  и  $p \in \mathbb{N} \setminus 1$  такие, что

$$\|f^T(t, x)x\| \leq \frac{1}{2}\beta(t)(x^T x)^p$$

при всех  $(t, x) \in \mathbb{R}_+ \times \mathbb{D}$ .

При выполнении условий 1, 2 для функции  $V(x) = x^T x$  нетрудно получить оценку

$$V(x(t)) \leq V(x_0) + \int_{t_0}^t \lambda_M(s)V(x(s)) ds + \int_{t_0}^t \beta(s)(V(x(s)))^p ds,$$

из которой следует интегральное неравенство

$$u(t) \leq a + \int_{t_0}^t \lambda_M(s)u(s)ds + \int_{t_0}^t \beta(s)u^p(s)ds, \quad t \geq t_0, \quad (10)$$

где  $a = \max\{V(x_0) \text{ при } x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]\}$ . Применяя к неравенству (9) теорему 1.3.7 об интегральном неравенстве (см. [5], с. 34 и библиографию там), получаем оценку

$$u(t) \leq a \left\{ \exp \left[ (1-p) \int_{t_0}^t \lambda_M(s)ds \right] - a^{p-1}(p-1) \int_{t_0}^t \beta(s) \exp \left[ (1-p) \int_s^t \lambda_M(\tau)d\tau \right] ds \right\}^{1/(1-p)} \quad (11)$$

при всех  $t \in [t_0, t_0 + h]$ ,  $h = \text{const} > 0$ . При этом предполагается, что

$$a < \left\{ \exp \left[ (1-p) \int_{t_0}^{t_0+h} \lambda_M(s)ds \right] \right\}^{1/(p-1)} \left\{ (p-1) \int_{t_0}^{t_0+h} \beta(s)ds \right\}^{-1/(p-1)}. \quad (12)$$

Из оценок (9), (10) следует, что если для любого  $\varepsilon > 0$  и  $t_0 \in \mathbb{R}_+$  существует  $\delta = \delta(t_0, \varepsilon) > 0$  такое, что из условий  $(\|x_0\| < \delta) \cap (x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0])$  следует выполнение неравенства (11) и

$$a \left\{ \exp \left[ (1-p) \int_{t_0}^t \lambda_M(s)ds \right] - a^{p-1}(p-1) \int_{t_0}^t \beta(s) \exp \left[ (1-p) \int_s^t \lambda_M(\tau)d\tau \right] ds \right\}^{1/(1-p)} < \varepsilon$$

при всех  $t \geq t_0$ , то нулевое решение системы (1) устойчиво при интервальных начальных условиях.

**Замечание 2.** Условие 2 теоремы 1 предполагает, что функция  $V(t, x)$  должна быть локально большой. Лемма 3.1 [3, с. 23–24] позволяет решить вопрос о принадлежности функции  $V(t, x)$  к классу локально больших.

**Замечание 3.** Неравенство (11) ограничивает длину интервала, на котором выполняется основное неравенство. Поэтому, строго говоря, полученные условия гарантируют устойчивость нулевого решения системы (8) на конечном интервале. Однако, если параметры системы (8) такие, что неравенство (11) выполняется на неограниченном интервале, тогда полученные условия являются достаточными для устойчивости по Ляпунову при интервальных начальных условиях.

1. Лакшикиантам Б., Лила С., Мартынюк А. А. Устойчивость движения: метод сравнения. – Киев: Наук. думка, 1991. – 243 с.
2. Moore R. E. Methods and applications of interval analysis. – Philadelphia: SIAM, 1979. – 190 p.
3. Мартынюк А. А. Практическая устойчивость движения. – Киев: Наук. думка, 1983. – 247 с.
4. Зубов В. И. Математические методы исследования систем автоматического регулирования. – Ленинград: Машиностроение, 1974. – 334 с.
5. Мартынюк А. А., Гутовски Р. Интегральные неравенства и устойчивость движения. – Киев: Наук. думка, 1979. – 271 с.

Академік НАН України **А. А. Мартинюк**

**Про стійкість руху при інтервальних початкових умовах**

*Розглядається система рівнянь збуреного руху при інтервальних початкових умовах. Для цього класу рівнянь за допомогою прямого методу Ляпунова встановлено необхідні і достатні умови стійкості руху.*

Academician of the NAS of Ukraine **A. A. Martynyuk**

**On the stability of motion under interval initial data**

*We investigate a class of mechanical systems, which are described by ordinary differential systems of equations with interval initial conditions. By using the method of Lyapunov functions, the necessary and sufficient conditions of the stability of motion are established.*

УДК 539.3

Член-кореспондент НАН України Г. С. Кіт, О. В. Галазюк

## Плоска деформація тіла зі стрічковою пеленою теплових джерел або диполів

*Визначення стаціонарного температурного поля із стрічковою пеленою теплових джерел або диполів зведено до розв'язання інтегральних рівнянь першого роду і запропоновано метод знаходження множини його розв'язків. За відомим температурним полем і рівняннями термопружності у переміщеннях знайдено вирази компонент вектора пружного переміщення та компонент тензора температурних напруженсь через інтегриали Фур'є.*

При визначенні двовимірного стаціонарного температурного поля і зумовленої ним плоскої деформації тіла при тепловидіенні у стрічковій області шириною  $2L$  використовують інтегральні подання комплексних потенціалів температури, що дає можливість зводити задачі термопружності до сингулярних інтегральних рівнянь з ядром Коші [1, 2]. У роботі [3] показано, що дійсна і уявна частини інтеграла типу Коші  $\epsilon$ , відповідно, логарифмічні потенціали подвійного та простого шарів. При цьому для зникання логарифмічного потенціалу простого шару на нескінченості слід вимагати рівності нулью інтеграла по відрізку  $2L$  від його густини. При постановці таких задач постулюється відсутність джерел тепла поза межами області тепловиділення, що призводить до коренево-сингулярного розподілу потоків тепла на її краю.

Нижче запропоновано нову постановку і метод розв'язання плоских задач стаціонарної тепlopровідності та термопружності для тіла з тонким стрічковим тепловидільним або теплоізольованим включенням. Стрічкові неоднорідності в межах цієї постановки змодельовані стрічковою пеленою джерел тепла або теплових диполів, а зумовлене ними температурне поле визначене розв'язками інтегральних рівнянь першого роду. При додаткових некласичних умовах серед множини розв'язків цих рівнянь завжди існує розв'язок, який виконує фізично зумовлену вимогу неперервності теплових потоків на краю неоднорідності.

**Розв'язок рівнянь термопружності зі стрічковою пеленою джерел тепла.** В однорідному пружному просторі введемо декартову систему координат  $L\alpha, L\beta, L\gamma$  з початком у площині  $\gamma = 0$  і вважатимемо, що у тілі під дією двовимірного температурного поля реалізується стан плоскої деформації. У цьому випадку векторне рівняння квазістатичної термопружності

$$(\lambda + 2\mu) \operatorname{grad} \theta - \mu \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{u} = \alpha_T (3\lambda + 2\mu) \operatorname{grad} T$$

у декартовій системі координат зведемо до двох рівнянь в частинних похідних

$$k^2 \partial_\alpha \theta + 2\partial_\gamma \omega_\beta = \alpha_T (3k^2 - 4) \partial_\alpha T, \quad k^2 \partial_\gamma \theta - 2\partial_\alpha \omega_\beta = \alpha_T (3k^2 - 4) \partial_\gamma T \quad (1)$$

стосовно інваріантних величин

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

Тут  $k^2 = (\lambda + 2\mu)/\mu = 2(1 - \nu)/(1 - 2\nu)$ , де  $\lambda$  і  $\mu$  — сталі Ламе;  $\nu$  — коефіцієнт Пуассона;  $\alpha_T$  — коефіцієнт лінійного теплового розширення;  $Lu_\alpha$  і  $Lu_\gamma$  — компоненти вектора пружного переміщення  $\mathbf{u}$  у напрямку осей  $\alpha$  і  $\gamma$  відповідно;  $\partial_\alpha$  і  $\partial_\gamma$  — оператори диференціювання за змінними  $\alpha$  і  $\gamma$ .

Систему рівнянь (1) розщеплюємо на два незалежні рівняння

$$\Delta\theta^T = \beta_T \Delta T, \quad \Delta\omega_\beta^T = 0 \quad (3)$$

відносно ключових функцій  $\theta^T(\alpha, \gamma)$  і  $\omega_\beta^T(\alpha, \gamma)$ , де  $\Delta$  — оператор Лапласа в декартовій системі координат;  $\beta_T = \alpha_T k^{-2}(3k^2 - 4)$ . Часткові розв'язки рівнянь (3) такі:

$$\theta^T(\alpha, \gamma) = \beta_T T(\alpha, \gamma), \quad \omega_\beta^T(\alpha, \gamma) = 0. \quad (4)$$

Увівши формулами

$$u_\alpha^T(\alpha, \gamma) = \partial_\alpha P^T(\alpha, \gamma), \quad u_\gamma^T(\alpha, \gamma) = \partial_\gamma P^T(\alpha, \gamma) \quad (5)$$

термопружний потенціал переміщень  $P^T(\alpha, \gamma)$ , на основі співвідношень (2) і (4) одержимо рівняння Пуассона

$$\Delta P^T = \beta_T T(\alpha, \gamma). \quad (6)$$

Нехай у площині  $\gamma = 0$  розподілені джерела тепла за законом

$$W(\alpha, p) = 2T_0 \int_0^\infty \eta [G(\eta, p) \sin \eta\alpha + H(\eta, p) \cos \eta\alpha] d\eta, \quad (7)$$

де твірні функції  $G(\eta, p)$  і  $H(\eta, p)$  з параметром  $p$  визначають антисиметричну та симетричну за змінною  $\alpha$  складові функції  $W(\alpha, p)$ ,  $T_0 = W_0 L / \lambda_T$  — множник із розмірністю температури;  $\lambda_T$  — коефіцієнт теплопровідності. Розв'язок рівняння стаціонарної теплопровідності з розподіленими у площині  $\gamma = 0$  джерелами тепла

$$\Delta T = -\delta(\gamma) W(\alpha, p),$$

де  $\delta(\gamma)$  — дельта-функція Дірака, є таким:

$$T(\alpha, \gamma) = T_0 \int_0^\infty e^{-\eta|\gamma|} K(\eta, p, \alpha) d\eta. \quad (8)$$

Тут

$$K(\eta, p, \alpha) = G(\eta, p) \sin \eta\alpha + H(\eta, p) \cos \eta\alpha. \quad (9)$$

Відзначимо, що, відповідно до подання (8), похідна

$$\partial_\gamma T = -T_0 \operatorname{sign} \gamma \int_0^\infty \eta e^{-\eta|\gamma|} K(\eta, p, \alpha) d\eta$$

має стрибок при переході площини  $\gamma = 0$  по нормальні до неї.

Розв'язок рівняння (6) з правою частиною (8)

$$P^T(\alpha, \gamma) = -0,5\beta_T T_0 \int_0^\infty \eta^{-2} (1 + \eta|\gamma|) e^{-\eta|\gamma|} K(\eta, p, \alpha) d\eta.$$

За формулами (5) знаходимо температурні переміщення

$$\begin{aligned} u_\alpha^T(\alpha, \gamma) &= -0,5\beta_T T_0 \int_0^\infty \eta^{-2} (1 + \eta|\gamma|) e^{-\eta|\gamma|} \partial_\alpha K(\eta, p, \alpha) d\eta, \\ u_\gamma^T(\alpha, \gamma) &= 0,5\beta_T \gamma T(\alpha, \gamma). \end{aligned} \quad (10)$$

За відомими компонентами (10) вектора переміщення і співвідношеннями Дюамеля–Неймана визначаємо компоненти тензора напружень. Зокрема,

$$\begin{aligned} \sigma_{\gamma\gamma}^T(\alpha, \gamma) &= -\mu\beta_T \left[ T(\alpha, \gamma) + T_0|\gamma| \int_0^\infty \eta e^{-\eta|\gamma|} K(\eta, p, \alpha) d\eta \right], \\ \sigma_{\alpha\gamma}^T(\alpha, \gamma) &= \mu\beta_T T_0 \gamma \int_0^\infty e^{-\eta|\gamma|} \partial_\alpha [K(\eta, p, \alpha)] d\eta, \\ \sigma_{\alpha\alpha}^T(\alpha, \gamma) + \sigma_{\beta\beta}^T(\alpha, \gamma) + \sigma_{\gamma\gamma}^T(\alpha, \gamma) &= -4\mu\beta_T T(\alpha, \gamma). \end{aligned} \quad (11)$$

Отже, за довільним законом (7) розподілу джерел тепла, у площині  $\gamma = 0$  відсутні нормальні переміщення і дотичні напруження, тому формули (10) і (11) дають розв'язки задачі термопружності для півпростору з гладко закріпленою межею. Нормальні напруження  $\sigma_{\alpha\alpha}^T(\alpha, \pm 0)$ ,  $\sigma_{\beta\beta}^T(\alpha, \pm 0)$  і  $\sigma_{\gamma\gamma}^T(\alpha, \pm 0)$  у цій площині пропорційні температурі і є стискальними.

**Розв'язок рівнянь термопружності зі стрічковою пеленою теплових диполів.** Якщо у площині  $\gamma = 0$  розподілені теплові диполі за законом

$$D(\alpha, p) = 2T_0 \int_0^\infty [G(\eta, p) \sin \eta\alpha + H(\eta, p) \cos \eta\alpha] d\eta,$$

то температурне поле визначається розв'язком рівняння Пуассона

$$\Delta T = -\delta'(\gamma) D(\alpha, \beta),$$

де  $\delta'(\gamma)$  — похідна від дельта-функції Дірака, і є таким:

$$T(\alpha, \gamma) = T_0 \operatorname{sign} \gamma \int_0^\infty e^{-\eta|\gamma|} K(\eta, p, \alpha) d\eta. \quad (12)$$

Таким чином, при розподілі у площині  $\gamma = 0$  стрічкової пелени теплових диполів температурне поле (12) має стрибок при переході цієї площини по нормальні до неї. Тому в цьому випадку площа  $\gamma = 0$  є поверхнею розриву параметрів поля нульового порядку — тепловим вихором [5], який обмежений поверхнями  $\gamma = \pm 0$ .

Розв'язок рівняння (6) з урахуванням виразу (12) запишемо так:

$$P^T(\alpha, \gamma) = -0,5\beta_T T_0 \gamma \int_0^\infty \eta^{-1} e^{-\eta|\gamma|} K(\eta, p, \alpha) d\eta.$$

Тому за формулами (5) знаходимо компоненти вектора переміщення

$$\begin{aligned} u_\alpha^T(\alpha, \gamma) &= -0,5\beta_T T_0 \gamma \int_0^\infty \eta^{-1} e^{-\eta|\gamma|} \partial_\alpha K(\eta, p, \alpha) d\eta, \\ u_\gamma^T(\alpha, \gamma) &= -0,5\beta_T \left\{ T_0 \int_0^\infty \eta^{-1} e^{-\eta|\gamma|} K(\eta, p, \alpha) d\eta - \gamma T(\alpha, \gamma) \right\}, \end{aligned} \quad (13)$$

а за спiвiдношеннiями Дюамеля–Неймана знаходимо компоненти тензора напружень

$$\begin{aligned} \sigma_{\gamma\gamma}^T(\alpha, \gamma) &= -\beta_T \mu T_0 \gamma \int_0^\infty \eta e^{-\eta|\gamma|} K(\eta, p, \alpha) d\eta, \\ \sigma_{\alpha\gamma}^T(\alpha, \gamma) &= -\mu \beta_T T_0 \int_0^\infty \eta^{-1} (1 - \eta|\gamma|) e^{-\eta|\gamma|} \partial_\alpha K(\eta, p, \alpha) d\eta, \\ \sigma_{\alpha\alpha}^T(\alpha, \gamma) + \sigma_{\beta\beta}^T(\alpha, \gamma) + \sigma_{\gamma\gamma}^T(\alpha, \gamma) &= -4\mu \beta_T T(\alpha, \gamma). \end{aligned} \quad (14)$$

З формул (13) i (14) випливає, що радiальнi перемiщення i нормальni напруженнi у площинi  $\gamma = 0$  вiдсутнi, тому цими формулами описується напружено-деформований стан пiвпростору, межа якого закрiплена гнучкою нерозтяжною плiвкою.

**Приклад температурного поля у тiлi зi стрiчковою пеленою теплових диполiв.** Нехай у стрiчковiй областi  $0 \leq |\alpha| \leq 1$  задана нормальна складова  $q_\gamma^*(\alpha, \pm 0) = C - f(\alpha^2)$  безрозмiрного вектора  $\vec{q}^* = L\vec{q}/\lambda_T T_0$  теплового потоку, де  $C$  — стала величина. Тодi, згiдно з рiвняннями балансу  $\operatorname{div} \vec{q}^* = 0$  за температурним полем (12), його складова  $q_\gamma^*(\alpha, \gamma)$  у напрямку осi  $\gamma$  визначається так:

$$q_\gamma^*(\alpha, \gamma) = \int_0^\infty \eta H(\eta, p) e^{-\eta|\gamma|} \cos \eta \alpha d\eta.$$

Тому для визначення твiрної функцiї  $H(\eta, p)$  одержимо інтегральне рiвняння першого роду

$$\int_0^\infty \eta H(\eta, p) \cos \eta \alpha d\eta = C - f(\alpha^2), \quad 0 \leq |\alpha| \leq 1, \quad (15)$$

яке пiслi диференцiювання за змiнною  $\alpha$  набуде вигляду

$$\int_0^\infty \eta^2 H(\eta, p) \sin \eta \alpha d\eta = 2\alpha f'(\alpha^2). \quad (16)$$

Якщо функцію  $H(\eta, p)$  подати узагальненим рядом Неймана

$$\eta^2 H(n, p) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{J_{2n-p+2,5}(\eta)}{\eta^{p-0,5}}, \quad p > 0,5, \quad (17)$$

то рівняння (16) після обчислення розривного інтеграла Фур'є [6] стає рядом

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{\sqrt{\pi}\Gamma(n+1)\Gamma(n-p+2,5)}{2^p\Gamma(n+3)\Gamma(n+0,5)} P_n^{(-0,5;2-p)}(1-2\alpha^2) = f'(\alpha^2), \quad 0 \leq |\alpha| \leq 1,$$

за поліномами Якобі [7]. Тому коефіцієнти  $a_n$  обчислюють за формулою ортогональності і за ними стала  $C$  в рівнянні (15) знаходимо за формулою

$$C = f(0) + \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{\sqrt{\pi}\Gamma(p)\Gamma(n-p+1,5)}{2^{p+1}\Gamma(n+2)\Gamma(n+1,5)\Gamma(-n+p-1)}.$$

При цьому розподіл диполів, які обумовлюють заданий тепловий потік, визначається розривним інтегралом Фур'є

$$D(\alpha, p) = 2T_0 \sum_{n=0}^{\infty} a_n \int_0^{\infty} \frac{J_{2n-p+2,5}(\eta)}{\eta^{p+1,5}} \cos \eta \alpha d\eta. \quad (18)$$

Цей закон розподілу є неперервним у точці  $|\alpha| = 1$  і зникає на нескінченності, якщо

$$0 \leq p \leq 0,5. \quad (19)$$

При виконанні цієї нерівності стрибок температури при  $\gamma = \pm 0$ , що утворює тепловий вихор, неперервно поширюється у відповідності із теоремою Гельмгольца про збереження вихорів [8] в область  $1 \leq |\alpha| < \infty$ . Отже, параметр  $p$  можна трактувати як певну теплофізичну характеристику теплового шару, який утворений тепловим вихором і обмежений поверхнями  $\gamma = \pm 0$ .

Якщо тепловий вихор не поширюється в область  $1 < |\alpha| < \infty$ , то параметр  $p = -0,5$  і теплові потоки

$$q_{\alpha}^*(\alpha, \pm 0) = \pm \sum_{n=0}^{\infty} a_n \int_0^{\infty} J_{2n+3}(\eta) \sin \eta \alpha d\eta,$$

$$q_{\gamma}^*(\alpha, \pm 0) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \int_0^{\infty} J_{2n+3}(\eta) \cos \eta \alpha d\eta \quad (20)$$

мають в точках  $|\alpha| = \pm 1$  сингулярний розподіл із класичною кореневою особливістю. Дійсно, обчисливши розривні інтеграли Фур'є [6] у поданнях (20), знаходимо, що в області  $0 \leq |\alpha| < 1$

$$q_{\alpha}^*(\alpha, \pm 0) = \pm \frac{\alpha}{\sqrt{1-\alpha^2}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{\Gamma(n+2,5)\Gamma(-n-1;n+2;1,5;\alpha^2)}{\Gamma(n+1,5)\Gamma(n+0,5)},$$

$$q_\gamma^*(\alpha, \pm 0) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Gamma(n+2, -n-1; 0,5; \alpha^2) = C - f(\alpha^2),$$

а в області  $1 < |\alpha| < \infty$   $q_\alpha^*(\alpha, \pm 0) = 0$ ,

$$q_\gamma^*(\alpha, \pm 0) = \pm \frac{\sqrt{\pi} \operatorname{sign} \alpha}{\sqrt{\alpha^2 - 1}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{\Gamma(n+2) \Gamma(n+1,5; 2n+4; \alpha^{-2})}{\Gamma(2n+4) \Gamma(-n-1,5) |\alpha|^{2n+3}}.$$

При цьому  $D(\alpha; -0,5) = 0$  в області  $1 \leq |\alpha| < \infty$ .

1. Кит Г. С., Кривцун М. Г. Плоские задачи термоупругости для тел с трещинами. – Киев: Наук. думка, 1983. – 280 с.
2. Сулім Г. Т. Основи математичної теорії термопружної рівноваги деформівних твердих тіл з тонкими включеннями. – Львів: Дослідно-видавн. центр НТШ. – 2007. – 716 с.
3. Гахов Ф. Д. Краевые задачи – Москва: Наука, 1977. – 638 с.
4. Трусділ К. Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред. – Москва: Мир, 1975. – 592 с.
5. Кит Г. С., Галазюк В. А. Осесиметричний напружено-деформований стан тіла з плоскою пеленою теплових джерел // Доп. НАН України. – 2011. – № 10. – С. 54–60.
6. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. – Москва: Наука, 1963. – 1100 с.
7. Абрамович М., Стиган И. Справочник по специальным функциям – Москва: Наука, 1979. – 832 с.
8. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа – Москва: Наука, 1973. – 847 с.

*Інститут прикладних проблем механіки  
і математики ім. Я. С. Підстрігача*

*НАН України, Львів*

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

*Надійшло до редакції 10.04.2012*

Член-корреспондент НАН Украины Г. С. Кит, О. В. Галазюк

### **Плоская деформация тела с ленточной пеленой тепловых источников или диполей**

*Определение стационарного температурного поля с ленточной пеленою тепловых источников или диполей сведено к решению интегральных уравнений первого рода и предложен метод нахождения множества его решений. По известному температурному полю и уравнению термоупругости в перемещениях найдены выражения компонент вектора упругого перемещения и компонент тензора температурных напряжений через интегралы Фурье.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine H. S. Kit, O. V. Halazyuk

### **Plane deformation of a body with a band sheet of thermal sources or dipoles**

*The determination of the stationary temperature field in a body with a band sheet of thermal sources or dipoles is reduced to the solution of an integral equation of the first type. The method of determination of a set of solutions of this equation is proposed. The components of the elastic displacement vector and the temperature stress tensor are found in terms of Fourier integrals with regard for the known temperature field and the thermoplasticity equation.*

І. Й. Попадюк, І. П. Шацький, В. М. Шопа

## Фрикційний контакт циліндричної оболонки з деформівним заповнювачем при немонотонному навантаженні

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

Процес немонотонного навантаження деформівного заповнювача в циліндричній оболонці досліджено з урахуванням тертя Кулона. Числово-аналітичний опис петлі конструкційного демпфування отримано з використанням прикладних моделей.

При механіко-математичному моделюванні поведінки оболонкових віброзахисних пристрій (деформівних оболонкових систем з сухим тертям) в умовах навантаження (взагалі кажучи, немонотонного) виникає клас конструктивно нелінійних неконсервативних контактних задач про фрикційну взаємодію тонких оболонок з деформівним заповнювачем [1–3].

У даній роботі розвинуто методику дослідження напружено-деформованого стану, податливості та демпфувальної здатності системи циліндрична оболонка — деформівний заповнювач, яка моделює базовий пружний елемент оболонкових віброзахисних пристрій [4].

Нехай пружний деформівний циліндр (заповнювач), радіус якого  $R$  і довжина  $a$ , поміщений в циліндричну оболонку завтовшки  $h_0$  (рис. 1). До одного із торців заповнювача через абсолютно жорсткий гладкий поршень прикладене зовнішнє немонотонне за часом навантаження  $Q$ ; інший торець заповнювача разом із оболонкою гладко впертий в жорстку перепону. Характер контактної взаємодії оболонки і заповнювача визначається законом сухого тертя. Осесиметричний напружено-деформований стан конструкції досліджуємо у квазістатичному наближенні.

Приймемо моделі заповнювача і оболонки рівня строгості [1–3], які дають можливість аналітично вирішити сформульовану проблему.

Припустимо, що у заповнювачі нормальні напруження  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\beta$ ,  $\sigma_z$  і осьові переміщення  $u_z$  розподілені рівномірно, а дотичні напруження  $\tau_{rz}$  і радіальні переміщення  $u_r$  — лінійно по

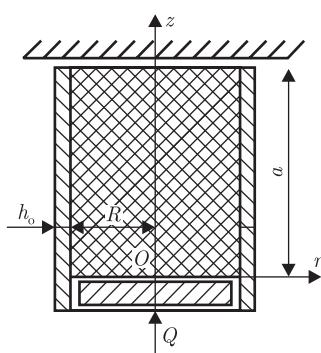


Рис. 1

---

© І. Й. Попадюк, І. П. Шацький, В. М. Шопа, 2013

поперечному перерізу. Тоді, переходячи до системи безрозмірних координат, отримуємо

$$\sigma_\rho = \sigma_\beta = \sigma, \quad \tau_{\rho\varsigma} = \tau\rho, \quad u_\varsigma = u, \quad u_\rho = w\rho. \quad (1)$$

Усереднені по площі поперечного перерізу рівняння рівноваги та закон Гука мають вигляд

$$\frac{d\sigma_\varsigma}{d\varsigma} + 2l\tau = 0; \quad (2)$$

$$\varepsilon_\varsigma = \frac{1}{a} \frac{du}{d\varsigma} = \frac{1}{E} (\sigma_\varsigma - 2\nu\sigma), \quad \varepsilon_\rho = \varepsilon_\beta = \frac{w}{R} = \frac{1}{E} ((1-\nu)\sigma - \nu\sigma_\varsigma). \quad (3)$$

Тут  $l = a/R$ ;  $\varsigma = z/a \in [0, 1]$ ,  $\rho = r/R \in [0, 1]$ ;  $w$  — радіальне переміщення поверхні  $\rho = 1$ ;  $u$  — осьове переміщення перерізів заповнювача;  $\sigma$ ,  $\tau$  — нормальнє та дотичне напруження на бічній поверхні.

Пружну рівновагу оболонки описуємо співвідношеннями безмоментної теорії [5]: рівняння рівноваги

$$\frac{dN_\varsigma}{d\varsigma} - a\tau_o = 0, \quad N_\beta = -R\sigma_o; \quad (4)$$

фізичні співвідношення

$$\varepsilon_\varsigma = \frac{1}{a} \frac{du_o}{d\varsigma} = \frac{1}{E_o h_o} (N_\varsigma - \nu_o N_\beta), \quad \varepsilon_\beta = \frac{w_o}{R} = \frac{1}{E_o h_o} (N_\beta - \nu_o N_\varsigma). \quad (5)$$

Тут  $N_\varsigma$ ,  $N_\beta$  — мембрани зусилля;  $\sigma_o$ ,  $\tau_o$  — задані на внутрішній поверхні оболонки напруження;  $u_o$ ,  $w_o$  — осьове і радіальне переміщення оболонки;  $E_o$ ,  $\nu_o$  — модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона її матеріалу.

Фрикційну взаємодію оболонки і заповнювача описуємо співвідношеннями одностороннього контакту

$$[w] = 0, \quad \sigma_o = \sigma < 0, \quad \tau_o = \tau, \quad \varsigma \in [0, 1] \quad (6)$$

і законом сухого тертя для немонотонного навантаження

$$\tau = f\sigma \operatorname{sgn} \frac{d[u]}{dt} = f\sigma \operatorname{sgn} \frac{d[u]}{dQ} \operatorname{sgn} \dot{Q}, \quad \frac{d[u]}{dQ} \neq 0; \quad (7)$$

$$\frac{d[u]}{dQ} = 0, \quad |\tau| \leq -f\sigma, \quad (8)$$

де  $[u] = u - u_o$ ,  $[w] = w - w_o$  — переміщення заповнювача відносно оболонки, або стрибки переміщень,  $\dot{Q} = dQ/dt$ .

На торцях заповнювача і оболонки виконуються умови

$$\sigma_\varsigma(0) = -\frac{Q}{\pi R^2}, \quad N_\varsigma(0) = 0; \quad u(1) = 0, \quad u_o(1) = 0. \quad (9)$$

Оберемо геометричні та фізико-механічні параметри системи так, що зона зчеплення при початковому навантаженні не досягається [2]. Зазначимо, що у квазістатичній постановці

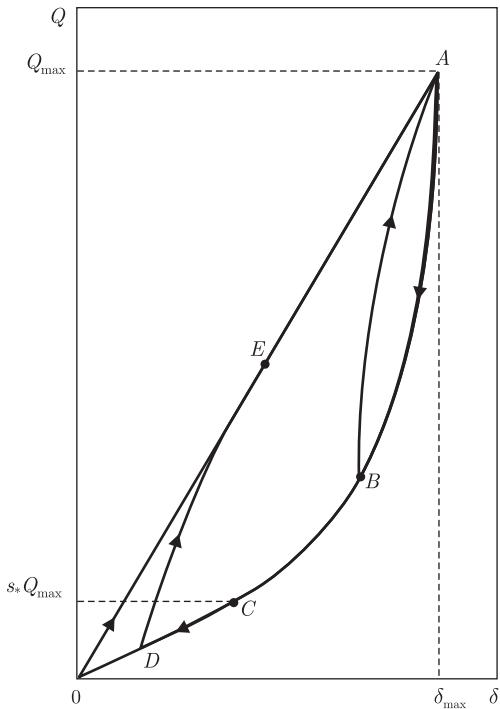


Рис. 2

процес немонотонного навантаження системи розбивається на етапи, де навантаження монотонне. Позначимо через  $Q_m$  величину діючої сили в кінці попереднього етапу навантаження. Зауважимо, що на етапі активного (початкового) навантаження  $Q_m = 0$ ,  $[u](Q_m) = 0$ .

У процесі розв'язання мішаної задачі (1)–(9) встановлено, що при навантаженні системи за довільним циклом з коефіцієнтом асиметрії  $s = Q_{\min}/Q_{\max} \in [0, 1]$  на поверхні контакту завжди присутні дві області: проковзування (формули (7)) і зчеплення (умови (8)), причому область проковзування на всіх етапах навантаження або розвантаження виникає у точці  $\varsigma = 0$ . При зміні діючої сили координата точки розділу областей зростає від нуля до значення відповідної координати точки розділу областей, зафіксованої як константа в кінці попереднього етапу навантаження. Для знаходження біжучої координати  $\alpha$  цієї точки слід використовувати першу з умов (8), записану для точки розділу областей:

$$\left. \frac{d[u]}{dQ} \right|_{\varsigma=\alpha} = \left( \frac{\partial[u]}{\partial Q} + \frac{\partial[u]}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_{\varsigma=\alpha} = 0. \quad (10)$$

Зауважимо, що при розв'язанні схожої задачі у роботах [1, 3] не враховано конвективну складову похідної від стрибка переміщення, що вплинуло на точність результатів.

Розв'язок мішаної задачі (1)–(10) отримано в аналітичному вигляді. Для довільного ( $s \in [0, 1]$ ) циклу навантаження побудовано петлю конструкційного демпфування (рис. 2).

Наведемо вирази, які описують цикл навантаження за етапами і діаграму навантаження за ділянками.

1. Активне (початкове) навантаження:  
лінійна ділянка  $OA$  ( $0 \leq Q \leq Q_{\max}$ ,  $\dot{Q} > 0$ )

$$\delta = Q \left( \vartheta_1 + \vartheta_2 \frac{1 - e^{-\lambda}}{\lambda} \right). \quad (11)$$

2. Розвантаження ( $Q_{\max} \geq Q \geq 0$ ,  $\dot{Q} < 0$ ):

a) нелінійна ділянка  $ABC$  ( $Q_{\max} \geq Q \geq s_* Q_{\max}$ )

$$Q = Q_{\max} \exp \left[ \int_0^{\alpha} K_1(\alpha) d\alpha \right], \quad (12)$$

$$\delta = Q \left[ \vartheta_1 + \vartheta_2 \frac{2e^{\lambda\alpha} - e^{-\lambda(1-2\alpha)} - 1}{\lambda} \right], \quad 0 \leq \alpha \leq 1;$$

б) лінійна ділянка  $CO$ : ( $s_* Q_{\max} \geq Q \geq 0$ )

$$\delta = Q \left( \vartheta_1 + \vartheta_2 \frac{e^\lambda - 1}{\lambda} \right). \quad (13)$$

3. Повторне навантаження ( $Q_{\min} \leq Q \leq Q_{\max}$ ,  $\dot{Q} > 0$ ):

a) комбінована ділянка  $DEA$  ( $0 \leq s \leq s_*$ )

крива  $DE$  ( $Q_{\min} \leq Q \leq s_{**} Q_{\min}$ )

$$Q = Q_{\min} \exp \left[ \int_0^{\alpha} K_2(\alpha) d\alpha \right]; \quad (14)$$

$$\delta = Q \left[ \vartheta_1 + \vartheta_2 \frac{1 - 2e^{-\lambda\alpha} + e^{\lambda(1-2\alpha)}}{\lambda} \right], \quad 0 \leq \alpha \leq 1;$$

пряма  $EA$  (вихід на лінію активного навантаження) ( $s_{**} Q_{\min} \leq Q \leq Q_{\max}$ )

$$\delta = Q \left[ \vartheta_1 + \vartheta_2 \frac{1 - e^{-\lambda}}{\lambda} \right]; \quad (15)$$

б) нелінійна ділянка  $BA$  ( $s_* \leq s \leq 1$ )

$$Q = Q_{\min} \exp \left[ \int_0^{\alpha} K_3(\alpha, \alpha_m) d\alpha \right], \quad (16)$$

$$\delta = Q \left[ \vartheta_1 + \vartheta_2 \frac{1 - 2e^{-\lambda\alpha} + 2e^{\lambda(\alpha_m - 2\alpha)} - e^{-\lambda[1-2(\alpha_m - \alpha)]}}{\lambda} \right], \quad 0 \leq \alpha \leq \alpha_m.$$

Тут

$$\lambda = fl \frac{2\nu + \nu_o \varepsilon_o}{1 - \nu + \varepsilon_o}, \quad \vartheta = \frac{1 - \nu + \varepsilon_o}{\nu} \frac{\varepsilon_o (\nu_o - \nu)}{(1 - \nu + \varepsilon_o)(2 + \varepsilon_o) - (2\nu + \nu_o \varepsilon_o)^2}, \quad \varepsilon_o = \frac{ER}{E_o h_o},$$

$$\vartheta_1 = \frac{\nu_o l}{\pi h_o E_o (2\nu + \nu_o \varepsilon_o)}, \quad \vartheta_2 = \frac{2\nu l}{\pi h_o E_o (2\nu + \nu_o \varepsilon_o)} \frac{(1 + \nu)(1 - 2\nu) + 1 - \nu \nu_o}{1 - \nu + \varepsilon_o};$$

$$K_1(\alpha) = \frac{2\lambda e^{2\lambda\alpha} (e^{-\lambda} - e^{-\lambda\alpha})}{(1 - \alpha)\lambda\vartheta - (e^{-\lambda} - e^{-\lambda\alpha})e^{2\lambda\alpha}}; \quad s_* = \exp \left[ \int_0^1 K_1(\alpha) d\alpha \right];$$

$$K_2(\alpha) = \frac{2\lambda e^{-2\lambda\alpha}(e^\lambda - e^{\lambda\alpha})}{(1-\alpha)\lambda\vartheta + (e^\lambda - e^{\lambda\alpha})e^{-2\lambda\alpha}}; \quad s_{**} = \exp\left[\int_0^1 K_2(\alpha) d\alpha\right];$$

$$K_3(\alpha, \alpha_m) = \frac{2\lambda e^{-2\lambda\alpha}[e^{\lambda\alpha_m} - e^{\lambda\alpha} - e^{2\lambda\alpha_m}(e^{-\lambda} - e^{-\lambda\alpha_m})]}{(1-\alpha)\lambda\vartheta + e^{-2\lambda\alpha}[e^{\lambda\alpha_m} - e^{\lambda\alpha} - e^{2\lambda\alpha_m}(e^{-\lambda} - e^{-\lambda\alpha_m})]},$$

$\alpha_m$  — найменша з координат точок, які розмежовують зони з протилежними знаками дотичних контактних напружень в області зчеплення, в даному випадку це — фіксоване значення параметра  $\alpha$ , яке визначається із формули (12) при  $Q = Q_{\min}$ , що відповідає закінченню етапу розвантаження. Встановлено, що для змінної координати  $\alpha$  існує обмеження  $0 \leq \alpha \leq \alpha_m$ . При досягненні змінною  $\alpha$  значення  $\alpha_m$  матимемо кінець етапу повторного навантаження.

Таким чином, в роботі наведено формулювання і розв'язок задачі, яка складається, по суті, із ряду мішаних контактних задач, розв'язок кожної з яких, отриманий окремо, описує конкретну ділянку діаграми деформування неконсервативної системи безмоментна циліндрична оболонка — деформівний заповнювач. Врахування конвективної складової похідної від стрибка переміщення на етапах розвантаження та повторного навантаження уможливило переосмислити вплив історії навантаження на поведінку малорухомих оболонкових систем із сухим позиційним тертям і знайти числовово-аналітичний розв'язок мішаної контактної задачі, який описує явище конструкційного демпфування в циліндричній оболонці з деформівним заповнювачем при немонотонному навантаженні.

1. Шопа В. М., Шацький І. П., Попадюк І. І. Конструкційне демпфування в циліндричній оболонці з пружним заповнювачем // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1989. – № 2. – С. 44–47.
2. Шопа В. М., Шацький І. П., Попадюк І. І. Фрикційна взаємодія циліндричної оболонки з пружним заповнювачем // Там само. – 1989. – № 3. – С. 48–50.
3. Попадюк І. І., Шацький І. П., Шопа В. М. Механіка фрикційного контакту оболонок з деформівним заповнювачем. – Івано-Франківськ: Факел, 2003. – 180 с.
4. Шопа В. М., Величкович А. С., Величкович С. В. та ін. Оболонкові пружини // Івано-Франківськ: Факел, 2002. – 92 с.
5. Филин А. П. Элементы теории оболочек. – Ленинград: Стройиздат, 1975. – 256 с.

Інститут прикладних проблем механіки  
і математики ім. Я. С. Підстригача  
НАН України, Львів

Надійшло до редакції 03.05.2012

**І. І. Попадюк, І. П. Шацький, В. М. Шопа**

### **Фрикционный контакт цилиндрической оболочки с деформируемым заполнителем при немонотонном нагружении**

*Процесс немонотонного нагружения деформируемого заполнителя в цилиндрической оболочке исследован с учетом трения Кулона. Численно-аналитическое описание петли конструкционного демпфирования получено с использованием прикладных моделей.*

**I. Y. Popadyuk, I. P. Shatsky, V. M. Shopa**

**The frictional contact of a cylindrical shell with an elastic filler at the non-monotonous loading**

*The non-monotonous loading of a deformable filler in the cylindrical shell has been investigated with allowance for the Coulomb friction. The numerical and analytical description of the constructive damping loop has been obtained by using the applied models.*



УДК 539.184.01

**В. И. Келемен, Е. Ю. Ремета**

**Релятивистский оптический потенциал  
и характеристики процесса упругого рассеяния  
электрона на тяжелом атоме**

(Представлено академиком НАН Украины О. Б. Штеником)

Предлагается метод релятивистского оптического потенциала для описания процесса потенциального упругого рассеяния электрона на многоэлектронном атоме. Интегральное упругое сечение, энергии и углы особенностей в дифференциальных сечениях (критические минимумы) и функциях спиновой поляризации (точки полной — 100-процентной — спиновой поляризации) при рассеянии электрона на атоме ртути вычисляны в широкой, 0,1–2000 эВ, области энергий столкновений. Расчет атомных характеристик базируется на релятивистском локальном приближении теории функционала плотности.

Релятивистское описание взаимодействия налетающего электрона с тяжелым атомом-мишенью, как правило, базируется на использовании уравнения Дирака. Однако возможно осуществить переход от этого уравнения к уравнению Шредингера с релятивистским потенциалом [1, 2]. Этот потенциал содержит релятивистскую скалярную часть и потенциал спин-орбитального взаимодействия, учитывающие наибольшую часть релятивистских эффектов. Наличие спин-орбитального взаимодействия приводит к тому, что процесс упругого рассеяния на бесспиновой мишени становится спин-зависимым и определяется прямой  $f$  и переворота спина  $g$  амплитудами [3]. Эффекты поляризации электронов при рассеянии на таком атоме обязаны именно этому взаимодействию.

Атомные характеристики и потенциалы взаимодействия при рассеянии электрона на многоэлектронном атоме определяются качеством учета релятивистских эффектов и важным является изучение роли этих эффектов при использовании тех или иных приближений. Например, в [4, 5] применены сложные методы, которые базируются на подходе сильной связи. Оба метода релятивистские: в [4] — это метод R-матрицы (DBSR) и используется 36 состояний разложения сильной связи, а в [5] — метод сходящейся сильной связи (convergent clouse-coupling — RCCC) и используется 193 состояния. Для вычисления характеристик мишени и рассеяния применяется уравнение Дирака. В обоих методах для атома ртути

© В. И. Келемен, Е. Ю. Ремета, 2013

использована модель двух валентных электронов в поле остова, иона  $\text{Hg}^{2+}$  ( $[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}$ ). При этом в [4] остов “заморожен” при вычислении состояний иона  $\text{Hg}^+$  ( $5\text{d}^9\text{n}_1\ell_1\text{n}_2\ell_2$ ) и частично “разморожен” для состояний  $\text{Hg}^+$  ( $5\text{d}^9\text{n}_1\ell_1\text{n}_2\ell_2$ ). Искажение остова валентными электронами в [5] учитывается одно- и двухэлектронным феноменологическими потенциалами. В [5] также показано, что дифференциальные сечения (ДС) упругого рассеяния, рассчитанные в RCCC-193 и в нерелятивистском CCC-54 приближениях практически совпадают, начиная с энергий 35 эВ. Отметим, что в работах [4, 5] не проводилось детального изучения минимумов в ДС и точек полной поляризации.

Амплитуды  $f(\theta, E)$  и  $g(\theta, E)$  рассеяния электрона на бессpinовом атоме являются функциями угла рассеяния  $\theta$  и энергии столкновения  $E$  [3, 6]. Они позволяют вычислить ДС рассеяния неполяризованных электронов

$$\frac{d\sigma_u(\theta, E)}{d\theta} = |f|^2 + |g|^2 \quad (1)$$

и параметры спиновой поляризации [3, 6]

$$S(\theta, E) = i \frac{f^* g - f^* g}{|f|^2 + |g|^2}, \quad T(\theta, E) = \frac{|f|^2 - |g|^2}{|f|^2 + |g|^2}, \quad U(\theta, E) = \frac{f^* g + f^* g}{|f|^2 + |g|^2},$$

$$S^2 + T^2 + U^2 = 1. \quad (2)$$

Отметим, что если начальный пучок электронов неполяризован, то его поляризация после рассеяния прямо связана с функцией  $S(\theta, E)$  [3, 6].

Поведение ДС, параметров  $S$ ,  $T$ ,  $U$ , энергетические и угловые положения их особенностей чувствительны к качеству приближений, используемых в оптическом потенциале (ОП). Для решения фазовых уравнений (см. [6]) мы применяем два релятивистских ОП: комплексный (RSEPA-приближение)

$$V_{\text{opt}}^\pm(r, E) = V^\pm(r, E) + iV_A(r, E) \quad (3)$$

и беспараметрический вещественный (RSEP-приближение), без учета потенциала поглощения  $V_A(r, E)$ ,

$$V_{\text{opt}}^\pm(r, E) = V^\pm(r, E) = V_S(r) + V_e^R(r, E) + V_p(r) + V_R(r, E) + V_{\text{so}}^\pm(r, E). \quad (4)$$

Напомним, что в [6] были использованы SEPASo- и SEPSo-приближения с потенциалом спин-орбитального взаимодействия и с релятивистской поправкой к обменному потенциалу. Обозначение “ $\pm$ ” соответствует величине полного углового момента электрона  $j = \ell \pm 1/2$ ,  $\ell$  — орбитальный момент электрона. Нами используется атомная система единиц (а. е.):  $\hbar = e = m_e = 1$ ,  $E = k^2/2$  — энергия и  $k$  — импульс налетающего электрона. Составляющие ОП члены  $V_S$ ,  $V_e^R$ ,  $V_p$ ,  $V_{\text{so}}^\pm$ ,  $V_A$  в (3) и (4) — это потенциалы: статический, обменно-го (с релятивистской поправкой [6]), поляризационного, спин-орбитального взаимодействия и поглощения. Скалярная часть  $V_R(r, E)$  релятивистского потенциала (см. [1, 2]), потенциал спин-орбитального взаимодействия  $V_{\text{so}}^\pm(r, E)$ , а также обменный потенциал  $V_e^R$  описывают релятивистские эффекты в рассеянии.

Для согласованного описания процесса упругого рассеяния электронов на атомах указанные потенциалы и атомные характеристики, используемые в ОП, определяются нами

в локальном приближении стационарной и нестационарной теории функционала плотности (ТФП) с определенным учетом релятивистских эффектов (см. также [6] и ссылки там).

Как и в работе [6], мы использовали обменные потенциалы с релятивистской поправкой:  $V_x^R(r)$  — при расчетах атомных характеристик и  $V_e^R(r, E)$  в (4) — для описания взаимодействия налетающего электрона с атомом-мишенью. Последний потенциал дан в приближении свободного электронного газа (см. [6]).

Характеристики основного ( $[Au^+]{\text{6s}}^2 {^1S_0}$ ) состояния атома ртути вычислены самосогласованно в рамках локального скалярно-релятивистского приближения ТФП и с исключением энергии самодействия электронов (см. [6]). Статический потенциал  $V_S(r)$  рассчитывается по аналитическому выражению, которое связано с выражением для  $\rho(r)$  (см. [6]).

Спин-орбитальное взаимодействие налетающего электрона с атомом-мишенью учитывается с помощью потенциала [7]

$$V_{\text{so}}^\pm(r, E) = \zeta^\pm(j, \ell) \frac{\chi}{r} \frac{dV_S}{dr}, \quad \chi = \frac{\alpha^2}{2 + \alpha^2(E - V_S)}, \quad (5)$$

где  $\zeta^+(j, \ell) = \ell/2$  для  $j = \ell + 1/2$  и  $\zeta^-(j, \ell) = -(\ell + 1)/2$  для  $j = \ell - 1/2$ ;  $\alpha$  — постоянная тонкой структуры. Скалярная часть  $V_R(r, E)$  релятивистского потенциала имеет вид [1, 2]

$$V_R(r, E) = -\frac{\alpha^2}{2} V_S^2 + \frac{\chi}{4} \frac{d^2 V_S}{dr^2} + \frac{3\chi^2}{8} \left( \frac{dV_S}{dr} \right)^2. \quad (6)$$

Интересно привести оценку расстояния, начиная с которого возможно нарушение кулоновского поведения потенциала ядра [1]:  $r < Z/c^2 \approx 5,33 \cdot Z \cdot 10^{-5} a_0$ , где  $c = 1/\alpha$  — скорость света. Интегрирование фазовых уравнений в нашем случае производится с расстояний  $r$  больших, чем  $5 \cdot 10^{-3} a_0$ .

Для поляризационного потенциала рассеяния  $V_p(r)$  используется беспараметрическое выражение для локального потенциала корреляционно-поляризационного взаимодействия электронов в неоднородном электронном газе (см. [6]). Потенциал состоит из двух частей, описывающих взаимодействие на малых ( $SR$ )  $V_p^{SR}(r)$ , во внутренней области атома-мишени, и на больших ( $LR$ ), асимптотических, расстояниях  $V_p^{LR}(r)$ . Дальнодействующая часть поляризационного потенциала связана с дипольной статической поляризуемостью  $\alpha_d(0)$  атома:  $V_p^{LR}(r) = -\alpha_d(0)/(2r^4)$ . Две части,  $V_p^{SR}$  и  $V_p^{LR}$ , потенциала первый раз пересекаются в точке  $r_c = 5,3092a_0$ .

Величина дипольной статической поляризуемости атома ртути равна  $\alpha_d = 33,24a_0^3$  и получена нами в локальном приближении времязависящей ТФП с релятивистским эффективным локальным потенциалом атома. При этом для индуцированного обменного потенциала также учтена релятивистская поправка (см. [6] и ссылки там).

Эффекты поглощения описываем двумя потенциалами поглощения: эмпирическим  $VaMc(r, E)$  (с параметром  $W(E)$ ) для энергий  $E \leq 300$  эВ и неэмпирическим  $Vaf2m(r, E)$  в модели квазиводного рассеяния для энергий  $E > 300$  эВ (см. [6]). Локальные кинетическая энергия и скорость налетающего электрона, используемые в этих потенциалах, содержат потенциалы  $V_S$ ,  $V_e^R$ ,  $V_p$  и  $V_R$ . Параметры  $W(E)$  находим из сопоставления сечений поглощения, полученных с потенциалами  $VaMc(r, E)$  и  $Vaf2m(r, E)$ . Энергия первого неупругого порога 5,5937 эВ, терм  ${}^3P^o$  возбужденного состояния, вычислена нами в приближении локальной спиновой плотности ТФП.

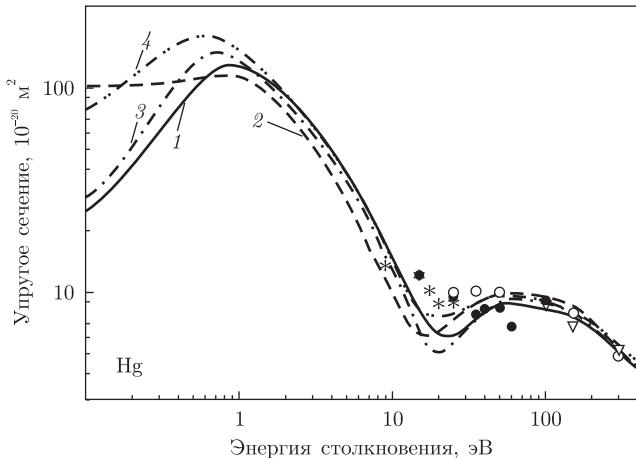


Рис. 1. Энергетическая зависимость интегрального упругого сечения рассеяния электрона на атоме ртути (в  $10^{-20} \text{ м}^2$ ). Теория: RSEPA, с потенциалом поглощения  $Vaf2m(r, E)$  (кривая 1); SEPSO [6] (кривая 2); DBSR-36 [4] (кривая 3); RCCC-193 [5] (кривая 4). Эксперимент: [8] ( $\circ$ ); [9] ( $\nabla$ ); [10] ( $\bullet$ ); [11] ( $*$ )

Для процесса рассеяния электронов атомами Hg вычислены интегральные упругие сечения рассеяния, определены положения критических минимумов (КМ) ДС (1) и положения точек полной спиновой поляризации в широкой, 0,1–2000 эВ, области энергий столкновений. Заметим, что в угловых и энергетических окрестностях КМ поляризация рассеянных электронов может быть полной — 100% [6].

На рис. 1 представлена энергетическая зависимость интегрального упругого сечения рассеяния. Как видно, поведение сечений характеризуется наличием двух максимумов (около 0,9 эВ и 60 эВ) и минимума (около 20 эВ), которые воспроизводятся в релятивистских расчетах. Большой учет релятивистских эффектов в приближении RSEPA исправляет ход сечения при энергиях до 1 эВ по сравнению с SEPSO-приближением [6]. Полученное нами сечение хорошо совпадает с расчетом DBSR-36 [4]. Оба эти сечения проходят ниже сечений, полученных в RCCC-193 [5]. Все теоретические результаты достаточно хорошо совпадают с экспериментальными [8–11] при энергиях от 10 до 400 эВ.

В табл. 1 приведены положения  $[E_c, \theta_c]$  13-ти КМ в ДС, вычисленные с учетом поглощения в SEPASo- [6] и RSEPA-приближениях. Как следует из таблицы, имеется большое различие в энергетических и угловых положениях КМ, полученных в этих приближениях. Так, использование приближения RSEPA привело в области энергий столкновений больше 100 эВ к систематическому увеличению энергий минимумов (например, на 222 эВ для наиболее высокоэнергетического КМ) и к небольшому изменению их угловых положений. Также, для энергий, меньше 100 эВ, изменилось число минимумов.

В табл. 2 даны положения  $[E, \theta]$  23-х точек полной спиновой поляризации ( $S(\theta) = \pm 1$ ), вычисленные в SEPASo- [6] и RSEPA-приближениях. Как и в случае КМ, влияние релятивистского потенциала на величины энергий и углов этих точек весьма велико для всех энергий столкновения. Так, все энергии точек стали больше по величине (например, на 236 эВ для наибольшей энергии 1712 эВ). Энергии и углы этих точек по величине хорошо коррелируют с данными [12], которые вычислены в простом приближении со статическим потенциалом, точным учетом обмена и с использованием уравнения Дирака (RSE).

Таким образом, влияние скалярной части релятивистского потенциала на величину и поведение характеристик рассеяния, на энергетические и угловые положения их особенностей

*Таблица 1.* Энергетические  $E_c$  и угловые  $\theta_c$  положения критических минимумов в ДС упругого рассеяния электрона атомом ртути, вычисленные в SEPASo-приближении [6] и с учетом всех релятивистских поправок (RSEPA-приближение). Использованы два потенциала поглощения  $VaMc(r, E)$  или  $Vaf2m(r, E)$

SEPASo [6]		RSEPA	
$E_c$ , эВ	$\theta_c$ , град	$E_c$ , эВ	$\theta_c$ , град
—	—	6,8	109,49
—	—	14,6	64,69
12,9	115,07	17,2	124,03
34,1	80,12	31,3	84,22
66,3	140,27	—	—
128,1	111,34	146,0	113,20
140,6	170,54	157,8	161,33
208,5	84,04	236,4	83,12
240,3	143,03	264,6	146,81
279,9	122,34	334,0	119,10
416,3	69,30	482,1	67,92
482,2	155,45	555,6	153,21
777,6	101,10	916,2	99,67
1434,3	136,70	1656,6	137,14

*Таблица 2.* Энергетические  $E$  и угловые  $\theta$  положения точек полной спиновой поляризации упругого рассеяния электрона атомом ртути, вычисленные с оптическими потенциалами в SEPASo [6] и RSEPA-приближениях. Использованы потенциалы поглощения  $VaMc(r, E)$  или  $Vaf2m(r, E)$

$S(\theta)$	SEPASo [6]		RSEPA		RSE [12]	
	$E$ , эВ	$\theta$ , град	$E$ , эВ	$\theta$ , град	$E$ , эВ	$\theta$ , град
-1	13,5	119,04	5,1	116,55	4	118
+1	10,9	95,02	8,1	103,21	9	101
+1	35,7	77,62	15,7	77,64	—	—
-1	—	—	17,1	46,15	19	42
+1	—	—	15,7	119,38	17	121
-1	—	—	17,9	126,66	19	129
+1	—	—	26,0	82,95	29	83
-1	28,7	83,46	—	—	—	—
+1	68,3	139,11	—	—	—	—
+1	125,3	110,89	—	—	—	—
+1	140,3	171,46	156,5	162,22	154	163
-1	141,0	169,33	159,5	160,33	157	160
+1	195,2	85,70	224,2	84,17	215	85
-1	221,2	83,01	248,3	82,43	246	82
-1	238,8	144,10	264,0	147,40	261	148
+1	241,8	141,72	265,0	146,15	267	146
+1	271,5	124,21	322,0	120,22	317	120
-1	291,3	120,55	349,8	118,02	350	117
+1	396,6	69,42	462,3	68,04	430	68
-1	438,0	69,04	502,9	67,72	490	68
+1	480,9	155,75	551,8	153,48	544	152,5
-1	483,5	155,14	560,6	152,92	549	153,2
+1	761,2	100,46	894,5	99,20	870	98
-1	796,0	101,68	939,4	100,09	915	100
-1	1394,4	138,05	1601,3	138,59	1525	139
+1	1476,7	135,22	1712,1	135,59	1670	135

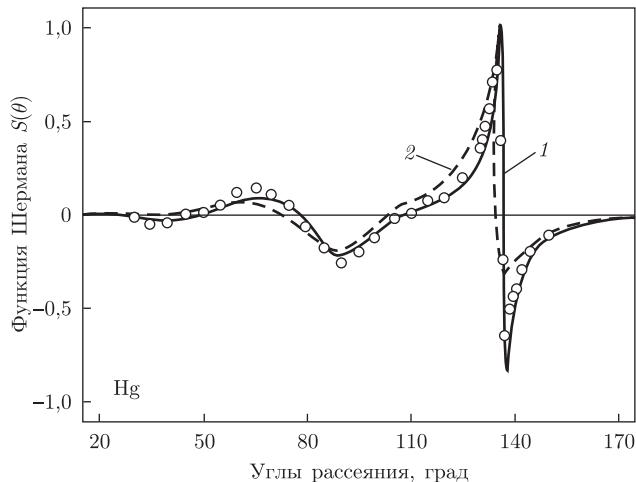


Рис. 2. Угловая зависимость функции Шермана  $S(\theta, E)$  упругого рассеяния электрона на атоме ртути для энергии столкновения 1700 эВ. Теория: RSEPA, с потенциалом поглощения  $V_{af2m}(r, E)$  (кривая 1); SEPASo [6] (кривая 2). Эксперимент [13] (○)

тей — минимумы и максимумы — значительно больше, чем учет релятивистских эффектов в обменном потенциале [6].

На рис. 2 приведен пример угловой зависимости функции Шермана  $S(\theta, E)$ , вычисленной в RSEPA-приближении для энергии столкновения 1700 эВ, принадлежащей окрестности высокоэнергетического КМ [1656,6 эВ; 137,14°] (см. табл. 1 и табл. 2). Как видно, имеется хорошее согласие с экспериментом [13] и описывается скачок функции Шермана от значения +0,99 до -0,81 в окрестности углов 135,5–138°. Функция Шермана, вычисленная в приближении SEPASo [6], хуже описывает экспериментальные данные [13] в области улов, начиная с 50°. Также она имеет максимальное +0,5 и минимальное -0,3 значения в окрестности критического угла ~137°. Отметим, что КМ в SEPASo-приближении расположен при меньшей энергии 1434,3 эВ (см. табл. 1). То есть, пренебрежение скалярной частью  $V_R(r, E)$  (6) релятивистского потенциала смещает значения  $E_c$  в область меньших энергий столкновения.

Таким образом, в данной работе предложен метод релятивистского потенциального описания процесса упругого рассеяния электронов многоэлектронными тяжелыми атомами в заполненной оболочкой. Метод базируется на релятивистском оптическом потенциале, скалярно-релятивистском приближении локальной плотности с релятивистской поправкой к обменному взаимодействию при вычислении как характеристик мишени, так и процесса рассеяния. Релятивистская форма оптического потенциала существенно влияет на характеристики рассеяния, приводит к поведению интегральных сечений, близкому к экспериментальному и подобному другим теоретическим, существенному уточнению энергий и углов критических минимумов дифференциальных сечений и точек полной спиновой поляризации. Теоретическое определение сечений рассеяния, параметров спиновой поляризации и предсказание положений их особенностей при рассеянии электронов на тяжелых атомах может быть использовано для их экспериментального обнаружения и может иметь дальнейшее практическое применение.

1. Фок В. А. Начала квантовой механики. – Москва: Наука, 1976. – 376 с.
2. Sin Fai Lam L. T. Relativistic effects in electron scattering by atoms III. Elastic scattering by krypton, xenon and radon // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1982. – **15**. – P. 119–142.

3. Kessler J. Electron-polarization phenomena in electron-atom collisions // Adv. in Atomic, Molecular, and Optical Physics. – 1991. – **27**. – P. 81–163.
4. Zatsarinny O., Bartschat K. Fully relativistic  $B$ -spline  $R$ -matrix calculations for electron collisions with mercury // Phys. Rev. A. – 2009. – **79**. – 042713, 9 p.
5. Bostock C. J., Fursa D. V., Bray I. Relativistic convergent close-coupling method applied to electron scattering from mercury // Ibid. – 2010. – **82**. – 022713, 13 p.
6. Ремета Е. Ю. Келемен В. І. Релятивістське приближення для определения положений минимумов дифференциальных сечений и точек полной спиновой поляризации процесса упругого рассеяния электронов на тяжелых атомах // Доп. НАН України. – 2011. – № 11. – С. 84–90.
7. Cowan R. The theory of atomic structure and spectra. – Berkeley: Univ. of California Press, 1981. – 731 p.
8. Holtkamp G., Jost K., Peitzmann F. J., Kessler J. Absolute differential cross sections for elastic electron scattering from mercury // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1987. – **20**. – P. 4543–4569.
9. Peitzmann F. J., Kessler J. Cross-check of elastic differential cross sections and measurement of excitation and ionization cross sections for electron-mercury scattering // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1990. – **23**. – P. 4005–4018.
10. Panajotović R., Pejčev V., Konstantinović M., Filipović D., Bočvarski V., Marinković B. Elastic and inelastic electron scattering by mercury // Ibid. – 1993. – **26**. – P. 1005–1024.
11. Zubek M., Danjo A., King G. C. Differential cross sections for elastic electron scattering by mercury in the energy range 9 to 25 eV // Ibid. – 1995. – **28**. – P. 4117–4127.
12. Walker D. W. Relativistic effects in low energy electron scattering from atoms // Adv. Phys. – 1971. – **20**. – P. 257–323.
13. Jost K., Kessler J. Zur Polarisation langsamer Elektronen durch Streuung an Quecksilber zwischen 180 und 1700 eV // Zeitschrift für Physik. – 1966. – **195**. – P. 1–12.

Інститут електронної фізики  
НАН України, Ужгород

Поступило в редакцію 29.05.2012

## **В. І. Келемен, Е. Ю. Ремета**

### **Релятивістський оптичний потенціал та характеристики процесу пружного розсіювання електрона на важкому атомі**

Пропонується метод релятивістського оптичного потенціалу для опису процесу потенціального пружного розсіювання електрона на багатоелектронному атомі. Інтегральний пружний переріз, енергії та кути особливостей у диференціальних перерізах (критичні мінімуми) і функціях спинової поляризації (точки повної – 100%-відсоткової – спинової поляризації) при розсіюванні електрона на атомі ртуті розраховані в широкій, 0,1–2000 eV, області енергій зіткнень. Розрахунок атомних характеристик базується на релятивістському локальному наближенні теорії функціонала густини.

## **V. I. Kelemen, E. Yu. Remeta**

### **Relativistic optical potential and the characteristics of the process of elastic electron scattering by a heavy atom**

*A relativistic optical potential approach has been suggested to describe the process of potential elastic electron scattering by a multielectron atom. The integral elastic cross section, energies, and angles of features in the differential cross sections (critical minima) and in the spin polarization functions (points of 100%-polarization) of the electron scattering by a Hg atom are calculated in the wide (0.1–2000 eV) impact energy range. The calculation of the atomic characteristics is based on the relativistic local approximation of the density functional theory.*

**Є. П. Мамуня, О. К. Матковська, М. І. Шандрук,**  
академік НАН України **Є. В. Лебедєв**

## Електричні властивості іонпровідних епоксінеорганічних полімерів

*Вперше отримано епоксінеорганічні полімерні системи з високим рівнем іонної провідності. Показано, що величина електропровідності залежить від структурної організації епоксидної системи і може регулюватися в широких межах шляхом гідратації гетерополікислоти, яка є твердником епоксидної смоли і джерелом протонів, що забезпечують перенос заряду в полімерній матриці.*

Епоксидні смоли (ЕС) широко застосовуються як адгезиви, зв'язуючі для склопластиків, компаунди для заливу деталей електронних пристрій, захисних покриттів електронних схем тощо. В більшості цих застосувань, окрім високих механічних показників, велику роль відіграють і діелектричні характеристики епоксидної смоли, яка є ізолятором з високим значенням питомого опору і прийнятними діелектричними параметрами [1]. Електропровідні композити на основі епоксидної смоли являють собою двофазні системи, де електропровідний наповнювач, в якості якого використовують дисперсні метали, сажу, вуглецеві волокна та нанотрубки, графіт, утворює провідну фазу (з електронним типом провідності) в ізолюючі епоксидній матриці [2–5]. З іншого боку, все більша потреба виникає в полімерних системах з іонним типом провідності для створення сучасних пристрій, наприклад, як матеріалів для твердих електролітів в автономних джерелах струму, роздільних мембрани в паливних елементах, сенсорів, електродів в електрохімічних пристріях тощо. Найвідомішим полімером такого роду є *нафіон*, що являє собою кополімер тетрафторетилену і комономеру, який має бокові ланцюги перфтетрованого вінілового ефіру, що закінчуються сульфогрупами [6]. Але його синтез є досить складним, що призводить до високої ціни, яка в десятки разів перевищує вартість звичайних полімерів. Отже, створення полімерної системи з високим рівнем іонної провідності на основі широко розповсюджених полімерів є актуальною задачею.

У даній роботі досліджено електричні властивості полімерних систем з іонною (протонною) провідністю, синтезованих на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 і двох типів гетерополікислот (ГПК) — фосфорвольфрамової (ФВК) і фосформолібденової (ФМК), які були твердником епоксидної смоли. Тверднення проходило за механізмом катіонної полімеризації, де гетерополікислота являла собою каталізатор, тобто хімічно не вбудовувалася в зростаючу епоксидну сітку і залишалася в матриці у вигляді окремих сольватованих іонів. Отже, така епоксидна система вміщує фазу гетерополікислоти і може вважатися епоксінеорганічним полімером (ЕНП).

Первинна структура цих ГПК (гетерополіаніонів  $\text{XMe}_{12}\text{O}_{40}^{(8-n)-}$ ) відома як Кеггінова структура. Вона являє собою систему з'єднаних по ребрах 12-ти октаедрів  $\text{MeO}_6$ , об'єднаних в триплети (рис. 1, a), які оточують центральний гетероатом. Нейтральний стан молекули ГПК існує завдяки наявності  $(8-n)$  протонів навколо гетерополіаніону, де  $n$  — заряд центрального гетероатому. Оскільки гетероатомом в ФМК та ФВК є атом фосфору ( $n = 5$ ), то навколо кожного гетерополіаніону є три протони. Вторинна структура твердої

---

© Є. П. Мамуня, О. К. Матковська, М. І. Шандрук, Є. В. Лебедєв, 2013

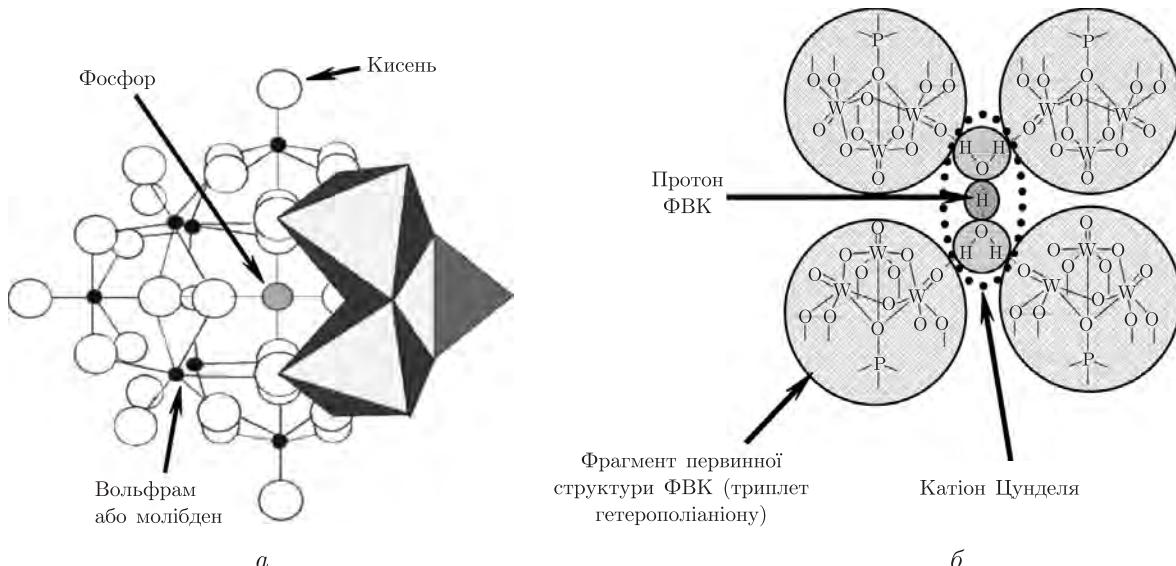


Рис. 1. Структура гетерополікислоти: *a* — первинна, згідно [7]; *б* — вторинна (для випадку ФВК)

гетерополікислоти формуються завдяки координації протонів кислоти, зв'язаних з гідратною водою ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) на гетерополіаніонах (ГПА), внаслідок чого ГПА поєднуються у кластер (рис. 1, *б*). Стабільна форма є гексагідратом  $3(\text{H}_5\text{O}_2^+)[\text{PMe}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , тобто на кожен гетерополіаніон припадає три гідратовані протони. Протони утворюють комплексні іони з молекулами води завдяки водневим зв'язкам і формують агрегати, так звані катіони Цунделя  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (позначено пунктиром на рисунку). Протони гетерополікислоти  $\text{H}^+$  і катіони Цунделя  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  є переносником заряду в ЕНП при прикладанні електричного поля. Такі властивості гетерополікислот дозволяють використовувати їх як провідний компонент в деяких полімерних системах, але вони не беруть участі в синтезі полімеру і не впливають на формування його структури [7–9].

Гетерополікислота вводилася в епоксидний олігомер двома шляхами — або у сухому вигляді (дрібнодисперсні частинки), або у вигляді водного розчину ГПК/вода різної концентрації. Молекули води виконують дві функції у системі ЕС/ГПК. По-перше, вода є активною відносно реакції полімеризації і обриває утворення поперечних зв'язків в епоксидній сітці. Тобто зменшення концентрації водного розчину ГПК (збільшення вмісту води при постійному співвідношенні ЕС/ГПК) веде до утворення сітки епоксидного полімеру з більшою величиною молекулярної маси  $M_c$  між вузлами зшивки або до зменшення густини зшивання. По-друге, молекули води є переносником протонів як у складі катіонів Цунделя, так і іонів гідроксонію.

Протони передаються не у вільній формі, а утворюють комплексні іони з молекулами води завдяки водневим зв'язкам, найпростішим з яких є іон гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Перенесення протонів відбувається згідно з двома паралельними механізмами: 1) дифузійним, коли іон гідроксонію дифундує крізь середовище і 2) естафетним (механізм Гrottуса), коли іон гідроксонію зв'язується водневими зв'язками з іншими молекулами води і утворює агрегати, такі, наприклад, як катіони Цунделя  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  [10]. Протон може “перескачувати” від однієї молекули води до іншої в ті моменти, коли є можливим утворення катіону Цунделя. Схема переносу протона в епоксидній матриці наведена на рис. 2.

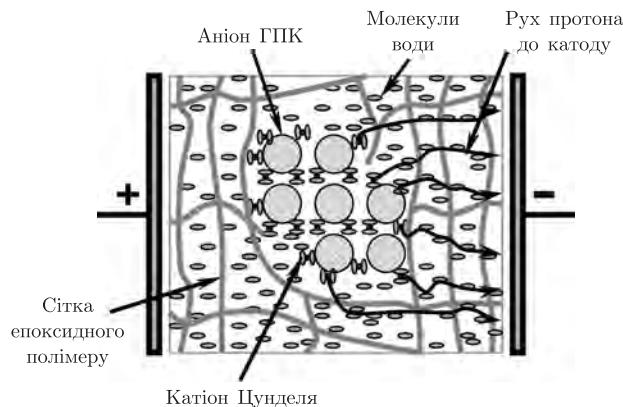


Рис. 2. Схема переносу заряду в епоксидній матриці, яка містить аніони ГПК і молекули води

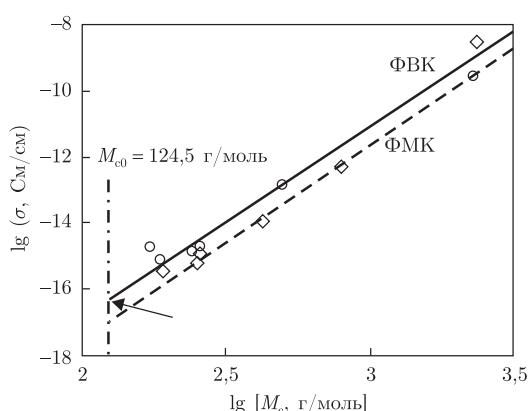


Рис. 3. Залежність електропровідності  $\sigma$  від величини молекулярної маси між вузлами зшивки  $M_c$  для епокси-неорганічних полімерів, що містять ФВК і ФМК

Дослідження епокси-неорганічного полімеру методом ТМА [11] показали, що варіюванням концентрації водного розчину обох видів ГПК — фосфорвольфрамої і фосформолібденової кислот, можна в широких межах регулювати величину молекулярної маси ланцюга  $M_c$  між вузлами зшивки ( $i$ , відповідно, густину зшивки). З рис. 3 видно, що при зростанні величини  $M_c$  у 18 разів ( $\lg M_c$  збільшується від 2,10 до 3,35) електропровідність епокси-неорганічного полімеру  $\sigma$  зростає на дев'ять десятинних порядків (електропровідність вимірювалася на постійному струмі за допомогою тераометра Е6–13 А). Розрахована мінімальна величина  $M_c$ , яка відповідає максимальній густині зшивання з урахуванням хімічної будови ланцюга епоксидної смоли ЕД-20, становить  $M_{c0} = 124,5$  г/моль. Цій величині відповідають мінімальні значення електропровідності  $\sigma_0$  для епокси-неорганічного полімеру з ФВК і для полімеру з ФМК, які дорівнюють  $6 \cdot 10^{17}$  і  $1 \cdot 10^{17}$  См/см відповідно. Причиною того, що провідність полімеру з ФВК вища, ніж з ФМК, є те, що ФВК є найсильнішою гетерополікислотою [12] і, відповідно, зв'язок протонів (носіїв заряду) з аніоном є слабшим, ніж у випадку ФМК.

Лінійна залежність провідності від величини  $M_c$  в логарифмічних координатах (див. рис. 3)

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + n \lg M_c$$

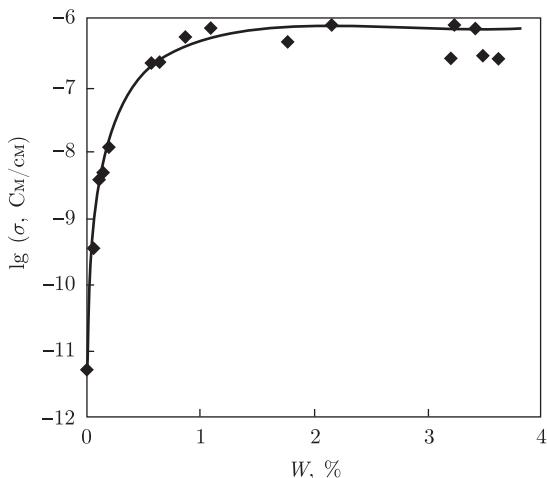


Рис. 4. Залежність електропровідності від кількості сорбованої води в системі ЕНП/ФВК при експозиції у парах води

вказує на те, що між величинами електропровідності  $\sigma$  і молекулярної маси  $M_c$  існує степенева залежність

$$\sigma = \sigma_0 M_c^n,$$

де показник степеня  $n = 6$ . Таке високе значення показника степеня, яке свідчить про надзвичайно сильну залежність провідності від молекулярної маси між вузлами зшивки, може бути результатом спільної дії трьох факторів: по-перше, зростання молекулярної рухливості ланцюга при збільшенні  $M_c$  підвищує рухливість зарядів; по-друге, зростання кількості ОН-груп в епоксидних ланцюгах зі збільшенням вмісту води в реакційній суміші приводить до полегшення міграції протона; і, по-третє, зростає швидкість утворення катіонів Цунделя в епоксидній матриці, що покращує умови перенесення носіїв заряду.

Зміна електропровідності при сорбції парів води для епоксінеорганічної системи, де твердником була фосфорвольфрамова кислота (тверднення сухою ФВК), показана на рис. 4. Електропровідність швидко зростає на п'ять десятих порядків і досягає максимуму при 1% вмісту сорбованої води. З подальшою експозицією величина електропровідності залишається незмінною, тоді як кількість сорбованої води продовжує зростати. Такий характер зміни електропровідності можна пояснити утворенням електроліту при взаємодії води з частинками твердої гетерополікислоти в епоксидній матриці, тобто відбувається дисоціація гетерополікислоти з вивільненням протонів, для чого достатньо невеликої кількості води. Міграція протонів (за механізмом Гротгуса або дифузійним) крізь полімерну сітку, наасичену молекулами води, забезпечує величину провідності на рівні  $10^{-6}$  См/см.

Таким чином, в епоксінеорганічному полімері на основі епоксидної смоли, отвердженої гетерополікислотою, реалізується іонний (протонний) тип провідності, що досягає величини  $\sigma = 10^{-6}$  См/см. Джерелом протонів є гетерополікислота, аніони якої локалізовані в епоксидній матриці, а молекули води сприяють переносу протонів крізь сітку епоксидного полімеру.

1. Энциклопедия полимеров. Т. 3. – Москва: Совет энциклопедия, 1977. – 999 с.
2. Matunya Ye. P., Davydenko V. V., Pissis P., Lebedev E. V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders // Europ. Pol. J. – 2002. – **38**. – P. 1887–1897.

3. Lazarenko O., Vovchenko L., Matzui L., Peters V. Ju. The electronic transport properties of the composites with nanosized carbon fillers // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – **536**. – P. 304–312.
4. Moisala A., Li Q., Kinloch I. A., Windle A. H. Thermal and electrical conductivity of single – and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites // Compos. Sci. Techn. – 2006. – **66**. – P. 1285–1288.
5. Chekanov Yu., Ohnogi R., Asai S., Sumita M. Electrical properties of epoxy resin filled with carbon fibers // J. Mater. Sci. – 1999. – **34**. – P. 5589–5592.
6. Siroma Z., Kakitsubo R., Fujiwara N. et al. Depression of proton conductivity in recast Nafion film measured on flat substrate // J. Power Sourc. – 2009. – **189**. – P. 994–998.
7. Kim Yu. S., Wang F., Hickner M. et al. Fabrication and characterization of heteropolyacid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ )/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications // J. Membr. Sci. – 2003. – **212**. – P. 263–282.
8. Kukovecz Á., Balog Zs., Kónya Z. et al. Synthesis, characterisation and catalytic applications of sol-gel derived silica-phosphotungstic acid composites // Appl. Catal. A: Gen. – 2002. – **228**. – P. 83–94.
9. Colicchio I., Wenb F., Keula H. et al. Sulfonated poly(ether ether ketone) – silica membranes doped with phosphotungstic acid. Morphology and proton conductivity // J. Membr. Sci. – 2009. – **326**. – P. 45–57.
10. Kreuer K-D., Paddison S. J., Spohr E., Schuster M. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology // Chem. Rev. – 2004. – **104**. – P. 4637–4678.
11. Матковська О. К., Мамуня Є. П., Шандрук М. І. та ін. Структурні характеристики та провідність епокси-неорганічних полімерів, отриманих затвердженням гетерополікислотами // Полімер. журн. – 2012. – **34**, № 1. – С. 16–21.
12. Кожевников И. В. Успехи в области катализа гетерополикислотами // Усп. химии. – 1987. – **56**, вып. 9. – С. 1417–1443.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 01.06.2012*

**Е. П. Мамуня, О. К. Матковская, М. И. Шандрук,**  
академик НАН Украины Е. В. Лебедев

### **Электрические свойства ионпроводящих эпоксиинорганических полимеров**

*Впервые получены эпоксиинорганические полимерные системы с высоким уровнем ионной проводимости. Показано, что величина электропроводимости зависит от структурной организации эпоксидной системы и может регулироваться в широких пределах путем гидратации гетерополикислоты, которая служит отвердителем эпоксидной смолы и является источником протонов, обеспечивающих перенос заряда в полимерной матрице.*

**Ye. P. Mamunya, O. K. Matkovska, M. I. Shandruk,**  
Academician of the NAS of Ukraine **E. V. Lebedev**

### **Electrical properties of ion-conductive epoxy-inorganic polymers**

*Epoxy-inorganic polymer systems with high level of the ionic conductivity are obtained. It is shown that the value of conductivity depends on the structural organization of the epoxy system and can be regulated in a wide range due to the hydration of a heteropolyacid. The heteropolyacid is a hardener of epoxy resin and the source of protons, which provide the charge transfer in the polymer matrix.*



УДК 539.2

Д. А. Закарян, А. В. Хачатрян

**Моделирование межмолекулярного взаимодействия  
в системе  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  в рамках метода  
псевдопотенциалов**

(Представлено академиком НАН України В. В. Скороходом)

*Структурный фактор сложных многоатомных систем представлен как произведение двух структурных факторов. Первый описывает геометрическое расположение атомов внутри элементарной ячейки, второй — геометрическое расположение ячеек в кристалле. Взаимодействие между молекулами — это сумма энергий зонной структуры и электростатической, рассчитанной для атомов, образующих молекулу.*

Межмолекулярное взаимодействие — это взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. Указанное взаимодействие по природе близко к межатомным и описывается теми же потенциалами, что и межатомные.

Понятие межмолекулярного взаимодействия становится востребованным, когда речь идет о компонентах в сплаве, особенно если они состоят из разных атомов ( $\text{LaB}_6$  или  $\text{MeB}_2$ ). Квазибинарная эвтектическая система  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  представляет научный и практический интерес. Система  $\text{LaB}_6$  имеет достаточно сложную структуру, именно поэтому была выбрана как модельная в процессе исследования межмолекулярного взаимодействия. Подход, отработанный на указанной модельной системе, может быть распространен на достаточно широкий класс композиционных материалов.

Молекула по своей структуре представляет собой набор ионов и электронов. Задача данной работы — вычисление взаимодействия между группами ионов двух молекул при постоянном объеме представительной ячейки, которая зависит от структуры кристалла.

Для соединения типа  $\text{LaB}_6$  или  $\text{MeB}_2$  на элементарную ячейку приходится одна молекула. Из-за большой разницы радиусов бора и металла лучше вычислять энергию электрон-ионной системы, приходящейся не на один атом, а на одну элементарную ячейку. Тогда псевдопотенциал можно конструировать не для одного атома, а для молекулы в целом. Если

---

© Д. А. Закарян, А. В. Хачатрян, 2013

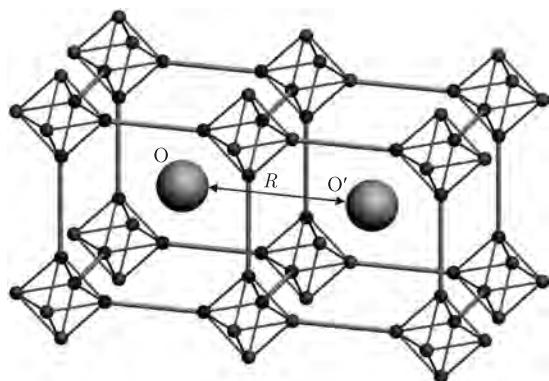


Рис. 1. Кристаллическая решетка  $\text{LaB}_6$ , атомы La окружены атомами B. Расстояния между центрами двух молекул  $R = \text{O}-\text{O}'$  представляет ребро куба (см. рис. 2, a)

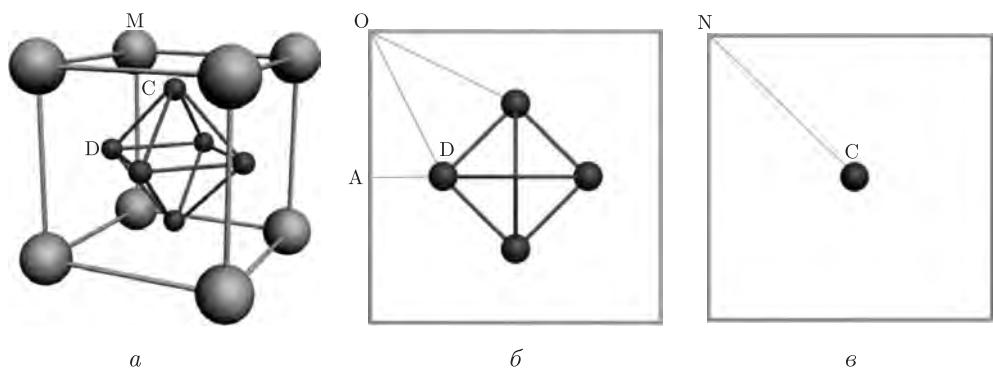


Рис. 2. Кристаллическая решетка  $\text{LaB}_6$ : кристаллическая структура (a); атомные плоскости  $(0\ 0\ 2)$  (б) и  $(0\ 0\ 4)$  (в)

в сложных структурах ( $\text{LaB}_6$  или  $Me\text{B}_2$ ) начало координат совместить с местоположением атомов La или  $Me(\text{V}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})$ , то атомы B будут расположены на расстоянии  $|\vec{\delta}_j|$  от начала координат и тогда псевдопотенциал опишем формулой

$$V(q) = \frac{1}{\Omega} \left[ \Omega_1 V_1(q) + \Omega_2 V_2(q) \sum_{j=1}^n \exp(-i\vec{q}\vec{\delta}_j) \right], \quad (1)$$

где  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  и  $V_1$ ,  $V_2$  — объемы и псевдопотенциалы атомов, входящие в состав соединения;  $\Omega$  — объем элементарной ячейки;  $\vec{\delta}_j$  — радиус-вектор атомов B относительно начала координат;  $n$  — число атомов B в элементарной ячейке. Матричный элемент псевдопотенциала многоатомных молекул в формуле (1) фиксирует расположение атомов B относительно атома  $Me$ . Псевдопотенциал кристалла — это произведение структурного фактора  $S(q)$  и псевдопотенциала молекулы. Межатомное расположение в молекуле уже учтено в формуле (1).  $\text{LaB}_6$  представим в виде центрального атома La, окруженного 24 атомами B (рис. 1), но так как каждый из этих борных компонентов принадлежит 4-м атомам La, то можно говорить, что на 1 атом La приходятся 6 атомов B (рис. 2).

Если выбрать за начало координат в кристаллической решетке  $\text{LaB}_6$  атом La (см. рис. 1), то ближайшие к нему 4 атома B находятся на расстоянии

$$r = \text{MD} = \sqrt{\text{OD}^2 + \text{OM}^2} = \sqrt{\frac{5a^2}{16} + \frac{a^2}{4}} = \frac{3a}{4} \quad (2)$$

(здесь  $a$  — параметр (ребро) куба  $\text{LaB}_6$ ), а 2 атома В — на расстоянии

$$r_1 = \text{MC} = \sqrt{\text{NC}^2 + \text{NM}^2} = \sqrt{\frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{16}} = \frac{3a}{4}. \quad (3)$$

Энергия электрон-ионной системы одной молекулы во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциальному будет равна

$$U = U_0 + U_E + U_{bs}. \quad (4)$$

В  $U_0$  включены: кинетическая энергия свободного электронного газа; обменно-корреляционные эффекты; энергия электронов в первом порядке теории возмущений по псевдопотенциальному [1]. Через  $U_E$  обозначена электростатическая энергия Эвальда (энергия заряженных ионов), последний член в правой части равенства (4) — энергия электронов во втором порядке теории возмущений, который при 1-м атоме, описывает энергию зонной структуры:

$$U_{bs} = \sum_q V^2(q) \chi(q) \varepsilon(q) S(q), \quad (5)$$

где функции  $\varepsilon(q)$  и  $\chi(q)$ , описывающие экранировку и корреляцию электронов, определены в монографии [2].

Для того чтобы вычислить энергию, согласно формуле (5), необходимо определить псевдопотенциал  $V_{(q)}$  (1) для  $\text{LaB}_6$ , а также полное число внешних электронов молекулы:

$$V_{\text{LaB}_6}(q) = \frac{1}{\Omega_{\text{LaB}_6}} \left[ \Omega_{\text{La}} V_{\text{La}}(q) + \Omega_{\text{B}} V_{\text{B}}(q) \sum_{j=1}^6 \exp(-i\vec{q}\vec{\delta}_j) \right]. \quad (6)$$

Тогда элементарную ячейку  $\text{LaB}_6$  можно представить как простую кубическую с периодом решетки  $a$  (см. рис. 1), а векторы обратной — как

$$\pm \frac{2\pi}{a} \vec{i}; \quad \pm \frac{2\pi}{a} \vec{j}; \quad \pm \frac{2\pi}{a} \vec{k}.$$

Вычислим сумму энергии Эвальда с энергией  $U_{bs}$  для молекул. Как известно, сумма энергий Эвальда и зонной структуры  $U_{bs}$  — это полный потенциал парного взаимодействия между атомами [1]. Преобразуем выражение для энергии  $U_{bs}$ , записав его в пространстве координат. Прежде всего, введем в формулу (5) характеристическую функцию зонной структуры:

$$\Phi_{bs}(q) = (V(q))^2 \cdot \chi(q) \varepsilon(q). \quad (7)$$

Полный потенциал молекулы, зависящий от структуры кристалла, запишем таким образом [2]:

$$\Phi(R) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int [\Phi_{bs}(q)] \exp(i\vec{q}\vec{R}) d\vec{q} + U_E = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \left[ \Phi_{bs}(q) + \frac{2\pi Z^2}{\Omega q^2} \right] \exp(i\vec{q}\vec{R}) d\vec{q}, \quad (8)$$

где  $R$  — расстояние между центрами молекул LaB<sub>6</sub> (см. рис. 1). Исходя из распределения электронной плотности молекулы в элементарной ячейке, оценим выражение:

$$Z = Z_{\text{La}} + Z_{\text{B}} \sum_j \exp(-i\vec{q}\vec{\delta}_j). \quad (9)$$

Присутствие экспоненты в соотношении (9) обусловлено тем, что внешние электроны бора более локализованы вокруг своих ионов, чем такие же электроны у металла.

Переходим к вычислению углов между векторами обратной решетки и радиусами-векторами атомов бора на базы скалярного произведения  $\vec{q}\vec{\delta}_j = q\delta_j \cos(\alpha_j)$ . Простые расчеты показывают, что для первых векторов обратной решетки  $\cos(\alpha) = (\vec{q}\vec{r}/qr) = 2/3$  (для 4-х атомов B) и  $\cos(\alpha_1) = (\vec{q}\vec{r}_1 qr_1) = 2\sqrt{2}/3$  для остальных 2-х атомов LaB<sub>6</sub>. Тогда, согласно формул (6) и (9), получаем:

$$\begin{aligned} (V_{\text{LaB}_6})^2 &= V_{\text{La}}^2(q) \left( \frac{\Omega_{\text{La}}}{\Omega} \right)^2 + 4V_{\text{B}}^2(q)(5 + 4\cos(\pi\sqrt{2})) \left( \frac{\Omega_{\text{B}}}{\Omega} \right)^2 + \\ &+ 4V_{\text{La}}(q)V_{\text{B}}(q)(2 + \cos(\pi\sqrt{2})) \frac{\Omega_{\text{La}}\Omega_{\text{B}}}{\Omega^2}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$Z_{\text{LaB}_6}^2 = Z_{\text{La}}^2 + 4Z_{\text{B}}^2(5 + 4\cos(\pi\sqrt{2})) + 4Z_{\text{La}}Z_{\text{B}}(2 + \cos(\pi\sqrt{2})). \quad (11)$$

Таким же образом конструируется псевдопотенциал для боридов переходных металлов  $Me\text{B}_2$  ( $Me$  — V, Cr, Nb, Ta, Hf, Zr, Ti):

$$V_{Me\text{B}_2}(q) = \frac{1}{\Omega_{Me\text{B}_2}} \left[ \Omega_{Me}V_{Me}(q) + \Omega_{\text{B}}V_{\text{B}}(q) \sum_{j=1}^2 \exp(-i\vec{q}\vec{\delta}_j) \right], \quad (12)$$

$$\vec{\delta}_1 = \frac{2}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}; \quad \vec{\delta}_2 = \frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}. \quad (13)$$

Здесь  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  — векторы гексагональной решетки. Обратная решетка тоже будет гексагональной и первые векторы обратной решетки на базисной плоскости равны  $|\vec{q}_{\perp}| = 4\pi/(a\sqrt{3})$ , а квадраты псевдопотенциала и полного числа внешних электронов для  $Me\text{B}_2$  будут

$$\begin{aligned} (V_{Me\text{B}_2})^2 &= V_{Me}^2(q) \left( \frac{\Omega_{Me}}{\Omega_1} \right)^2 + 2V_{\text{B}}^2(q) \left( 1 + \cos\left(\frac{4\pi\sqrt{3}}{3}\right) \right) \left( \frac{\Omega_{\text{B}}}{\Omega_1} \right)^2 + \\ &+ 4V_{\text{La}}(q)V_{\text{B}}(q) \cos\left(\frac{4\pi\sqrt{3}}{3}\right) \frac{\Omega_{Me}\Omega_{\text{B}}}{\Omega_1^2}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$Z_{Me\text{B}_2}^2 = Z_{Me}^2 + 2Z_{\text{B}}^2 \left( 1 + \cos\left(\frac{4\pi\sqrt{3}}{3}\right) \right) + 4Z_{Me}Z_{\text{B}} \cos\left(\frac{4\pi\sqrt{3}}{3}\right). \quad (15)$$

Отметим, что  $\cos(\pi\sqrt{2}) \approx 1$  и  $\cos(4\pi\sqrt{3}/3) \approx 1$ . Если подставить эти значения в формулы (14) и (15), то для  $Me\text{B}_2$  получаем:

$$(V_{Me\text{B}_2})^2 \approx \left( V_{Me}(q) \frac{\Omega_{Me}}{\Omega_{Me\text{B}_2}} + 2V_{\text{B}}(q) \frac{\Omega_{\text{B}}}{\Omega_{Me\text{B}_2}} \right)^2, \quad (16)$$

$$Z_{MeB_2}^2 \approx (Z_{Me} + 2Z_B)^2, \quad (17)$$

аналогично и для LaB<sub>6</sub>:

$$(V_{LaB_6})^2 \approx \left( V_{La}(q) \frac{\Omega_{La}}{\Omega_{LaB_6}} + 6V_B(q) \frac{\Omega_B}{\Omega_{LaB_6}} \right)^2, \quad (18)$$

$$Z_{LaB_6}^2 \approx (Z_{Me} + 6Z_B)^2. \quad (19)$$

После подстановки (16), (17) для MeB<sub>2</sub> и (18), (19) для LaB<sub>6</sub> в соотношении с (8) получаем полную энергию молекулы, зависящую от структуры. Проведенный анализ на основе учета только первых векторов обратных решеток исследуемых материалов показывает, что полная энергия молекулы, зависящая от типа кристаллической решетки, представляет алгебраическую сумму энергии парных взаимодействий всех атомов молекулы.

Переходим к вычислению потенциалов взаимодействия пар A–B (LaB<sub>6</sub>–MeB<sub>2</sub>). Так как энергия взаимодействия двух молекул не зависит от положения других молекул (по аналогии с атомами из монографии [1]), а является функцией только  $k_F$  или  $Z/\Omega$ , можно ввести понятие “средний объем ( $\bar{\Omega}$ )” и “средний заряд ( $\bar{Z}$ )” для двух молекул разных типов. Вводится понятие “приближение виртуального кристалла” [1], для которого объем элементарной ячейки равен  $(\Omega_1 + \Omega_2)/2$ , а псевдопотенциал  $-\bar{V} = (V_A + V_B)/2$ . Используем приближение, в котором не будем учитывать отклонения  $V_A - \bar{V}$  и  $V_B - \bar{V}$  в узлах решетки. Как показывает вычислительный эксперимент, эти отклонения достаточно малы. В рамках этого приближения характеристическая функция виртуального кристалла будет представлена как

$$\Phi_{bs}^V(q) = (\bar{V}(q))^2 \cdot \bar{\chi}(q)\bar{\varepsilon}(q). \quad (20)$$

Здесь обменно-корреляционные эффекты вычислены для виртуального кристалла. Эффективное взаимодействие между молекулами в этом случае опишем таким образом:

$$\Phi^V(R_V) = \frac{(Z_A + Z_B)^2}{4R_V} + \frac{2\Omega_V}{(2\pi)^3} \int \Phi_{bs}^V(q) \exp(i\vec{q}\vec{R}_V) d\vec{q}, \quad (21)$$

где  $Z_A$  и  $Z_B$  — число свободных электронов молекул A и B;  $R_V$  — межмолекулярное расстояние в виртуальном кристалле. Если из формулы (20) вычесть энергию, ответственную за взаимодействие отдельных молекул (чистых компонент), то в итоге получим выражение для энергии взаимодействия молекул A и B:

$$\Phi_{A-B}(R_V) = \frac{2\Omega_V}{(2\pi)^3} \int \left( V_A(q) \cdot V_B(q) \bar{\chi}(q)\bar{\varepsilon}(q) + \frac{\pi Z_A Z_B}{\Omega_V q^2} \right) \exp(i\vec{q}\vec{R}_V) d\vec{q}. \quad (22)$$

Взаимодействие между группами ионов двух молекул, которое представляет энергию электрон-ионной системы, зависящую от структуры кристалла, будем называть “эффективным взаимодействием” между молекулами (аналогично подходу для атомов [1]).

Для LaB<sub>6</sub>–MeB<sub>2</sub> ( $Me = Zr, Ti$ ) были вычислены энергии межмолекулярного взаимодействия между однотипными и разнотипными компонентами, используя метод априорного псевдопотенциала [3]. В табл. 1 представлены результаты вычисления как энергии, так и параметров кристаллических решеток LaB<sub>6</sub> и MeB<sub>2</sub> [4]. Разность расчетных и экспериментальных значений параметров решетки составляет менее чем 2%. Эти сравнения являются первым шагом апробации применяемого метода.

Таблица 1. Энергия межмолекулярного взаимодействия и параметры кристаллических решеток LaB<sub>6</sub> и MeB<sub>2</sub>

Характеристика	Энергия, а. е.	Параметры решетки $a$ , $c$ для компонентов, нм	
		расчет	эксперимент
$U_{A-A}$ LaB <sub>6</sub>	-0,8414	0,4153	0,4204
$U_{B-B}$ TiB <sub>2</sub>	-2,1891	0,3026; 0,3232	0,3020; 0,3246
$U_{B-B}$ ZrB <sub>2</sub>	-1,6979	0,3195; 0,3481	0,3170; 0,3530
$U_{A-B}$ LaB <sub>6</sub> -TiB <sub>2</sub>	-0,2233	—	—
$U_{A-B}$ LaB <sub>6</sub> -ZrB <sub>2</sub>	-0,2076	—	—

Таким образом, в рамках метода псевдопотенциалов энергия электрон-ионной системы, приходящаяся на элементарную ячейку (молекулу), представлена как сумма энергии электронов и ионов, входящих в ее состав. Часть зависящей от типа кристаллической решетки энергии — это энергия ответственная за парное межмолекулярное взаимодействие. При вычислении энергии взаимодействия между разнотипными молекулами принимается приближение модели виртуального кристалла.

Автор выражает благодарность В. В. Картузову за обсуждение изложенного материала и ценные замечания, а также EOARD за финансовую поддержку в рамках гранта УНТЦ Р 510.

- Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. — Москва: Мир, 1968. — 266 с.
- Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. — Москва: Мир, 1973. — 557 с.
- Закарян Д. А. Априорный модельный псевдопотенциал в теории кубических кристаллов: Автореф. ... дис. канд. физ.-мат. наук. — Киев, 1987. — 19 с.
- Zakarian D., Kartuzov V., Kartuzov E. et al. Calculation of composition in LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> and LaB<sub>6</sub>-ZrB<sub>2</sub> eutectics by means of pseudopotential method // J. Europ. Ceramic Soc. — 2011. — **31**, No 7. — P. 1305–1308.

Інститут проблем матеріаловедения  
ім. І. Н. Францевича НАН України, Київ

Поступило в редакцію 14.06.2012

Д. А. Закарян, А. В. Хачатрян

### Моделювання міжмолекулярної взаємодії в системі LaB<sub>6</sub>—MeB<sub>2</sub> у рамках методу псевдопотенціалів

Структурний фактор складних багатоатомних систем представлено як добуток двох структурних факторів. Перший описує геометричне розташування атомів всередині елементарної комірки, другий — геометричне розташування комірок у кристалі. Взаємодія між молекулами — це сума енергій зонової структури та електростатичної, розрахованої для атомів, що утворюють молекулу.

D. A. Zakarian, A. V. Khachatrian

### Modeling of intermolecular interactions in the system LaB<sub>6</sub>—MeB<sub>2</sub> within the pseudopotential method

The structure factor of complex polyatomic systems is presented as a product of two structural factors. The first describes the geometrical arrangement of atoms in a unit cell, and the second describes the geometrical arrangement of cells in a crystal. The interaction between molecules is the sum of the band structure energy and the electrostatic energy calculated for atoms forming a molecule.

**I. В. Плющай, член-кореспондент НАН України В. А. Макара,  
О. І. Плющай**

## **Магнітний стан крайової дислокації в кремнії**

*Електронні спектри та магнітний момент крайової дислокації в кристалічному кремнії розраховано методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні. Обговорюються зміни густини електронних станів надкомірки, що містить дислокаційний диполь. Показано можливість формування феромагнітного впорядкування на обірваних зв'язках крайових дислокаций в кремнії. За нашими оцінками, магнітний момент розглянутої дислокаційної надкомірки становить  $1,25\mu_B$ .*

Монокристалічний кремній є основою сучасної мікроелектроніки. Наявність в монокристалах кремнію дефектів, зокрема дислокаций, впливає на технологічно важливі властивості елементів електронних пристройів [1, 2]. Тому вивчення як будови дислокаций, так і їх впливу на фізичні властивості кремнію є важливою науковою задачею, яка в міру розвитку розрахункових можливостей постійно привертає увагу дослідників [3–5].

Експериментально встановлено [6], що пластична деформація Si супроводжується зміною поведінки магнітної сприйнятливості: спостерігається зростання її питомої величини та з'являється нелінійно залежна від прикладеного магнітного поля складова. Ця “феромагнітна” складова магнітної сприйнятливості в цілому діамагнітного Si корелює з концентрацією неростових дислокаций, що утворюються при механічній обробці поверхні кремнію [7]. Можливість виникнення феромагнітного впорядкування на дислокаційних обірваних зв'язках проаналізовано в статті [8].

В експериментальних дослідженнях, зазначених вище, спеціальна увага приділялася контролю феромагнітних домішок, які б могли спричинити таку “феромагнітну” поведінку магнітної сприйнятливості. Було доведено [6, 7], що саме дефекти та їх скупчення відповідають за зміну магнітної сприйнятливості деформованих (або оброблених) зразків у порівнянні зі зразками-свідками. Зокрема показано [6], що після відпалу при температурі вище  $800^{\circ}\text{C}$ , в процесі якого відбувається перебудова ядра дислокаций в Si, нелінійно залежна від поля “феромагнітна” складова магнітної сприйнятливості Si зникає. Останнє доводить, що саме дислокаційні обірвані зв'язки відповідають за “феромагнітну” поведінку магнітної сприйнятливості пластично деформованого Si.

У даному повідомленні представлено результати проведеного *ab initio* розрахунку електронних спектрів крайової дислокації в кремнії та проаналізовано можливість виникнення феромагнітного впорядкування на дислокаційних обірваних зв'язках.

Розрахунок проводився методом функціоналу густини [9] в узагальненому градієнтному наближенні [10] за допомогою пакета програм ABINIT [11]. Числовий відпал положень атомів проводився за алгоритмом, описаним у статті [12].

Добре відомо, що площею легкого ковзання в Si є площа (111), відповідно нами було розглянуто крайову дислокацію, вектор Бюргерса якої лежить саме в цій площині. Для моделювання крайової дислокації обрано надкомірку з 192 атомів ( $a_x = 4a(111)$ ,  $a_y = 2a(1-10)$ ,  $a_z = a(1/21/2-1)$ , де  $a$  — період гратки монокристалічного Si). Далі половина атомів із однієї з площин були видалені (12 атомів) так, що утворився диполь з двох крайових дислокаций, що можуть рухатися в площині ковзання (111). Періодичне

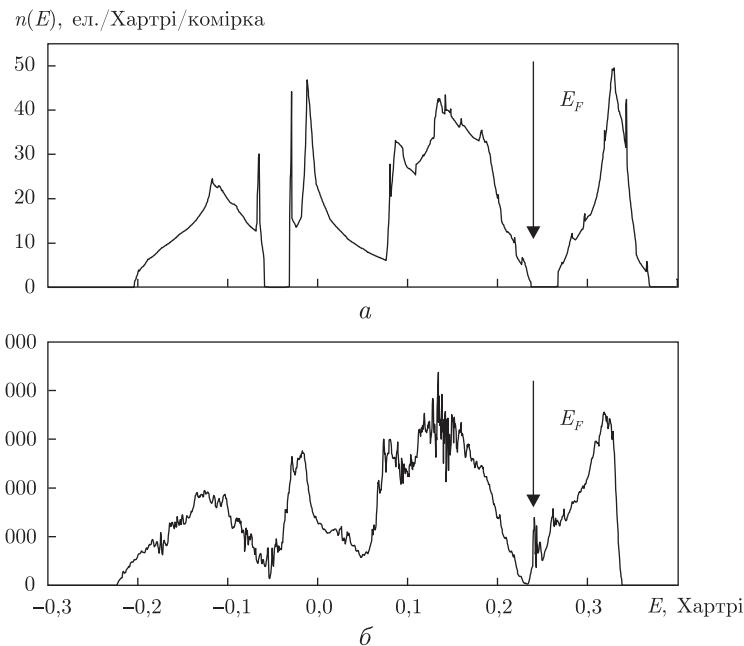


Рис. 1. Енергетична залежність густини електронних станів: *a* — кристалічного Si; *б* — надкомірки, що містить дислокаційний диполь. (*Тут і на рис. 2–4* позначено рівень Фермі.)

повторення цієї надкомірки в просторі формує своєрідний “ліс” з паралельних дислокацій густиною  $\sim 10^{13}$  см $^{-2}$ . Зрозуміло, що це досить висока концентрація дислокацій, яка може реалізуватися лише поблизу границі гетеропереходу в епітаксійних гетероструктурах на основі Si [13] або бути модельним об'єктом для аналізу особливостей електронної структури поблизу ядра дислокації.

Нами проведено чисельний відпал “вихідної” дефектної надкомірки. На першому етапі відпалу атомні позиції змінювалися у відповідності з діючими на атоми силами, розрахованими з перших принципів. На другому етапі чисельного відпалу крім зміни атомних позицій була дозволена також зміна розмірів надкомірки вздовж вектора Бюргерса стосовно діючих напружень. Після релаксації атомних позицій надкомірки у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів, нами отримано зайву енергію розглянутої крайової дислокації — 0,12 еВ/ат.

Розраховану енергетичну залежність густини електронних станів дислокаційної надкомірки демонструє рис. 1, *б*. Основною відмінністю розрахованого електронного спектра надкомірки, що містить дислокаційний диполь у порівнянні зі спектром монокристалічного Si (див. *а* на рис. 1), є наявність гострого асиметричного піка в забороненій області під зоною провідності. Рівень Фермі потрапляє в область вказаного піка. Крім того, ширина забороненої зони дислокаційного Si помітно менша, ніж у монокристалі Si. Останнє ми пов’язуємо з наявністю поля напружень та утворення дислокаційних підзон над валентною зоною та безпосередньо під зоною провідності.

Для порівняння на рис. 2 представлена якісна схема електронних спектрів так званого дислокаційного Si, що формується поблизу гетеропереходів. Ця схема була відтворена в публікації [14] за результатами аналізу експериментальних даних по фотолюмінісценції, електролюмінісценції та вольт-амперних характеристик кремнієвих гетероструктур.

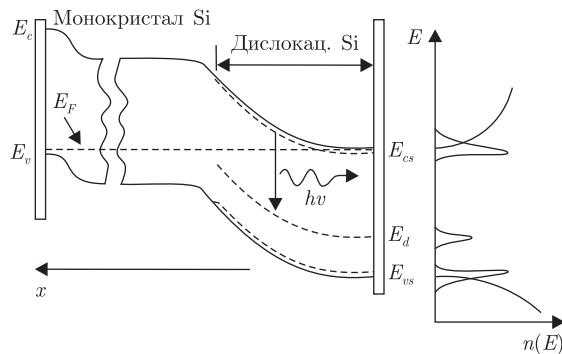


Рис. 2. Схематична діаграма зонної структури та густини електронних станів діода, що формується з кремнієвої підкладки та дислокаційного Si [14]

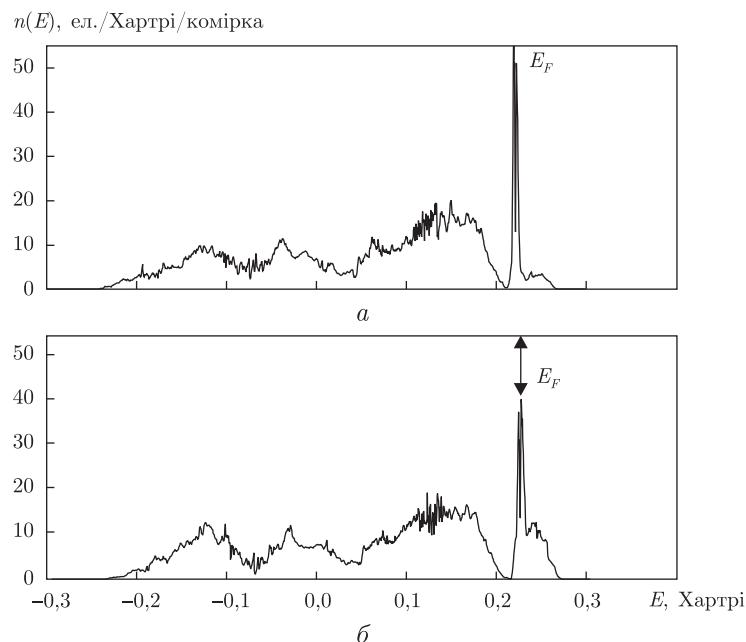


Рис. 3. Локальні електронні спектри атомів у ядрі дислокації: *a* — атом на лінії дислокації; *b* — атом, що є першим сусідом лінії дислокації з боку видаленої півплощини

З порівняння рис. 1 й 2 видно, що результати наших розрахунків якісно збігаються зі схемою зонної структури, відтвореною раніше [14] за результатами попередніх теоретичних оцінок та експериментальних досліджень гетеропереходу монокристалічний Si — дислокаційний Si. Рівень Фермі, який в монокристалічному Si потрапляє на верхню границю валентної зони, в дислокаційному Si лежить в околі досить гострої асиметричної підзони (так званої дислокаційної підзони), що формується безпосередньо під зоною провідності.

Аналіз локальних електронних спектрів рис. 3 дозволяє зв'язати цей субпік з обірваними зв'язками на атомах, розташованих на лінії дислокації (див. *a*) та їх першими сусідами з боку видаленої півплощини (див. *b*). Вказаній гострий пік не спостерігається в локальних спектрах усіх інших атомів розглянутої надкомірки. Отже, частково заповнений гострий пік, який спостерігається в електронному спектрі дислокаційного Si, пов'язаний з обірваними ненасиченими зв'язками, що формуються в ядрі дислокації.

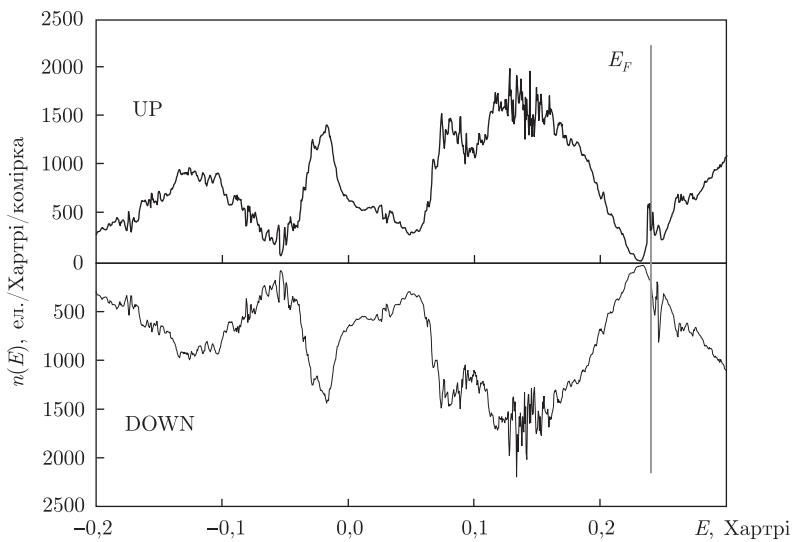


Рис. 4. Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки Si, що містить дислокаційний диполь (у проекції на напрям спіну)

Як вже зазначалось, існують якісні теоретичні дослідження [8] та деякі експериментальні дані [6, 7], що свідчать про можливість встановлення феромагнітного впорядкування на дислокаційних обірваних зв'язках у кремнії. Проаналізуємо результати наших розрахунків з точки зору можливості виникнення зонного магнетизму. Згідно з критерієм Стонера, для виникнення магнітного впорядкування необхідна наявність вузького напівзаповненого піка поблизу рівня Фермі. Як раз таким і є дислокаційний субпік (див. б на рис. 1), пов'язаний з обірваними ненасиченими зв'язками в ядрі дислокації. Таким чином, наявність частково заповненого гострого піка (дислокаційної підзони) в електронному спектрі надкомірки, за критерієм Стонера, може призводити до виникнення магнітного впорядкування за зонною схемою.

Для перевірки цього припущення нами був проведений *ab initio* спін-поляризований розрахунок дислокаційної надкомірки. Розрахунок підтверджив, що основним буде дійсно спін-поляризований стан електронної підсистеми з виграшем по енергії  $0,015 \text{ eV}$  ( $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Hartree}$ ) на надкомірку.

Енергетичну залежність густини електронних станів дислокаційної надкомірки в проекції спін (униз та вгору) ілюструє рис. 4. Видно, що спектри в цілому однакові за виключенням області вказаної дислокаційної підзони біля рівня Фермі. Електронні стани дислокаційної підзони, що відповідають напряму спіну вгору частково заповнені, а підзона спін униз повністю незаповнена. Отже, спостерігається нескомпенсований магнітний момент на крайовій дислокації в кристалічному Si. Згідно з проведеним *ab initio* розрахунком, цей момент становить  $1,25\mu_B$  на надкомірку, що містить дислокаційний диполь. Нагадаємо, що обрана нами надкомірка містить два відрізка лінії крайової дислокації (обірвана півплоща) по одному атому на кожному. Тобто отриманий сумарний магнітний момент ( $1,25\mu_B$ ) та виграш по енергії за рахунок феромагнітного впорядкування дислокаційних обірваних зв'язків ( $0,015 \text{ eV}$ ) припадає на два атоми, що розташовані на лінії крайової дислокації в Si.

Таким чином відзначимо, що проведенні *ab initio* розрахунки електронного стану крайових дислокацій в Si підтвердили можливість формування феромагнітного впорядкува-

ння на дислокаційних обірваних зв'язках, що узгоджується з експериментальними даними [6, 7].

1. Судзуки Т., Есінага Х., Такеумі С. Динамика дислокаций и пластичность. – Москва: Мир, 1989. – 296 с.
2. Kittler M. Dislocations in silicon as a tool to be used in optics, electronics and biology // Solid State Phen. – 2008. – **131–133**. – P. 289–292.
3. Kveder V., Sekiguchi T., Sumino K. Electronic states associated with dislocations in p-type silicon studied by means of electric-dipole-spin-resonance and deep-level-transient-spectroscopy // Phys. Rev. B. – 1995. – **51**. – P. 16721–16727.
4. Liu F., Mostoller M., Milman V. et al. Electronic and elastic properties of edge dislocations in Si // Ibid. – 1995. – **51**. – P. 17192–17195.
5. Lehto N. Shallow electron states of bounded intrinsic stacking faults in silicon // Ibid. – 1997. – **55**. – P. 15601–15607.
6. Цмоць В. М., Литовченко П. Г., Павловський Ю. В., Лучкевич М. М. Дослідження магнітної сприйнятливості пластиично деформованих монокристалів кремнію та германію // Укр. фіз. журн. – 2009. – **54**, № 10. – С. 1009–1015.
7. Новиков М. М., Цмоць В. М., Івасів З. Ф. и др. Детектирование неростовых дислокаций в моно-кристаллическом кремнии методом измерения магнитной восприимчивости // Там же. – 1996. – **41**, № 11./12. – С. 1127–1130.
8. Бойчук В. И., Цмоць В. М., Янишин Б. В. Влияние дислокаций на ферромагнитные свойства пластиически деформированных кристаллов кремния // Там же. – 1988. – **33**, № 10. – С. 1515–1519.
9. Gonze X., Amadon B. et al. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties // Comput. Phys. Com. – 2009. – **180**. – P. 2582–2615.
10. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865–3868.
11. <http://www.abinit.org>.
12. Schlegel H. B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // J. Comput. Chem. – 1982. – **3**. – P. 214–218.
13. Bolkhovityanov Yu. B., Pchelyakov O. P. III–V Compounds-on-Si: heterostructure fabrication, application and prospects // Open Nanoscience J. – 2009. – **3**. – P. 20–33.
14. Shklyaev A. A., Dultsev F. N., Mogilniko K. P. et al. Electroluminescence of dislocation-rich Si layers grown using oxidized Si surfaces // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – **44**, No 2. – 025402, 7 p.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 01.06.2012

**И. В. Плющай**, член-корреспондент НАН Украины **В. А. Макара**,  
**А. И. Плющай**

### **Магнитное состояние краевой дислокации в кремнии**

Электронные спектры и магнитный момент краевой дислокации в кристаллическом кремнии рассчитаны методом функционала плотности в обобщенном градиентном приближении. Обсуждаются изменения плотности электронных состояний сверхячейки, которая содержит дислокационный диполь. Показана возможность формирования ферромагнитного упорядочения на оборванных связях краевых дислокаций в кремнии. По нашим оценкам, магнитный момент рассмотренной дислокационной сверхячейки составляет  $1,25\mu_B$ .

**I. V. Plyushchay**, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. A. Makara**,  
**A. I. Plyushchay**

### Magnetic state of an edge dislocation in silicon

*The electronic spectra and the magnetic moment of an edge dislocation in crystalline Si are calculated by the density functional theory in the general gradient approximation. Changes in the density of electronic states of a supercell with dislocation dipole are discussed. We have demonstrated the possibility of formation of the ferromagnetic ordering on the dangling bonds of edge dislocations in silicon. By our estimation, the magnetic moment of the examined dislocation supercell is  $1.25\mu_B$ .*

Академик НАН Украины **В. П. Семиноженко, О. О. Матвиенко, А. С. Крыжановская, Ю. Н. Саввин, Н. В. Погорелова, В. В. Ващенко**, член-корреспондент НАН Украины **О. В. Толмачев**

## Наногибридные электролюминесцентные гетероструктуры на основе поли(диоктилфлуорена) и градиентных квантовых точек CdZnSeS

*Определены условия образования наногибридной планарной гетероструктуры со слоем полимерного полупроводника и сверхтонким слоем квантовых точек (QD) с функцией эффективного электролюминесцентного излучателя в OLED-структуратах. Обнаружены особенности формирования однородной плотноупакованной бислойной пленки из квантовых точек CdSe/ZnS на поверхности водной субфазы методом Ленгмюра–Шеффера и ее перенесение на тонкий слой поли(диоктилфлуорена). Проведено исследование и установлено влияние концентрации QD в коллоидном растворе на морфологию консолидированного слоя QD, помещенного на интерфейсе электронно- и дырочно-транспортных слоев, а также эффективность эмиссии электролюминесцентного устройства.*

Для получения новых функциональных материалов перспективным является переход к новым наногибридным композитам, состоящим из полимерных органических соединений и полупроводниковых нанокристаллов — квантовых точек (quantum dots, QD) [1].

Технология изготовления полимерноорганического гибридного материала — сложный процесс, ключевыми стадиями которого являются тщательный подбор полимерной матрицы и полупроводниковых нанокристаллов в соответствующей лигандной оболочке, определение оптимального состава и конечной архитектуры соответствующего устройства, поскольку эффективность их работы в значительной степени зависит от позиционирования компонентов системы в активном слое.

Известны две альтернативные архитектуры планарных электролюминесцентных устройств на квантовых точках (QD-OLED устройства) [1]. В первом типе QD-OLED активный слой состоит из однородно распределенных квантовых точек в органической матрице. При этом QD выполняют роль ловушек мигрирующих экситонов, образованных в результате инъекции в матрицу носителей заряда из электродов. Спектральные характеристики и внешний квантовый выход люминесценции таких QD-OLED устройств в значительной степени зависят от эффективности переноса энергии возбуждения от молекул матрицы (доноры) к нанокристаллам (акцепторам) [2, 3].

В ряде работ [1, 4, 5] сообщалось об использовании в QD-OLED устройствах в качестве эмиссионных слоев мультислоев из нанокристаллов CdSe (до 20 монослоев). Такой относительно толстый слой QD выполнял как функции транспортирования носителей заряда, так и люминесцентных центров. Однако низкая подвижность электронов в слое квантовых точек приводила к дисбалансу концентрации дырок и электронов в эмиссионном слое и, как следствие, к низкой эффективности электролюминесценции, менее 0,10 кд/А [5].

---

© В. П. Семиноженко, О. О. Матвиенко, А. С. Крыжановская, Ю. Н. Саввин, Н. В. Погорелова, В. В. Ващенко, О. В. Толмачев, 2013

В наших предыдущих исследованиях наносистемы на основе поливинилкарбазола (PVK) и полупроводниковых нанокристаллов типа ядро–оболочка CdSe/ZnS в стабилизирующей органической оболочке триоктилфосфин оксида [3, 6–7] был обнаружен эффект самоорганизации QD в квазидвумерные агрегаты, локализующиеся в приповерхностной области полимерной пленки. Эффект объясняется механизмом вытеснительной флокуляции (depletion flocculation), обусловленным фазовым разделением в двухкомпонентной системе [7, 8]. Аналогичный механизм образования монослоя QD наблюдался и для других органико-неорганических нанокомпозитных материалов [4].

В QD-OLED устройствах на основе активного наногибридного материала с планарной структурой, образованной как за счет вышеописанного процесса, так и непосредственно путем нанесения слоя QD на органическую полупроводниковую пленку, QD являются только центрами люминесценции и не участвуют в транспорте носителей заряда.

Цель нашего исследования — изучение условий формирования наногибридной планарной гетероструктуры со слоем полимерного полупроводника и сверхтонким слоем квантовых точек с функцией эффективного электролюминесцентного излучателя в OLED структурах. В качестве объекта исследования выбраны полимер-неорганические гетероструктуры на основе органического полупроводника *p*-типа проводимости поли(диоктилфлуорен) (PFO,  $M_w = 58,200$ , Sigma–Aldrich) с относительно высоким квантовым выходом фотолюминесценции  $\varphi \approx 50\%$  при  $\lambda_1 = 440$  нм и синтезированные полупроводниковые нанокристаллы типа ядро–оболочка CdZnSeS с градиентной структурой.

Среди многочисленных методов получения QD, состоящих из ядра CdSe с оболочкой ZnS с высокой эффективностью фотолюминесценции [9–12], выбран инжекционный метод, в котором к смеси олеатов Cd и Zn добавляют смесь прекурсоров Se и S [11]. При этих условиях, в первую очередь, образуются зародыши из почти чистого CdSe, на которых с высокой скоростью образуется оболочка из смеси всех четырех присутствующих элементов с постепенным уменьшением концентрации Cd, Se и увеличением Zn и S от центра к периферии. Состав органической оболочки на поверхности таких нанокристаллов специально не изучался, но должен быть близок к такому, как у QD, полученных родственными методами [11], — олеиновая кислота с определенной долей триоктилфосфиноксида, октилфосфоновой и диоктилпирофосфоновой кислот [12] (далее такая оболочка обозначается, как ТОРО).

В оригинальной работе [11] авторы утверждают, что предложенный метод позволяет получить QD с эмиссией от 500 до 600 нм и квантовым выходом до 80%. Адаптация данного метода в наших условиях подтвердила высокое качество полученных QD. Кроме того, варьированием соотношения прекурсоров (солей кадмия и цинка, селена и серы) нам удалось расширить возможности этого метода и получить квантовые точки с фотолюминесценцией в голубом и красном диапазонах с достаточно высоким квантовым выходом (табл. 1).

Особенность метода состоит в том, что длина волны люминесценции QD определяется не размерами нанокристаллов, а их составом. Таким образом, QD с эмиссией в синем, зеленом, желтом, красном диапазонах имеют близкие диаметры.

Эмиссионные слои QD формировались методами ленгмюровской технологии на установке для получения пленок Ленгмюра–Блоджетт (НИОПИК, Москва, Россия). Морфология пленок исследовалась методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ) (в режиме светового поля, EM-125 (Selmi, Украина)). Спектры фото- и электролюминесценции регистрировались на автоматизированном спектральном стенде на основе комплекса СДЛ-2 (ЛОМО, Россия).

Исследовались многослойные электролюминесцентные структуры с общей архитектурой ITO/PEDOT:PSS/PFO/ QD/Bu-PBD/Al. Методом центрифугирования (spin-coating) на предварительно очищенный прозрачный ITO электрод (Merk, поверхностное сопротивление 30 Ом · см<sup>2</sup>) наносился дырочно-транспортный слой — полиэтилендиокситиофен, допированный полистиролсульфонатом (PEDOT:PSS) (Sigma–Aldrich), толщиной 40 нм. Функции дырочно-транспортного слоя выполнял тонкий (50 нм) слой PFO, который наносился на слой PEDOT:PSS методом spin-coating. В качестве электронно-дырочного слоя использовался 2-(4-трет-бутилфенил)-5-(4-бифенилил)-1,3,4-оксодиазол (Bu-PBD) толщиной 20–30 нм, на который через металлическую маску методом термического вакуумного напыления наносилась пленка алюминия (катод) толщиной 150–200 нм.

Органическая оболочка в процессе синтеза QD образует на поверхности нанокристалла монослоем толщиной 0,7–1,1 нм [12], который обеспечивает необходимые ленгмюровенные свойства для CdZnSeS/ТОРО нанокристаллов [14]. При исследовании и формировании слоев QD в ленгмюровской ванне (НИОПИК, Москва, Россия) на поверхность водной субфазы капельным методом наносился толуольный раствор QD с концентраций 2 мг/мл. Морфология слоя на границе раздела вода/воздух контролировалась методом ПЭМ. Перенос слоя QD на твердую подложку или медную сеточку с напыленной углеродной пленкой осуществлялся методом Ленгмюра–Шефера (ЛШ) (методом горизонтального лифта) [15].

При низких поверхностных давлениях  $\pi > 10\text{--}15 \text{ мН/м}$  (что эквивалентно низкой поверхностной плотности нанокристаллов) на поверхности водной субфазы наблюдалось образование агрегатов (скоплений) QD диаметром до 15 нм. При достижении оптимального диапазона давлений (20–30 мН/м) на поверхности водной субфазы образовывался достаточно плотный монослоем нанокристаллов. Однако перенесенный с поверхности воды на твердую подложку (углеродную пленку) монослоем оказался несплошным и содержал большое количество пор. Увеличение поверхностного давления до  $\pi > 40\text{--}45 \text{ мН/м}$  приводило к коллапсу с образованием двух- и трехслойных агрегатов QD и, следовательно, к увеличению неоднородности пленки по толщине (рис. 1, а). Более однородная бислойная структура (толщиной  $\sim 10 \text{ нм}$ ) с меньшим количеством пор образовывалась при увеличении концентрации QD до 3,8–4,0 мг/мл в толуольном растворе (рис. 1, б).

Увеличение концентрации QD в растворе выше 4,0 мг/мл приводило к формированию на подложках неоднородной мультислойной пленки. Определение особенностей формирования слоев QD на водной субфазе, а также их морфологии на углеродной подложке позволило получить однородные бислойные пленки QD на поверхности дырочно-транспортного

Таблица 1

Цвет люминесценции	$\lambda_{\max}$ люминесценции, нм	Квантовые точки			Краситель (стандарт)			Квантовый выход стандарта, %
		Полуширина полосы люминесценции, нм*	Квантовый выход, %	Средний диаметр частиц, нм	Название/растворитель	Длина волны возбуждения, нм	Квантовый выход стандарта, %	
Синий	440–460	18	44	7,5	Хинин/0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	355	55	
Зеленый	525–540	28–32	49–77	6,1	Родамин В, спирт	490	97	
Желтый	570–575	30–35	55–68	5,8	Родамин В, спирт	490	97	
Красный	610–640	35–37	16–24	5,9	CY5, вода**	580	25	

\*Ширина полосы люминесценции на половине ее высоты. \*\* CY5 — коммерческое название сульфоиндоцианинового красителя GE Healthcare, Amersham Biosciences (USA), квантовый выход (25%) взят из работы [13].

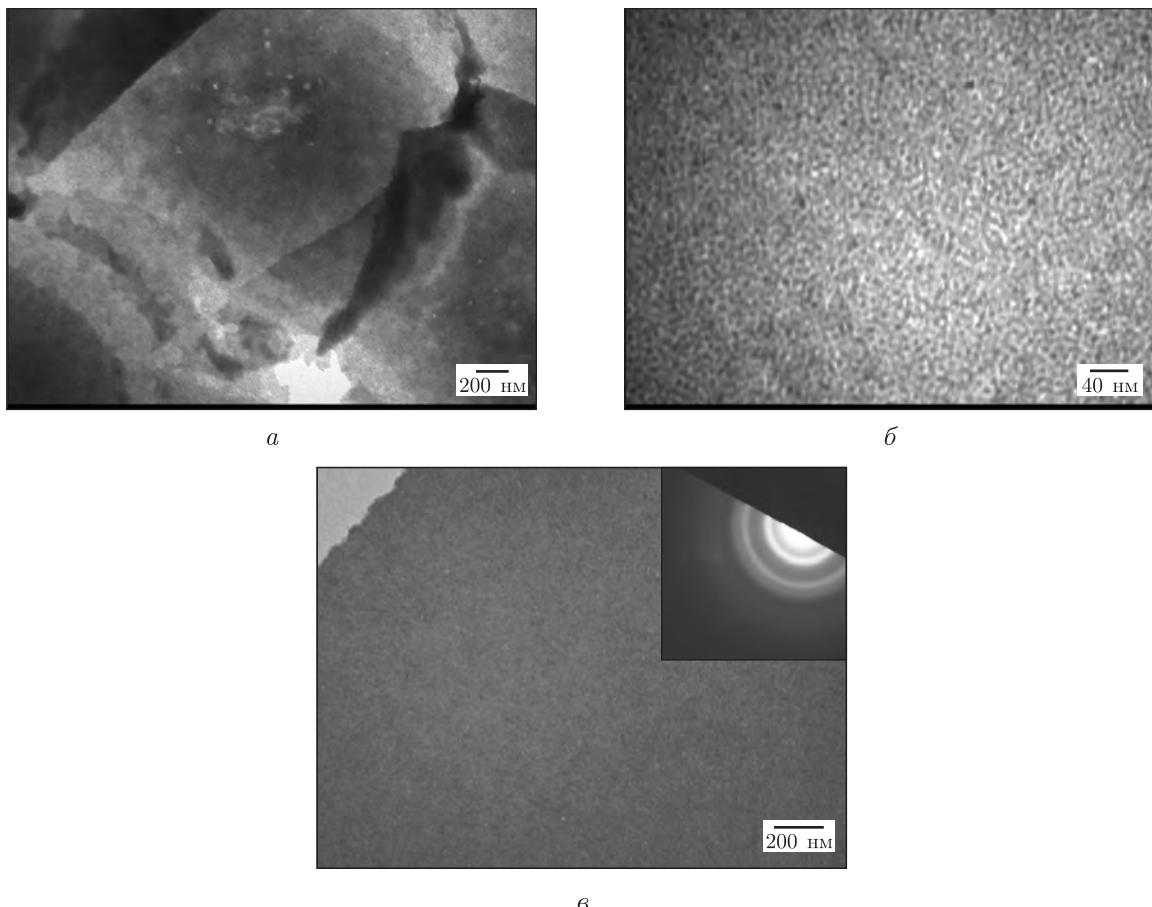


Рис. 1. ПЭМ изображение сколлапсированной (*а*), бислойной (*б*) пленки QD на углеродной подложке. ПЭМ изображение с микродифракцией для эмиссионного слоя QD на поверхности пленки PFO при концентрации QD в коллоидном растворе 4 мг/мл (*в*)

слоя PFO методом ЛШ. Проведена серия экспериментов по переносу многослойных пленок QD с водной поверхности на поверхность пленки PFO. Результаты, полученные методом ПЭМ, показали, что полученный слой квантовых точек является сплошным и полностью покрывает всю поверхность пленки PFO (рис. 1, *в*).

Состав, энергетическая диаграмма и спектр эмиссии электролюминесцентной (ЭЛ) структуры ITO/PEDOT:PSS/PFO/QD/Bu-PBD/ Al со слоем QD на интерфейсе дырочно-и электронно-транспортного слоев (структура с планарным гетеропереходом) представлены на рис. 2. Из диаграммы видно, что дырочно-транспортный (PEDOT:PSS) и электронно-транспортный (Bu-PBD) слои уменьшают соответствующие потенциальные барьеры на границе ITO/PFO и QD/Al и, таким образом, увеличивают вероятность инжекции электронов из катода, а дырок — из ITO в эмиссионный слой. Интенсивная ЭЛ наблюдалась при  $\lambda = 575$  нм, что отвечает эмиссии QD (рис. 2, кривая 1). Кроме того, имеет место слабая эмиссионная полоса с максимумом вблизи  $\lambda = 420$ –440 нм, обусловленным экситонной люминесценцией PFO. Для сравнения представлен спектр ЭЛ для структуры ITO/PEDOT:PSS/PFO + QD/Bu-PBD/Al с объемным гетеропереходом (QD локализуются в объеме слоя PFO) при условии неполного переноса энергии от матрицы к QD и, как

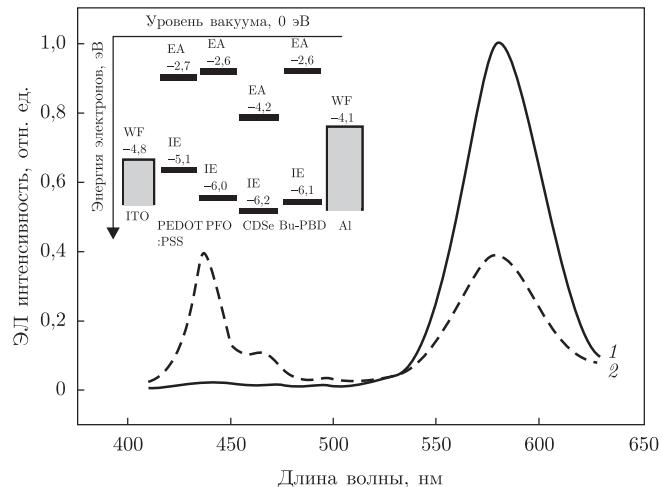


Рис. 2. Спектри електролюмінесценції та енергетична діаграма структур (вставка): 1 — ITO/PEDOT:PSS/PFO/QD/Bu-PBD/Al; 2 — ITO/PEDOT:PSS/PFO + QD/Bu-PBD/Al

следствие, с одновременной эмиссией полимера ( $\lambda = 440$  нм) и QD ( $\lambda = 575$  нм) (рис. 2, кривая 2). Изменение цветовых координат в структурах с объемным гетеропереходом осуществляется вариацией концентрации нанокристаллов в полимерной матрице.

Известно [2], что для электролюминесцентных структур с эмиссионным слоем из нанокристаллов эффективность ЭЛ зависит от транспортных свойств электронов и дырок в соответствующих органических полупроводниках, эффективности образования экситонов, экситонной диффузии вдоль интерфейса органических полупроводников, эффективности инжекции экситонов в QD и эффективности фотолюминесценции нанокристаллов. При этом интенсивность ЭЛ является нелинейной функцией концентрации нанокристаллов, локализованных на интерфейсе органических полупроводников [2]:

$$I = C_{QD} \left[ \frac{Z(C_{QD})}{1 + Z(C_{QD})\tau} \right] h\nu,$$

где  $\tau$  — время жизни экситонов в QD;  $Z(C_{QD})$  — скорость инжеции экситонов из интерфейса органических полупроводников к QD, которая определяется эффективностью ферстеровского переноса экситонов из органического полупроводника к QD, кинетикой экситонов на интерфейсе органических полупроводников и зависит от концентрации QD в монослое. При высокой концентрации нанокристаллов с учетом того, что количество центров люминесценции увеличивается, количество образованных экситонов к QD уменьшается, что связано, главным образом, с уменьшением площади поверхности, не занятой нанокристаллами. Таким образом, существует оптимальная концентрация QD на интерфейсе дырочно-транспортного и электронно-транспортного слоев.

Определено, что эффективность и интенсивность ЭЛ достигает максимального значения при концентрации QD в коллоидном растворе 4 мг/мл, что отвечает образованию не монослойной, а бислойной структуры эмиссионного слоя. С уменьшением концентрации QD относительно оптимальной и образованием монослойной пленки нанокристаллов на интерфейсе органических слоев эффективность ЭЛ уменьшалась. Можно предположить, что основной причиной являются дефекты упаковки QD и существование достаточно большой концентрации пор в структуре слоя QD, перенесенного на пленку PFO. С увеличением кон-

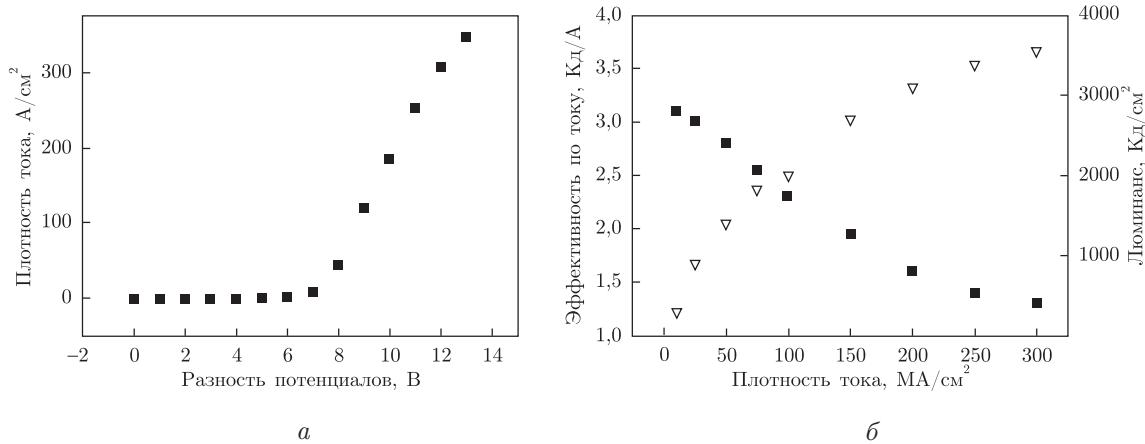


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика (а), зависимость яркости ( $\Delta$ ) и эффективности (■) ЭЛ от плотности тока (б) для структуры ITO/PEDOT:PSS/PFO/QD/Bu-PBD/Al

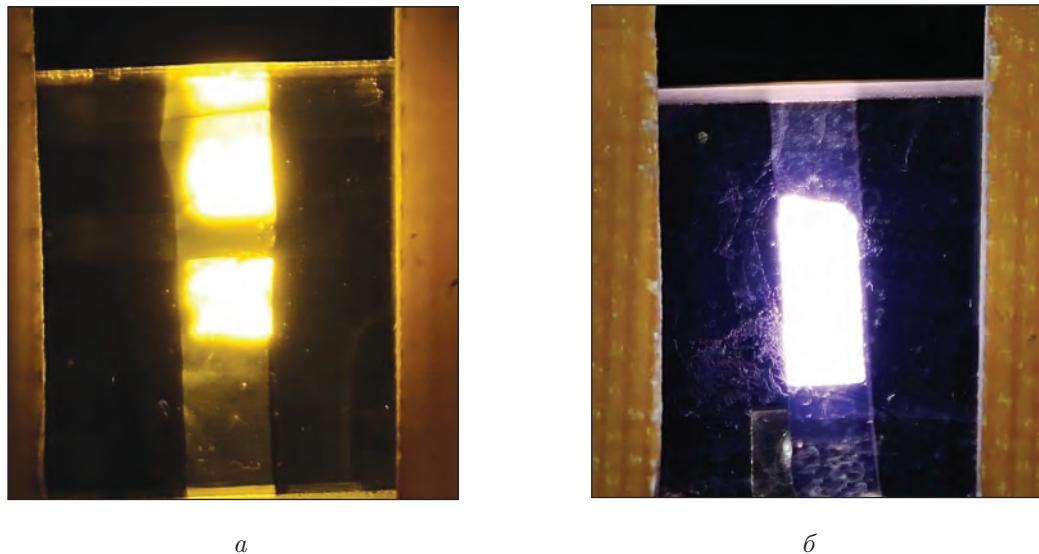


Рис. 4. Фотографии наногибридных электролюминесцентных ячеек двух типов: а — ITO/PEDOT:PSS/PFO/QD/Bu-PBD/Al; б — ITO/PEDOT:PSS/PFO+QD/Bu-PBD/Al, сформированных на основе квантовых точек CdZnSeS ( $\lambda_{\text{макс}} = 575$  нм) и поли(диоктилфлуорена) ( $\lambda_{\text{макс}} = 440$  нм)

центрации QD в исходном коллоидном растворе количество пор слоя QD на пленке PFO уменьшалось, вероятно, за счет образования второго слоя нанокристаллов.

Увеличение концентрации QD в исходном коллоидном растворе приводило к увеличению толщины слоя QD и, как следствие, вызывало дисбаланс концентраций носителей и уменьшение эффективности электролюминесценции QD-LED устройства.

На рис. 3 представлены основные электролюминесцентные характеристики для оптимизированной по составу структуры с планарным гетеропереходом ITO/PEDOT:PSS/PFO/QD/Bu-PBD/Al: люминанс  $2,2 \cdot 10^3$  Кд/м<sup>2</sup>, эффективность по току 1,3 Кд/А при напряжении на электродах 10 В, суммарная площадь 2-х ячеек (пикселей) 0,12 см<sup>2</sup>, цветовые координаты  $X = 0,44$ ,  $Y = 0,52$  (рис. 4, а). Для сравнения на рис. 4, б представлено изображение электролюминесцентной ячейки с объемным гетеропереходом (люминанс  $1,5 \cdot 10^3$  Кд/м<sup>2</sup>, эффективность 0,8 Кд/А при напряжении 11 В, размер ячейки 0,1 см<sup>2</sup>, цветовые координаты  $X = 0,26$ ,  $Y = 0,30$ ).

Таким образом, морфология и структура эмиссионного слоя из нанокристаллов, размещенного на интерфейсе электронно- и дыроочно-транспортных слоев, являются одними из наиболее важных факторов, определяющих эффективность ЭЛ. Она может быть оптимизирована как за счет подбора оптимальной концентрации QD в исходном коллоидном растворе, так и выбора соответствующего метода формирования плотноупакованного слоя QD. Кроме того, как показывают предварительные эксперименты, увеличение эффективности электролюминесценции в структурах с квантовыми точками может быть достигнуто также путем вариации состава органической оболочки QD, что влияет как на морфологию эмиссионного слоя, так и на эффективность инъекции и транспорт носителей заряда по такому слою.

*Авторы благодарны НАН Украины за финансовую поддержку (проекты № 0111U000744 и № 0112U004502).*

1. Haverinen H. Inkjet-printed quantum dot hybrid light emitting devices – towards display applications. – Oulu: Univ. of Oulu, 2010. – 351 c.
2. Kohary K., Burlakov V., Pettifor D. Modeling organic light-emitting diodes incorporating nanocrystal quantum dots // J. of Appl. Phys. – 2006. – **100**. – P. 114315.
3. Тугай О., Савин Ю., Крыжановская А., Вовк О. Оптические свойства тонких наногибридных пленок на основе поливинилкарбазола (ПВК) и квантовых точек типа ядро–оболочка CdSe/ZnS // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – **12**. – С. 1–5.
4. Coe-Sullivan S., Woo W.K., Steckel J.S. et al. Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices // Organic Electronics – 2003. – **4**. – P. 123–130.
5. Chaudhary S., Ozkan M., Chan W. Trilayer hybrid polymer-quantum dot light-emitting diodes // Appl. Phys. Lett. – 2004. – **84**, No 15. – P. 2925–2927.
6. Matvienko O., Savin Yu., Kryzhanovska A. et al. Morphology and luminescence properties of nanocomposites films on the base of poly(n-vinylcarbazole) and semiconductor nanocrystals CdSe/ZnS // Functional Materials. – 2011. – **18**, No 4. – P. 452–456.
7. Матвиенко О., Савин Ю., Крыжановская А. Самоорганизация наносистемы на основе поливинилкарбазола (ПВК) и полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS в бислойную структуру в процессе фазового разделения при spin-coating // Металлофиз. новейшие технол. – 2011. – **33** (спецвыпуск). – С. 65–74.
8. Milling A., Vincent B., Emmett S., Jones A. Depletion flocculation in dispersions of sterically-stabilised silica particles. The effect of grafted chain coverage // Colloid and Surfaces. – 1991. – **57**. – P. 185–195.
9. Talapin D. V., Lee J.-S., Kovalenko M. V., Shevchenko E. V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications // Chem. Rev. – 2010. – **110**, No 1. – P. 389–458.
10. Chaudhuri R. G., Paria P. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications // Ibid. – 2012. – **112**, No 4. – P. 2373–2433.

11. *Bae W. K., Char K., Hur H., Lee S.* Single-step synthesis of quantum dots with chemical composition gradients // *Chem. Mater.* – **20**. – P. 531–539.
12. *Kopping J. T., Patten T. E.* Identification of Acidic phosphorus-containing ligands involved in the surface chemistry of CdSe Nanoparticles prepared in Tri-N-octylphosphine oxide solvents // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – **130**. – P. 5689–5698.
13. *Oswald B., Patsenker L., Duschl J. et al.* Synthesis, spectral properties, and detection limits of reactive squaraine dyes, a new class of diode laser compatible fluorescent protein labels // *Bioconjugate Chem.* – 1999. – **10**. – P. 925–931.
14. *Ji X., Wang C., Xu J. et al.* Surface chemistry studies of CdSe(ZnS) quantum dots at the air-water interface // *Langmuir*. – 2005. – **21**. – P. 5377–5382.
15. *Фізика тонких пленок.* Современное состояние исследований и технические применения. Т. 4 / Под ред. Г. Хасса и Р.Э. Туна. – Москва: Мир, 1970. – 440 с.

HTK “Інститут монокристаллов”  
НАН України, Харків

Поступило в редакцію 20.06.2012

Академік НАН України **В. П. Семіноженко, О. О. Матвієнко,**  
**О. С. Крижановська, Ю. М. Саввін, Н. В. Погорелова, В. В. Ващенко,**  
член-кореспондент НАН України **О. В. Толмачов**

## **Наногібридні електролюмінісцентні гетероструктури на основі полі(діоктилфлуорену) і градієнтних квантових точок CdZnSeS**

Визначено умови створення наногібридної плінальної гетероструктури з шаром полімерного напівпровідника і надтонким шаром квантових точок з функцією ефективного електролюмінісцентного випромінювача в OLED-структуратах. Виявлено особливості формування одно-рідної щільнопакованої бішарової плівки з квантових точок CdSe/ZnS на поверхні водної субфази методом Ленгмюра–Шеффера та її перенесення на тонкий шар з полі(діоктилфлуорену). Проведено дослідження і виявлено вплив концентрації QD в колоїдному розчині на морфологію консолідованиого шару з квантових точок, розміщеного на інтерфейсі електронно- і дірково-транспортних шарів, та ефективність емісії електролюмінісцентного пристроя.

Academician of the NAS of Ukraine **V. P. Semynozhenko, O. O. Matvienko,**  
**O. S. Kryzhanovska, Yu. N. Savin, N. V. Pogorelova, V. V. Vashchenko,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. V. Tolmachev**

## **Nanohybrid electroluminescent heterostructures on the basis of poly(dioctylfluorene) and gradient quantum dots CdZnSeS**

The formation conditions of nanohybrid planar heterostructures with polymer semiconductor layer and thin quantum dot (QD) layer as an effective electroluminescent emitter for OLED-structures are studied. The features of formation of a uniform close-packed QD bilayer film on the water subphase by the Langmuir–Schaefer method and its transfer to the surface of a hole-conducting layer of poly(dioctylfluorene) are investigated. Influence of the QD concentration in the colloidal solution on the morphology of the consolidated QD layer placed on the interface between electron- and hole-conducting films and on the emission efficiency of the electroluminescent device are investigated and discussed.



УДК 536.24+551.465.7(292.3)+551.326.7

Академик НАН України **В. Н. Еремеев, А. Е. Букатов,**  
**А. А. Букатов, М. В. Бабий**

## Межгодовая изменчивость теплообмена океана и атмосферы в Антарктике

На основе массивов среднемесечных значений сплоченності морского льда, температуры водной поверхности и солености морской воды, а также температуры воздуха, меридиональной и зональных компонент вектора скорости приземного ветра выполнено исследование межгодовой изменчивости теплообмена океана и атмосферы в Антарктике за период 1972–2010 гг. Получены оценки потока тепла для области Южного океана, северная граница которой проходит вдоль 52° ю. ш., и района развития полынья Уэдделла. Проведен корреляционный анализ согласованности их изменчивости с индексами Антарктическое и Южное колебания.

В последнее десятилетие прошлого века и в настоящее время наблюдаются глобальные изменения климатической системы, проявляющиеся в неустойчивости ее термодинамического режима. Одной из важных характеристик, определяющих этот режим, является теплообмен океана и атмосферы. Значительная роль в формировании глобального климата принадлежит южной полярной области, представляющей собой важную компоненту климатической системы.

Процессы теплового взаимодействия океана и атмосферы чувствительны к площади разводий в ледяном покрове. Образование зон разреженных льдов и открытой воды приводит к изменению свойств морской поверхности и нижнего слоя атмосферы, созданию условий, влияющих на режим атмосферной циркуляции и динамики деятельного слоя океана. Формирование ледяного покрова в Южном океане имеет ярко выраженный сезонный ход. Межгодовая изменчивость также может быть значительной, о чем свидетельствует наличие в отдельные годы обширных участков малой концентрации льда и открытой воды. Примером этому является полынья Уэдделла, наблюдавшаяся для южного полушария в течение зимних месяцев в 1974–1976 гг. Она поддерживается теплом, поступающим из океана. Во время наибольшего развития ее площадь соизмерима с площадью Черного моря [1].

Оценка характеристик энергообмена атмосферы и океана в ледовых условиях осенне-зимнего периода дана в публикации [2]. Анализ внутригодовой изменчивости регионального распределения теплообмена между океаном и атмосферой в антарктической области

© В. Н. Еремеев, А. Е. Букатов, А. А. Букатов, М. В. Бабий, 2013

южнее  $52^{\circ}$  ю. ш. и зависимость потока тепла от характеристик снежно-ледового покрова выполнен и описан в публикации [3].

Нами проведено исследование межгодовой изменчивости потока тепла в Антарктической области южнее  $52^{\circ}$  ю. ш. и в районе развития полыньи Уэдделла.

**1.** Исследование межгодовой изменчивости теплообмена океана и атмосферы выполнено на основе среднемесячных значений сплоченности морского льда и температуры водной поверхности [4] в одноградусной сетке, а также среднемесячных значений солености морской воды, температуры воздуха, зональной и меридиональной компонент скорости ветра [5], приведенных к одноградусной сетке с помощью сплайн-интерполяции. Поток тепла ( $Q$ ) через сплошной снежно-ледовый покров вычислялся, как и в работе [3], в предположении линейности профиля температуры между его верхней и нижней границами по формуле [6, 7]:

$$Q_1 = -\lambda_2 \frac{T_0 - T_2}{h_2 + \frac{\lambda_2 h_1}{\lambda_1}},$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — коэффициенты теплопроводности снега и льда;  $h_1$  и  $h_2$  — толщина слоя снега и льда;  $T_0$ ,  $^{\circ}\text{C}$  — температура воздуха на уровне подстилающей поверхности;  $T_2$ ,  $^{\circ}\text{C}$  — температура на границе лед—вода, равная температуре замерзания воды при заданной солености  $S$  (%) и определяемая в соответствии с эмпирическим соотношением  $T_2 = -0,053S$  [8]. Коэффициенты теплопроводности  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  ккал/(ч · м · град) находились по эмпирическим формулам:

$$\lambda_1 = 0,36(0,05 + 1,9\rho_1 + 6\rho_1^4), \quad \lambda_2 = 1,926(1 - 0,0048T_i).$$

При этом в формуле Янсона для  $\lambda_1$  [9] размерность плотности  $\rho_1$  задается в г/см<sup>3</sup>, а выражение для  $\lambda_2$  [10] определяет линейную зависимость теплопроводности льда от его температуры  $T_i$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), равной  $T_0$ . Поток тепла через открытую водную поверхность вычислялся по формуле Самойленко:

$$Q_2 = 13V \frac{T - T_0}{6},$$

выражающей пропорциональность количества тепла  $Q_2$  (ккал/(ч · м<sup>2</sup>)), поступающего от воды в воздух и в обратном направлении, разности температур между водой ( $T$ ) и воздухом ( $T_0$ ), а также скорости ветра  $V$ (м/с) [11]. Поток тепла через поверхность одноградусной ячейки расчетной сетки, частично занятой снежно-ледовым покровом, вычислялся по формуле:

$$Q = \delta Q_1 + (1 - \delta)Q_2,$$

где  $\delta$  — балл сплоченности льда в ячейке. Положительным считается поток тепла, направленный от океана к атмосфере. Вычисления проводились для области Южного океана, северная граница которой проходит вдоль  $52^{\circ}$  ю. ш., по среднемесячным значениям необходимых данных из [4, 5]. Существенным фактором, влияющим на формирование теплообмена океана и атмосферы в Южном океане, является не только динамика общей площади морского льда, но и толщина снежно-ледового слоя, покрывающего океан. Из-за отсутствия полной базы обеспеченных данных по распределению толщины льда и снежного покрова

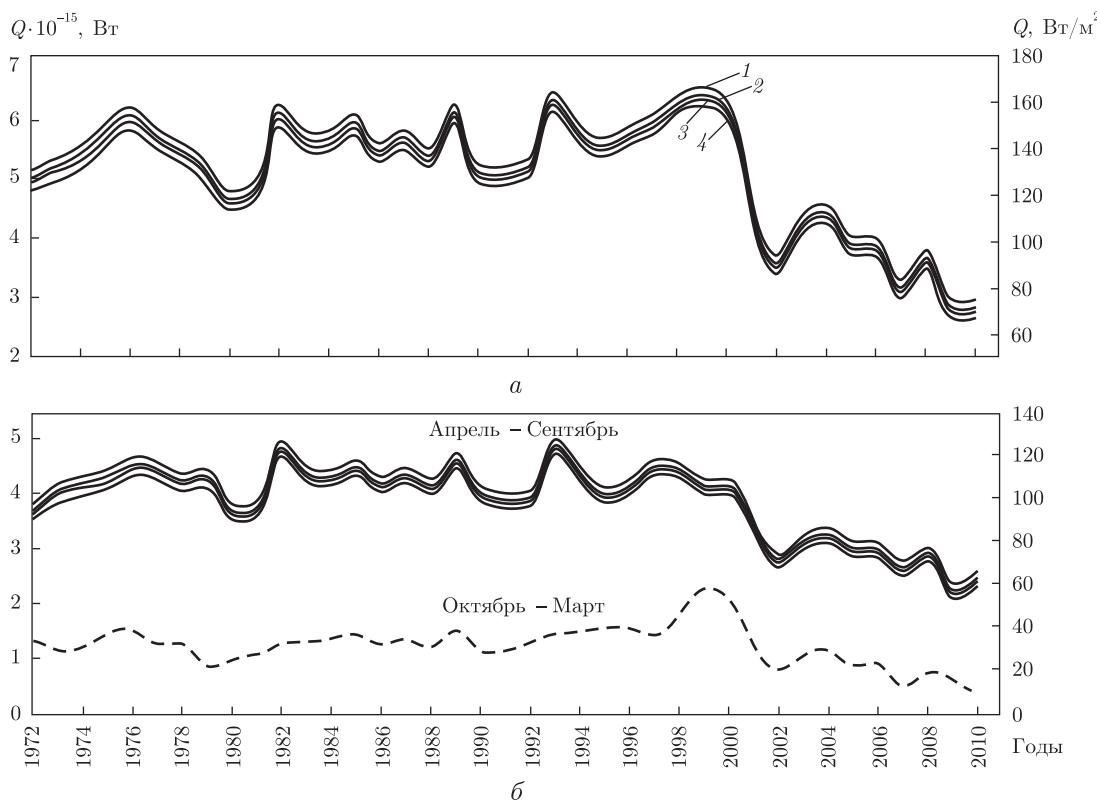


Рис. 1. Межгодовая изменчивость суммарного потока тепла в Антарктической области океана южнее  $52^{\circ}$  ю. ш.

в Антарктике расчеты проводились при заданных постоянных по всей акватории значениях  $h_1$  и  $h_2$ , равных 0,25, 0,5 м и 1, 1,5, 2 м при  $\rho_1 = 0,35 \text{ г}/\text{см}^3$ .

**2.** Межгодовое распределение потока тепла за период с 1972 по 2010 гг. иллюстрирует рис. 1, а. Приведенные графики представляют общий поток тепла (левая шкала) через всю площадь поверхности океана, расположенную южнее  $52^{\circ}$  ю. ш. Он получен путем суммирования потоков через каждую из ячеек одноградусной сетки расчетной области с учетом широтного изменения их площадей. Правая шкала характеризует средний годовой поток тепла через единицу площади ( $\text{Вт}/\text{м}^2$ ) расчетной области. Кривые 1 и 2 получены при толщине льда 1 и 1,5 м, покрытого слоем снега толщиной 0,25 м. Кривые 3 и 4 отвечают толщине льда 2 и 1 м при толщине слоя снега соответственно 0,25 и 0,5 м.

Графики показывают, что увеличение толщины льда и слоя снега приводит к уменьшению величины  $Q$ . При этом влияние слоя снега на теплообмен более существенно, чем ледяного покрова аналогичной толщины. В частности, увеличение толщины слоя снега от 0,25 до 0,5 м, лежащего на ледяном покрове толщиной 1 м (кривые 1, 4), привело к большему уменьшению величины  $Q$ , чем при увеличении толщины льда от 1,5 до 2 м при толщине слоя снега 0,25 м (кривые 2, 3). Поведение кривых 1–4 (см. а на рис. 1) свидетельствует и о существенной межгодовой изменчивости теплообмена океана и атмосферы, что может быть обусловлено изменчивостью как ледового режима (главным образом сплоченности), так и гидрометеорологических условий в регионе. После 1999 г. имеет место значительное уменьшение величины  $Q$ . При  $h_1 = 0,25 \text{ м}$  и  $h_2 = 1 \text{ м}$  суммарный поток тепла уменьшился

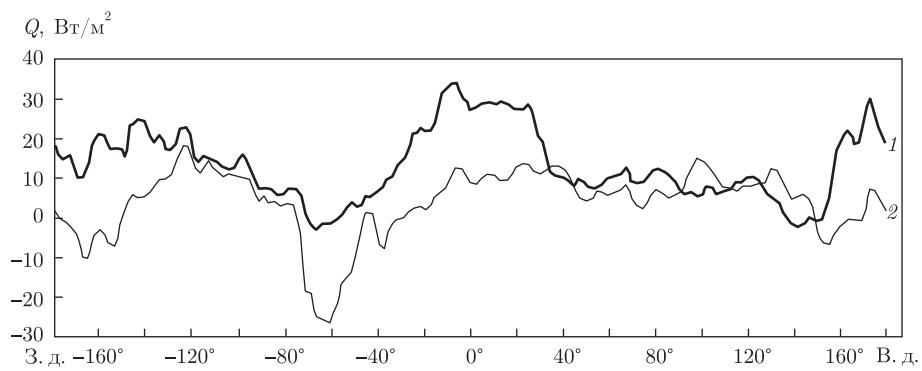


Рис. 2. Распределение потока тепла по долготе в одноградусной полосе вдоль  $60^{\circ}$  ю. ш. в сентябре (1) и феврале (2) 2005 г.

с  $6,6 \cdot 10^{15}$  Вт в 1999 г. до  $2,9 \cdot 10^{15}$  Вт в 2010 г., а аналогичный поток через единицу площади за этот же период уменьшился с 166 до 75  $\text{Вт}/\text{м}^2$ . Этот период отмечается увеличением площади антарктического морского льда [3] и положительным трендом суммарной ледовитости антарктических морей [12, 13]. Увеличение потока тепла в период до 1976 г. может быть и результатом проявления активной фазы развития полярного Уэдделла, наблюдавшейся в зимы 1974–1976 гг.

В климатическом внутригодовом цикле изменения площадей морских льдов разной балльности прослеживается отклонение от формально определяемых сезонов: декабрь, январь, февраль — летние месяцы, июнь, июль, август — зимние [3, 14]. Лучшая согласованность внутригодового цикла сплоченности проявляется с изменением условно выделенных природных сезонов в Антарктиде, определяющих продолжительность зимы 6 мес. (апрель — сентябрь), лета 2 мес. (декабрь, январь) и переходных сезонов — по два месяца: весны (октябрь, ноябрь) и осени (февраль, март). Основываясь на таком определении сезонов для каждого года из рассмотренного периода выполнены расчеты суммарного потока за шесть месяцев с апреля по сентябрь (зима) и с октября по март (весна, лето, осень). Результаты расчетов (см. б на рис. 1) представлены двумя наборами кривых, характеризующих распределение  $Q$  по времени ( $\tau$ ). В этих наборах линии по порядку сверху вниз отвечают тем же значениям характеристик снежно-ледового покрова, что и на а рис. 1. Видно, что в зимний сезон зависимость  $Q(\tau)$  в качественном отношении похожа на распределение суммарного годового потока. Однако его величина зимой существенно больше, чем в другие месяцы (октябрь — март), когда влияние толщины плавающего льда и слоя снега практически мало прослеживается. Максимальный интервал изменения величины потока тепла через единицу площади за все рассмотренные годы находится в пределах от 9 до 59  $\text{Вт}/\text{м}^2$  для месяцев октябрь — март, в то время как зимой поток изменяется в пределах от 60 до 126  $\text{Вт}/\text{м}^2$ . Кроме того, из представленных зависимостей следует, что суммарный поток тепла за год положительный. Хотя в отдельные месяцы в распределении потока по региону может иметь место изменение его направленности. Это иллюстрируют приведенные на рис. 2 распределения потока в одноградусной полосе вдоль  $60^{\circ}$  ю. ш. для сентября 2005 г. в ледовых условиях (кривая 1) и февраля 2005 г., когда лед здесь отсутствует (кривая 2). В зимний месяц практически всюду поток направлен в атмосферу. Исключение составляют район прол. Дрейка ( $68^{\circ}$  з. д.) и район моря Дьюарвилля ( $140^{\circ}$  в. д.), где поток направлен в океан, но его величина незначительна. В феврале (осень) при отсутствии льда вдоль

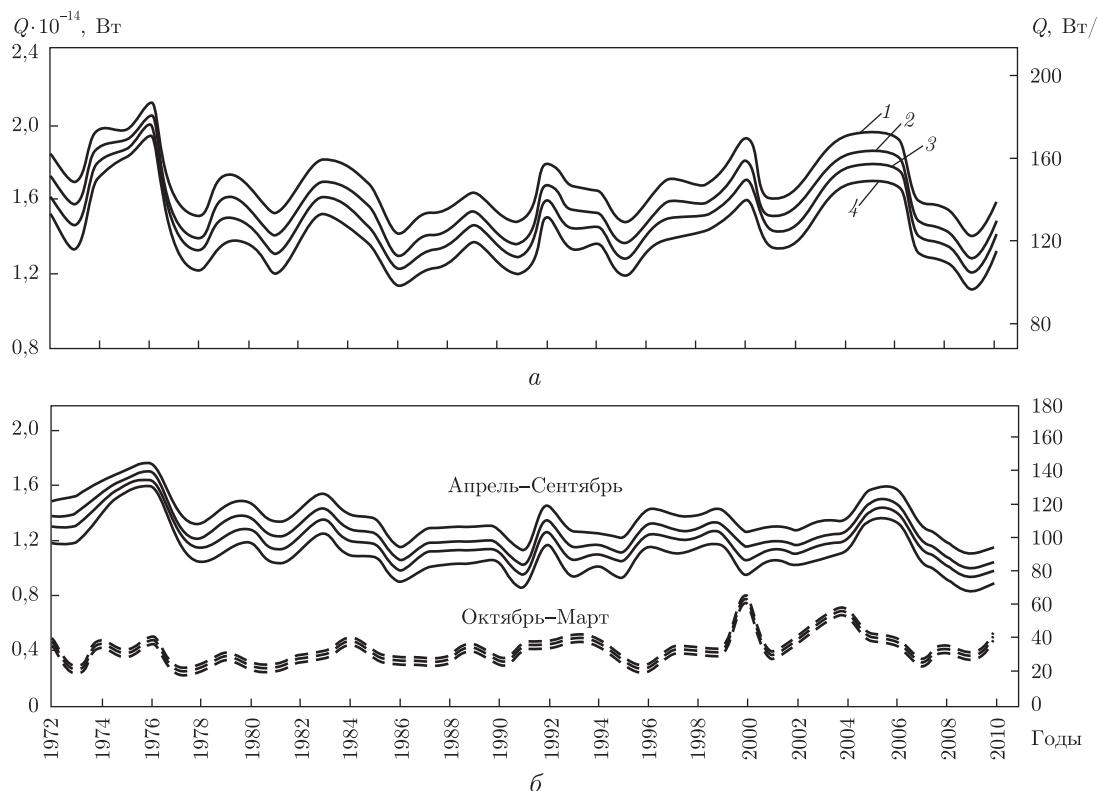


Рис. 3. Межгодовое распределение суммарного потока тепла в районе полыни Уэдделла

60° ю. ш. поток тепла в ряде районов направлен в океан. Около 154° в. д., 38° з. д., 61° з. д., 154° з. д., 166° з. д. его величина достигает соответственно значений, Вт/м<sup>2</sup>: 7, 8, 26, 7, 10.

На графиках распределения  $Q$  по годам (см. рис. 1) наблюдается несколько локальных экстремумов. Один из них (первый слева) по времени приходится, как отмечалось выше, на период существования полыни Уэдделла. В области ее нахождения к западу от поднятия Мод постоянно существуют особенности ледяного покрова, проявляющиеся иногда образованием зимой зон открытой воды [15]. С целью определения влияния этих особенностей на теплообмен океана и атмосферы и возможного проявления их вклада в формирование общего потока тепла в Антарктике проведены численные расчеты распределений  $Q$  для области, расположенной между 64° ю. ш. и 70° ю. ш. и ограниченной меридианами 10° в. д. с востока, а 25° з. д. с запада. В пределах этого сектора отмечалось небольшое западное смещение полыни от года к году [1]. Расчеты потока тепла проведены по той же схеме, что и для всего круга южнее 52° ю. ш.

Межгодовую изменчивость общего потока тепла через площадь выбранного сектора и потока через единицу его площади демонстрирует рис. 3. Обозначения здесь аналогичны обозначениям на рис. 1. Приведенные зависимости свидетельствуют о том, что поток тепла из океана в атмосферу, приходящийся на единицу площади в районе полыни, более значителен, чем в среднем по всему рассматриваемому району Южного океана. Причем теплоотдача в зимний период осуществляется интенсивнее, чем в октябре – марте. Максимальное значение  $Q$  приходится на 1976 г. При толщине льда 1 м и слоя снега 0,25 м его величина за весь год составила 185 Вт/м<sup>2</sup>. Зимой этого года она равна 144 Вт/м<sup>2</sup>, а в другие

месяцы —  $41 \text{ Вт}/\text{м}^2$ . При аналогичных условиях максимальная величина  $Q$  для всей антарктической зоны южнее  $52^\circ$  ю. ш. (см. рис. 1) равна  $166, 126, 60 \text{ Вт}/\text{м}^2$  соответственно за весь год, зимой и в октябре — марте. Как и следовало ожидать, в весенне-летне-осенний период влияние снежно-ледового покрова хотя и проявляется, но незначительно из-за его малой концентрации. В то же время в отдельные годы в межгодовом распределении значения  $Q$  для октября — марта имеют место локальные экстремумы. Один из них максимальный по величине (достигающий значения  $66 \text{ Вт}/\text{м}^2$ ) приходится на 2000 г. Этому экстремуму соответствует локальный максимум в распределении среднегодового значения  $Q$  (см. а на рис. 3), хотя в зимний период (см. б) этого года наблюдается локальный минимум. Похожие изменения потока тепла видны и на рис. 1 для 1999 г.

Минимальные по величине значения  $Q$  за год и в течение рассматриваемых временных интервалов внутри года для района полыньи при  $h_1 = 0,25 \text{ см}$ ,  $h_2 = 1 \text{ м}$  равны  $122, 91, 23 \text{ Вт}/\text{м}^2$ . Причем годовое (см. а на рис. 3) и зимнее (см. б) значения приходятся на 2009 г., а весенне-летне-осенне — на 1973 г. (см. б). Аналогичные значения для круга, ограниченного с севера широтой  $52^\circ$  ю. ш., равны  $75, 60, 9 \text{ Вт}/\text{м}^2$ . Из них зимнее значение имеет место в 2009 г., а другие — в 2010 г.

Следует отметить, что имеющая место согласованность существенного уменьшения величины  $Q$  в межгодовом распределении после 1999 г. (см. рис. 1) с увеличением суммарной сплоченности льда антарктических морей, для района полыньи (см. рис. 3) не проявляется.

Анализ межгодового распределения среднемесячных значений  $Q$  для района полыньи показал, что в четвертом квартале года наблюдается ежемесячное уменьшение величины  $Q$ , а с января по март его увеличение. Причем в отдельные годы в декабре величина потока тепла близка к нулю, а в январе поток, хотя и незначительный, направлен в океан. В третьем и втором кварталах года четкая тенденция изменений значений  $Q$  не просматривается. Возможно, в этом проявляется и влияние как процессов образования и разрушения льда, так и динамики его сплоченности. Характерно лишь увеличение потока в июле, августе, сентябре в годы развития полыньи Уэдделла по сравнению с потоком в другие годы рассматриваемого временного интервала.

На рис. 4 показана внутригодовая изменчивость среднемесячного потока тепла в 1974–1976 гг. (см. а) и в 1981, 2000, 2005 гг. (см. б), которым соответствуют штриховые, штрих-пунктирные и тонкие сплошные линии в порядке возрастания года. Сплошные толстые (основные) линии характеризуют среднемесячный климатический поток за период с 1972 по 2010 гг. Видно, что в годы активной фазы развития полыньи с апреля по октябрь имеют место значительные аномалии потока. Наибольшее значение  $Q$ , равное  $32 \text{ Вт}/\text{м}^2$ , достигается в июне 1976 г. В начале и в конце этого года поток тепла составляет около  $2 \text{ Вт}/\text{м}^2$ . В течение всего 1981 года (см. б на рис. 4), когда полынья не реализовалась, поток тепла мало отличается от среднемесячного климатического. На рис. 3 этому году отвечает локальный минимум среднегодового распределения потока тепла. В 2000 и 2005 гг. значительные отклонения от среднеклиматических величин приходятся на март и май соответственно. Значения  $Q$  в эти месяцы составляют примерно  $32 \text{ Вт}/\text{м}^2$ . В эти годы и на межгодовых распределениях потока тепла (см. а на рис. 4) проявляются локальные экстремумы.

В результате корреляционного анализа показано, что между аномалиями зимних среднемесячных климатических значений  $Q$  (АТП) через единицу площади для области океана южнее  $52^\circ$  ю. ш. и индексом Антарктическое колебание (ААК) имеет место статистическая связь на 95%-м доверительном интервале. Для мая, июня, августа и сентября коэффи-

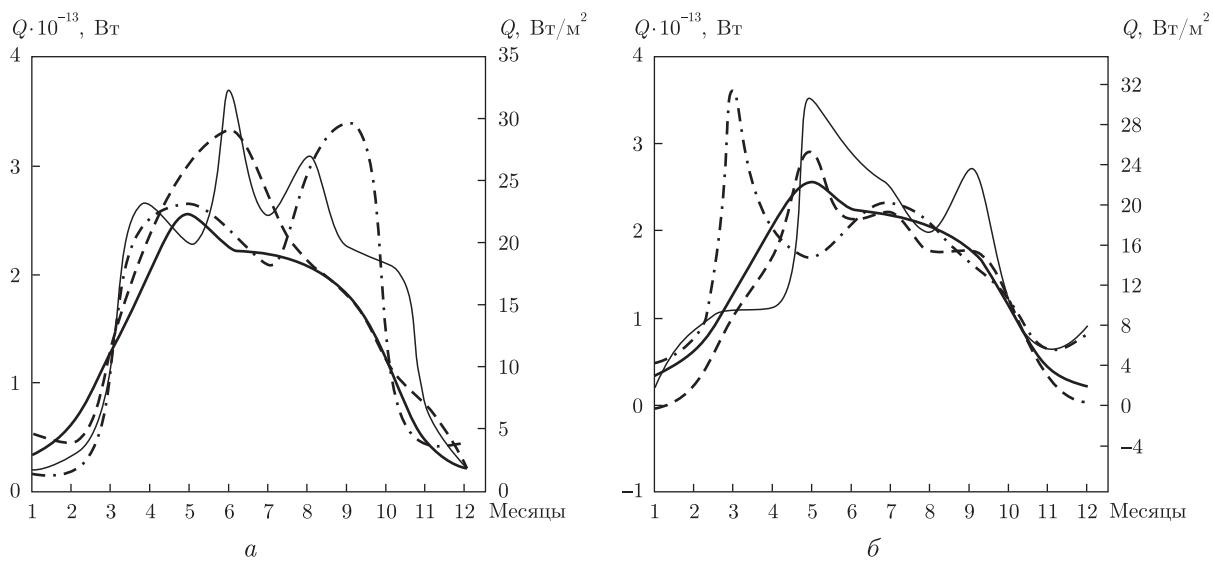


Рис. 4. Внутригодовое распределение среднемесячного потока тепла в 1974, 1975, 1976 гг. (а) и 1981, 2000, 2005 гг. (б)

циент корреляции равен 0,3, 0,36, 0,42 и 0,56 соответственно. В то же время коэффициент корреляции АТП для области океана южнее 52° ю. ш. с индексом Южное колебание (ЮК) только в сентябре имеет значимую величину, равную 0,29.

Для района полыньи Уэдделла статистически значимые связи АТП с индексами ААК и ЮК не прослеживаются. Хотя кросскорреляционные функции аномалий среднемесячных климатических значений  $Q$  через единицу площади для района полыньи Уэдделла и индексов ААК и ЮК показывают колебания с периодом 2–3 года.

Таким образом, выполнен анализ межгодовой изменчивости теплообмена с 1972 по 2010 гг. между океаном и атмосферой в антарктической области, северная граница которой проходит вдоль 52° ю. ш.

Дана оценка величины суммарного потока тепла как по всей площади поверхности рассматриваемого региона Южного океана, так и по площади поверхности района проявления полыньи Уэдделла. Показано, что увеличение толщины льда и слоя снега приводит к уменьшению величины  $Q$ . При этом влияние слоя снега на теплообмен более существенно, чем влияние ледяного покрова аналогичной толщины. Межгодовая изменчивость теплообмена океана и атмосферы обусловлена изменчивостью как ледового режима (главным образом сплошностью), так и гидрометеорологическими условиями в регионе. Существенное уменьшение величины  $Q$  в межгодовом распределении после 1999 г. согласуется с увеличением суммарной сплошности льда антарктических морей. В зимний сезон величина  $Q$  в атмосферу существенно большая, чем в другие месяцы года. В отдельные месяцы в распределении потока тепла по региону может иметь место изменение его направленности.

Поток тепла, приходящийся на единицу площади в районе полыньи Уэдделла, особенно в годы активной фазы ее развития (1974–1976 гг.), более значителен, чем в среднем по всему рассматриваемому району Южного океана. В эти годы с апреля по октябрь имеют место значительные положительные аномалии потока. В годы, когда полынья не реализуется, поток мало отличается от среднемесячного климатического.

Для аномалий среднемесячных климатических значений  $Q$  через единицу площади в зимние месяцы для области, расположенной южнее  $52^{\circ}$  ю. ш., получены значимые коэффициенты корреляции с индексом атмосферной циркуляции ААК.

Кросскорреляционные функции аномалий среднемесячных климатических значений потока тепла через единицу площади для района полыни Уэдделла и индексов ААК и ЮК показывают периодичность 2–3 года.

1. Багрянцев Н. В. Крупномасштабные черты формирования ледяного покрова в области круговорота Уэдделла: Сб. науч. тр. (межвуз.). – Ленинград: Ленингр. гидрометеорол. ин-т, 1990. – Вып. 109. – С. 63–76.
2. Богородский П. В., Иванов Б. В., Юновидов С. А. Измерение характеристик энергомассообмена океана и атмосферы в антарктических морях в осенне-зимний период 2001 г. // Состояние природной среды Антарктики. – Санкт-Петербург: Арктич. и Антаркт. науч.-исслед. ин-т, 2001. – С. 38–39.
3. Еремеев В. Н., Букатов А. Е., Букатов А. А., Бабий М. В. Влияние снежно-ледового покрова на теплообмен океана и атмосферы в Антарктике // Геоинформатика. – 2011. – № 1. – С. 57–61.
4. <http://badc.nerc.ac.uk/data/hadisst/>; <http://nomad1.ncep.noaa.gov>.
5. <http://www.esrl.noaa.gov>; <http://www.nodc.noaa.gov>.
6. Egorov K. L., Laikhtman D. L., Radkevich V. M. Ice cover as a link in the ocean-atmosphere system // Boundary layer meteorol. – 1974. – 6. – Р. 169–182.
7. Макштас А. П. Тепловой баланс арктических льдов в зимний период. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1984. – 68 с.
8. Пере А. Х., Уокер Дж. М. Система океан — атмосфера. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1979. – 196 с.
9. Хворова Л. А., Иванов О. А. Метеорологические основы математического моделирования гидротермического режима почвы // Изв. Алт. гос. ун-та. – 2007. – № 1. – С. 1–13.
10. Паундер Э. Физика льда. – Москва: Мир, 1967. – 190 с.
11. Шулейкин В. В. Физика моря. – Москва: Наука, 1968. – 1084 с.
12. Гудкович З. М., Каржин В. П., Ковалев Е. Г. и др. Изменения морского ледяного покрова и других составляющих климатической системы в Арктике и Антарктике в связи с эволюцией полярных вихрей // Пробл. Арктики и Антарктики. – 2008. – № 1(78). – С. 48–58.
13. Фролов И. Е., Гудкович З. М., Каржин В. П., Смоляницкий В. М. Изменения климата Арктики и Антарктики – результат действия естественных причин // Там же. – 2010. – № 2(85). – С. 52–61.
14. Еремеев В. Н., Артамонов Ю. В., Букатов А. А., Скрипалева Е. А. Пространственно-временная изменчивость сплошности морского льда Антарктики // Геоинформатика. – 2009. – № 2. – С. 48–55.
15. Багрянцев Н. В., Клепиков А. В. Международная зимняя экспедиция в район круговорота Уэдделла // Информ. бюл. Рос. антаркт. экспедиции. – Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат, 1989. – № 118. – С. 13–24.

Океанологический центр НАН Украины,  
Севастополь  
Морской гидрофизический институт  
НАН Украины, Севастополь

Поступило в редакцию 18.06.2012

Академік НАН України **В. М. Єремеєв, О. Є. Букатов, А. О. Букатов, М. В. Бабій**

### Міжрічна мінливість теплообміну океану та атмосфери в Антарктиці

На основі масивів середньомісячних значень зімкненості морського льоду, температури водної поверхні та солоності морської води, а також температури повітря, меридіональної і зональних компонент вектора швидкості приземного вітру виконано дослідження міжрічної мінливості теплообміну океану та атмосфери в Антарктиці за період 1972–2010 рр. Отримано оцінки потоку тепла для області Південного океану, північна межа якої проходить уздовж  $52^{\circ}$  пд. ш., і району розвитку ополонки Уедделла. Проведено кореляційний аналіз узгодженості їх мінливості з індексами Антарктичне та Південне коливання.

Academician of the NAS of Ukraine **V. N. Eremeyev, A. E. Bukatov,  
A. A. Bukatov, M. V. Babiy**

## **Interannual variability of heat exchange between the ocean and the atmosphere in Antarctic**

*Interannual variability of heat exchange between the ocean and the atmosphere in Antarctic during 1972–2010 is studied. Investigation is executed on the basis of the monthly average values data set of sea ice closeness, surface water temperature, salinity, air temperature, and meridional and zonal components of the ground wind velocity vector. Heat stream estimates for the Southern ocean region, whose northern boundary passes along 52° S, and the Weddell Polynya region are obtained. Correlation analysis of the consistency of their variability with the indices of the Southern and Antarctic oscillations is performed.*

УДК 551.465(262.5)

Член-корреспондент НАН Украины А. Б. Полонский, И. Г. Шокурова

## Долговременная изменчивость температуры и солености в Черном море и ее причины

*На основании обработки архивных гидрологических данных изучены долговременные изменения температуры и солености в Черном море с середины прошлого столетия и по настоящее время. Показано, что в деятельном слое моря (от поверхности до нижней границы холодного промежуточного слоя) изменчивость температуры характеризуется низкочастотными колебаниями с периодом ~60 лет. Во временном ходе солености верхнего слоя на фоне отрицательного тренда выделяются колебания с периодом ~20–30 лет. На глубинах >50–100 м и температура, и соленость характеризуются положительным трендом. Анализируются вероятные причины обнаруженных закономерностей в изменчивости температуры и солености Черного моря.*

Выявление и анализ причин многолетней изменчивости характеристик морской среды в связи с крупномасштабными процессами в системе океан — атмосфера является одной из наиболее актуальных проблем, связанных с глобальными и региональными изменениями климата [1]. Черное море имеет небольшие размеры и ограниченный водообмен с Мировым океаном. Положительный пресный баланс (превышение стока рек и осадков над испарением) и приток высокосоленных мраморноморских вод через прол. Босфор обуславливают резкую стратификацию вод Черного моря и ослабленное вертикальное перемешивание в слое основного пикноклина. Поэтому изменения внешних климатических факторов (потоков тепла и импульса на поверхности моря, стоков рек, осадков и испарения) приводят к значимому отклику морской среды, более выраженному (особенно в верхнем слое моря), чем в большинстве других районов Мирового океана [2].

Вопросам выявления и анализа причин долговременных изменений термохалинных полей Черного моря посвящено достаточно большое число работ [2–8]. Однако продолжающееся накопление гидрологических данных позволяет регулярно пересматривать представления о характере долговременной изменчивости температуры и солености вод. Так, например, если в конце прошлого и начале настоящего столетия многие работы были посвящены анализу причин выхолаживания верхнего слоя моря, наблюдавшегося с конца 1960 до 1990-х гг. [4, 5], то работы, выполненные на основе данных последних десятилетий, уже показывают наличие положительной тенденции в изменчивости температуры поверхностных вод [7]. Таким образом, увеличение продолжительности рядов измерений позволяет не только существенно уточнить оценки долговременных изменений гидрологических полей в Черном море, но и получить принципиально новые результаты.

Целью настоящей работы является получение новых представлений о долговременной изменчивости температуры и солености вод в слое 0–300 м в период с середины прошлого столетия по настоящее время с использованием наиболее полной региональной базы гидрологических данных и анализ возможных причин обнаруженных изменений.

В работе использовались судовые данные о температуре и солености (с 1951 г. по настоящее время) и измерения температуры дрифтерами (за 2000–2007 гг.) из Банка данных

---

© А. Б. Полонский, И. Г. Шокурова, 2013

Морского гидрофизического института НАН Украины [9, 10]; данные измерений температуры и солености глубоководными буями-профилемерами ARGO (за 2005–2008 гг.) [11], среднемесячные спутниковые данные по температуре поверхности моря (ТПМ) с разрешением  $4 \times 4$  км, рассчитанные по ночных измерениям за 1985–2007 гг. [12].

Исходные данные по температуре и солености, прошедшие предварительный контроль качества, группировались за десятилетние периоды времени с пятилетним сдвигом: 1951–1960 и 1956–1965 годы и так далее. Для построения полей температуры и солености использовался метод оптимальной интерполяции Гандина [13]. В слое 0–50 м вычисления выполнялись для каждого горизонта с интервалом 10 м, далее на горизонтах, м: 75, 100, 120, 150, 200 и 300. Поскольку амплитуда сезонного хода в верхнем слое достаточно велика, анализ долговременной изменчивости здесь выполнен отдельно для двух сезонов: зимнего (февраль – март) и летнего (июль – август). Для слоя 75–300 м расчеты проводились по данным, объединенным за все сезоны. Количественные оценки характеристик временного хода температуры и солености междесятилетнего масштаба выполнялись на основе анализа изменчивости осредненных по акватории моря значений термохалинных характеристик для каждого горизонта в отдельности.

Междесятилетняя изменчивость ТПМ имеет вид низкочастотных колебаний с периодом, близким к рассматриваемому временному интервалу (около 60 лет). Такой же квазипериодический характер носит и изменчивость температуры воздуха на береговых станциях в Севастополе и Ялте (рис. 1, *a*–*г*). Учитывая, что низкочастотная изменчивость ТПМ и температуры воздуха в Черном море хорошо согласуются между собой, можно обоснованно заключить, что существование выделенной периодичности подтверждается более продолжительными (вековыми) данными стандартных наблюдений на метеостанциях [14].

Для зимы и лета междесятилетние колебания ТПМ различаются по амплитудно-фазовым характеристикам (см. *в*, *г* на рис. 1). В летний сезон размах колебаний вдвое выше, чем в зимний. Если зимой он составляет  $\sim 1$  °С, то летом достигает 2 °С. Линейные тренды ТПМ незначимы.

В верхнем слое моря квазипериодический характер изменчивости отмечается и для солености (см. *д*, *е* на рис. 1). Однако период колебаний у солености меньше, чем у температуры, и составляет  $\sim 20$ –30 лет и для зимы, и для лета. На фоне квазипериодических изменений выделяется отрицательный линейный тренд, особенно хорошо выраженный летом (см. *е* на рис. 1; табл. 1). С увеличением глубины характер десятилетней изменчивости температуры и солености изменяется. В пикноклине между горизонтами 50 и 75 м происходит смена

*Таблица 1.* Характеристики линейных трендов осредненной по акватории моря температуры и солености в слое 20–300 м в период 1951–2008 гг.

Горизонт, м	Температура		Соленость	
	среднее значение, °С	коэффициенты линейных трендов, °С/10 лет	среднее значение, ‰	коэффициенты линейных трендов, ‰/10 лет
20 (зима)	7,180	–0,060	18,230	–0,032
20 (лето)	14,356	<b>–0,400</b>	18,124	<b>–0,060</b>
75	7,678	–0,030	19,329	<b>0,043</b>
100	8,055	0,018	20,008	<b>0,061</b>
200	8,659	<b>0,017</b>	21,322	<b>0,050</b>
300	8,806	<b>0,007</b>	21,711	<b>0,025</b>

Примечание. Статистически значимые (на 95% уровне) коэффициенты линейных трендов отмечены полужирным шрифтом.

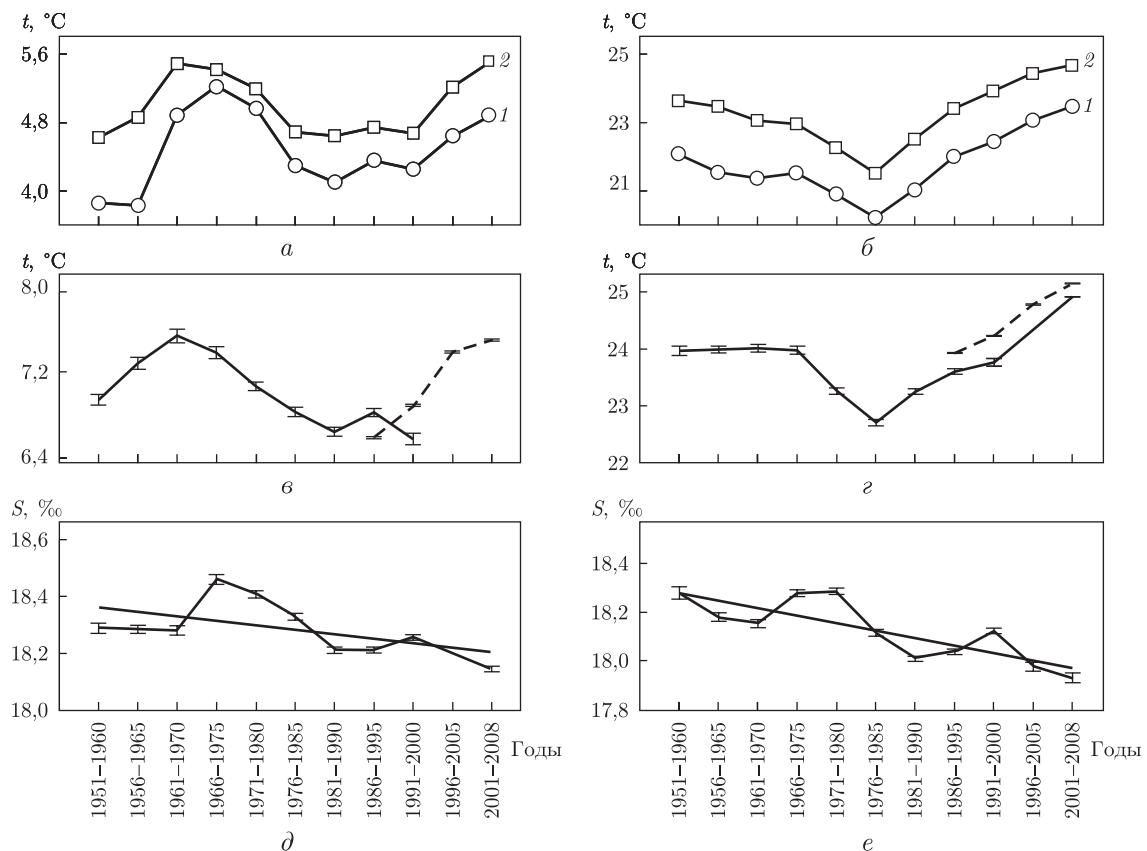


Рис. 1. Междесятилетняя изменчивость температуры воздуха в Севастополе (1) и Ялте (2) (а, б), средней по акватории моря ТПМ по данным контактных (сплошная кривая) и спутниковых (штриховая кривая) измерений (б, г), средних значений солености на горизонте 20 м (д, е) в феврале — марте (а, б, д) и июле — августе (б, г, е)

знака тренда в изменчивости солености (с отрицательного на положительный). Значимые (на 95% уровне) положительные тренды солености получены в слое 75–300 м (см. табл. 1). Следует отметить, что этот тренд, главным образом, вызван резким увеличением солености с начала 1960-х до середины 1970-х гг. (рис. 2).

По сравнению с соленостью отклик на долгопериодные изменения внешних факторов, действующих на поверхности, в междесятилетней изменчивости температуры прослеживается до более глубоких горизонтов (см. рис. 2). Положение максимумов и минимумов в междесятилетней изменчивости температуры на горизонте 100 м отражает изменения положения нижней границы холодного промежуточного слоя (ХПС) Черного моря. Температура менее 8 °C, отмечаемая здесь в 1980-е и начале 1990-х годов, указывает на то, что ХПС в это время проникал глубже 100 м. Начиная с горизонта 100 м и глубже, в изменчивости температуры появляются положительные тренды (см. табл. 1). Значимые на 95% уровне положительные линейные тренды температуры выделены в слое 150–300 м.

Полученные результаты показывают, что характер междесятилетней изменчивости температуры и солености в верхнем слое моря и пикноклине различен. Это говорит о том, что определяющую роль в долговременной изменчивости термохалинных характеристик в разных слоях играют разные факторы. Действительно, изменчивость температуры и солености

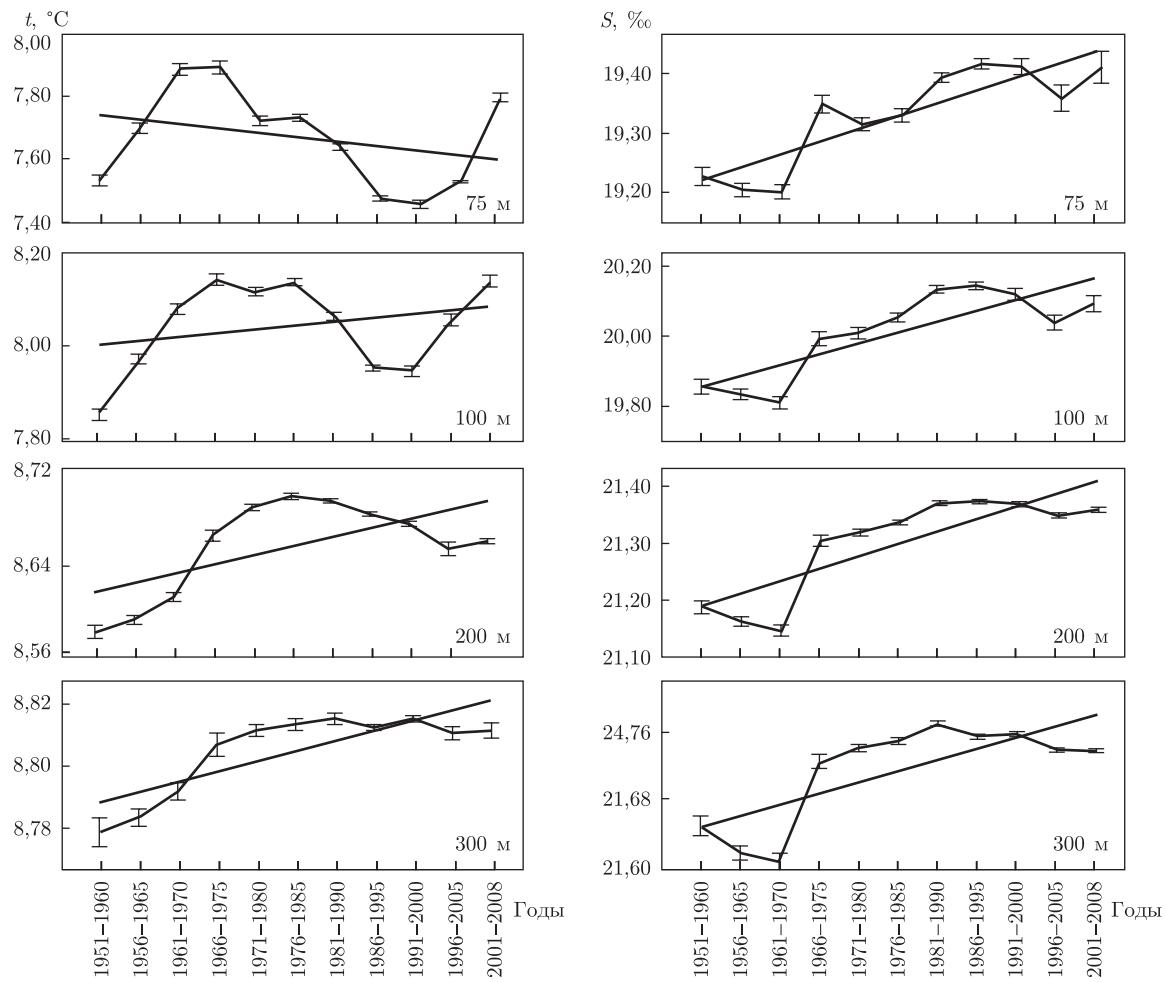


Рис. 2. Междесятилетняя изменчивость средней по акватории моря температуры и солености на горизонтах, м: 75, 100, 200 и 300 по данным, осредненным за все сезоны (прямые линии — линейные тренды)

определяется совокупностью различных внешних и внутренних факторов, относительная роль которых изменяется в пространстве и во времени [2, 3].

Известно, что температура поверхностного слоя моря определяется теплообменом с атмосферой, динамикой вод (приводящей к более или менее активным процессам переноса тепла, включая вертикальную адвекцию, вызванную апвеллингами, и перемешиванию), а также адвекцией холодных речных вод в зимне-весенний период [2]. Период выявленных выше квазипериодических изменений температуры в верхнем слое моря, составляющий  $\sim 60$  лет, хорошо согласуется с периодичностью в изменчивости атмосферных полей в Черноморском регионе, обусловленной Атлантической мультидекадной осцилляцией. Причем, сезонные различия десятилетней изменчивости температуры воды объясняются зависимостью характеристик этой осцилляции от времени года (см. рис. 1; [1]).

На долговременную изменчивость солености в верхнем слое моря в первую очередь влияют факторы, определяющие водно-солевой бюджет в море. К ним относятся сток рек, осадки, испарение, водообмен через проливы. Пресный баланс характеризуется положительным трендом в период с 1950-х гг. по настоящее время, на фоне которого выделяются

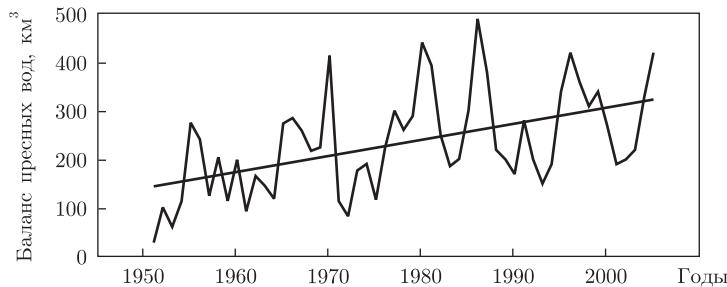


Рис. 3. Изменчивость среднегодовых величин баланса пресных вод Черного моря, по [15]

колебания десятилетнего масштаба (рис. 3; [15]). Именно это служит причиной отрицательной тенденции в изменчивости солености поверхностных вод и формирует низкочастотные колебания солености поверхностных вод, описанные выше.

Фазовое запаздывание в изменении термохалинных характеристик десятилетнего масштаба в основном пикноклине между более глубокими горизонтами и верхним пикноклином свидетельствует о наличии сигнала, распространяющегося снизу вверх. Это говорит о важности изменяющейся интенсивности притока мраморноморских вод для формирования наблюдающейся изменчивости температуры и солености вод пикноклина, на что было обращено внимание в статье [8]. Не исключено, что некоторый вклад в низкочастотную изменчивость температуры и солености в пикноклине вносят периодически интенсифицирующиеся (или ослабевающие) процессы перемешивания, обусловленные временной изменчивостью вертикальной стратификации вод Черного моря.

Таким образом, в результате выполненного исследования получено новое обобщенное представление о характере низкочастотной изменчивости температуры и солености верхнего 300-метрового слоя Черного моря и проанализированы наиболее вероятные ее причины.

- Полонский А.Б. Глобальное потепление, крупномасштабные процессы в системе океан–атмосфера, термохалинная катастрофа и их влияние на климат Атлантико-Европейского региона. – Севастополь: Мор. гидрофиз. ин-т НАН Украины, 2008. – 45 с.
- Блатов А.С., Булгаков Н.П., Иванов В.А. Изменчивость гидрофизических полей Черного моря. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1984. – 239 с.
- Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. IV. Черное море. Вып. 1. Гидрометеорологические условия / Под ред. А.И. Симонова и Э.И. Альтмана. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1991. – 430 с.
- Еремеев В.Н., Ефимов В.В., Суворов А.М. и др. Аномальная климатическая тенденция изменения температуры Черного моря // Доп. НАН України. – 2001. – № 11. – С. 91–96.
- Полонский А.Б., Ловенкова Е.А. Тренд температуры и солености деятельного слоя в Черном море во второй половине XX века и его возможные причины // Изв. РАН. ФАО. – 2004. – 40, № 6. – С. 832–841.
- Белокопытов В.Н., Шокурова И.Г. Оценки междесятилетней изменчивости температуры и солености в Черном море в период 1951–1995 гг. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: Мор. гидрофиз. ин-т НАН Украины, 2005. – Вып. 12. – С. 12–21.
- Ginzburg A. I., Kostianoy A. G., Sheremet N. A., Sea surface temperature variability // The Black Sea Environ. The Handbook of Environ. Chem. – 2008. – 5Q. – P. 255–275.
- Полонский А.Б., Шокурова И.Г. Долгопериодная изменчивость температуры пикноклина в Черном море в XX и начале XXI столетий // Доп. НАН України. – 2011. – № 9. – С. 103–110.
- Андрющенко Е.Г., Галковская Л.К., Годин Е.А. и др. Банк океанографических данных МГИ НАН Украины: Информационные ресурсы и доступ к данным. – Севастополь: НПЦ “ЭКОСИ-Гидрофизика”, 2010. – 59 с.; <http://ocean.nodc.org.ua>.

10. Ратнер Ю. Б., Толстошев А. П., Холод А. Л., Мотыжев С. В. Создание базы данных мониторинга Черного моря с использованием дрейфующих поверхностных буев // Мор. гидрофиз. журн. – 2009. – № 3. – С. 50–67.
11. <http://www.usgodae.org/argo/argo.html>.
12. <http://poet.jpl.nasa.gov>.
13. Полонский А. Б., Шокурова И. Г. Статистическая структура крупномасштабных полей температуры и солености в Черном море // Мор. гидрофиз. журн. – 2008. – № 1. – С. 51–65.
14. Ильин Ю. П., Репетин Л. Н. Вековые изменения температуры воздуха в Черноморском регионе и их сезонные особенности // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2006. – Вып. 14. – С. 433–448.
15. Ильин Ю. П., Репетин Л. Н. Климатические изменения гидрометеорологического режима северного и восточного побережий Черного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. – Вып. 25, № 1. – С. 157–168.

*Морський гідрофізический інститут  
НАН України, Севастополь*

*Поступило в редакцію 23.05.2012*

**Член-кореспондент НАН України О. Б. Полонський, І. Г. Шокурова**

### **Довгочасна мінливість температури і солоності в Чорному морі та її причини**

*На підставі обробки архівних гідрологічних даних вивчено довгочасні зміни температури й солоності в Чорному морі з середини минулого століття і по теперішній час. Показано, що в діяльному шарі моря (від поверхні до нижньої межі холодного проміжного шару) мінливість температури характеризується низькочастотними коливаннями з періодом ~60 років. У часовому ході солоності верхнього шару на фоні негативного тренда виділяються коливання з періодом ~20–30 років. На глибинах >50–100 м і температура, і солоність характеризуються позитивним трендом. Аналізуються вірогідні причини виявлених закономірностей в мінливості температури й солоності Чорного моря.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. B. Polonsky, I. G. Shokurova**

### **Long-term variability of temperature and salinity in the Black Sea and its causes**

*Long-time changes in temperature and salinity in the Black Sea from the middle of the last century to the present time are studied on the basis of the processing of hydrological data. It is shown that, in the active layer of the sea (from the surface to the low boundary of the cold intermediate layer), the variability of temperature is characterized by low-frequency oscillations with a period of about 60 years. Variations of 20–30 years superimposed on a negative trend are observed in the variability of salinity in the upper layer. At the depths >50–100 m, the temperature and salinity are characterized by a positive trend. The likely causes of the observed variability of temperature and salinity of the Black Sea are analyzed.*

УДК 528.88:550.814

**А. Я. Ходоровский, А. А. Апостолов**

## **Метод количественного выделения систем линеаментов**

*(Представлено академиком НАН Украины В. И. Лялько)*

*Показана важная роль анализа ориентировки и выделения систем линеаментов для количественного описания поля линеаментов. Предложен новый метод выделения систем линеаментов, основанный на количественной оценке достоверности выделения максимумов и минимумов на распределениях их азимутов простирации, построенных с обоснованным выбором интервала группирования замеров. Достоверность систем линеаментов, установленных с использованием предложенного метода, подтверждается их совпадением с ориентировкой систем трещин, кварцевых жил, даек и других линейных образований, приуроченных к разломам.*

**Постановка задачи.** В районах с широким развитием рыхлых отложений только линейные элементы земной поверхности (линеаменты), выделяемые по дистанционным материалам, позволяют проводить количественное изучение трещиноватости коренных пород. Полученные данные используются для поисков и прогноза залежей полезных ископаемых и изучения строения разломов самостоятельно или в комплексе с геолого-геофизическими данными. Количественное описание поля линеаментов обычно проводится с учетом ориентировки линеаментов (посистемно). Поэтому одним из ключевых вопросов количественного описания поля линеаментов есть вопрос анализа пространственной ориентировки и выделения систем линеаментов.

*Анализом ориентировки трещин и разрывов* исследователи разных стран занимаются уже более 150 лет, но единого мнения по этому вопросу нет. Методы анализа ориентировки трещин, разрывов и линеаментов у большинства авторов близкие и основываются на анализе массовых замеров их азимутов простирания [1–4]. Результаты замеров представляют в виде роз-диаграмм или гистограмм, которые анализируются визуально. В процессе анализа графиков все внимание уделялось выделению модальных значений локальных максимумов, которые рассматривались в качестве отдельных систем линейных структур. Границы максимумов специально не анализировались, хотя обоснованное их выделение имеет большое значение для объективного выделения систем линеаментов.

Задача выделения систем разрывов и линеаментов по данным массовых замеров их азимутов простирания с точки зрения математики сводится к задаче разделения смешанного распределения на составляющие, но при этом неизвестно количество слагающих его отдельных распределений и законы, описывающие эти частные распределения. Крылья соседних частных распределений перекрываются между собой, но степень перекрытия неизвестна. Кроме того, разделение такого смешанного распределения необходимо проводить в одномерном признаковом пространстве (количество или суммарная длина линеаментов). Такая задача не может быть решена строго математическими методами. А. В. Вихертом [5], а также А. Б. Вистелиусом (1958), Т. Е. Грязновой (1949) для ее решения был разработан ряд относительно строгих количественных приемов анализа ориентировки разрывов. Но они

использовали наряду с азимутами простирания еще и азимуты падения структур, кроме того, эти методы ориентировались на выделение лишь 2–4 систем разрывов.

По данным визуального анализа графиков распределений азимутов простирания трещин и разрывов разными авторами выделялось от 2–4 до 36–38 систем линейных структур. Подавляющее большинство исследователей выделяют от 6–8 до 12–14 систем структур. Несмотря на различия в количестве систем разрывов, установленных в разных районах, модальные значения выделяемых систем уверенно совпадают между собой. Это хорошо согласуется с результатами, представленными в работах [2–4].

Значительные различия в количестве систем разрывов, выделяемых разными авторами, по нашему мнению, обусловлены:

- 1) отсутствием единого формализованного подхода к построению анализируемых графиков распределений азимутов простирания;
- 2) выделением систем структур на основании анализа одного графика распределения азимутов простирания всех замеренных линейных структур;
- 3) использованием визуальных методов анализа графиков.

Этому способствует и отсутствие теоретических или экспериментальных данных о количестве систем разломов и трещин, которое существует или может существовать в природе, сведений о законе распределения замеров в пределах систем разрывов.

Учитывая вышеизложенное, нами был разработан более строгий метод выделения систем линеаментов и других линейных структур на основе анализа массовых замеров их ориентировки на отдельных участках.

**Исходные данные.** В качестве исходного материала использовалась карта линеаментов, построенная по результатам визуального структурного дешифрирования космических снимков — одного из наиболее эффективных методов картирования разрывов кристаллических пород, перекрытых чехлом рыхлых осадочных отложений [1, 6, 7].

Дешифрировались исходные космические снимки, сделанные в разное время разной съемочной аппаратурой, а также снимки, подвергшиеся различным преобразованиям (контрастированию, эквилизации, синтезированию и др.). Кроме космических снимков для выделения линеаментов использовались топографические карты разных масштабов и цифровые модели рельефа.

Структурное дешифрирование космических снимков проводилось с использованием программных продуктов ERDAS Imagine, ArcGIS, MapInfo Professional и других геоинформационных систем (ГИС) — приложений. По результатам визуального структурного дешифрирования всего комплекса материалов была построена карта линеаментов на территории исследования.

**Метод анализа закономерностей ориентировки линеаментов, разрывов и трещин**, разработанный нами, близок к методам, предложенным в работах А. Б. Вистелиуса и Т. Е. Грязновой. Метод позволяет выделять разное количество систем линеаментов на территории исследования в зависимости от интервала группирования азимутов простирания линеаментов. Судя по анализу публикаций, наиболее обоснованным нам кажется выделение 8 систем разрывов [1–6].

Работы с использованием предложенного нами метода анализа ориентировки линеаментов состоят из четырех этапов:

*I этап* — выбор интервала группирования замеров ориентировки линеаментов и построение графиков распределения для выделения систем линеаментов. Как свидетельствует анализ публикаций, при построении графиков распределений азимутов простирания разрывов

и линеаментов, авторы обычно не обосновывают ширину применяемого интервала группирования (окна осреднения). Разные авторы используют интервалы группирования замеров ориентировки структур шириной от  $5\text{--}10^\circ$  до  $45\text{--}60^\circ$ . В результате анализируемые графики распределений значений азимутов простирации оказываются построенными на основании разного числа данных осреднения. Как известно, интервал изменения значений азимутов простирации составляет  $180^\circ$ . В случае построения анализируемых графиков с интервалом группирования в  $5^\circ$ , количество независимых наблюдений будет равно 36 при ширине  $10\text{--}18^\circ$  и так далее. Зависимость между шириной интервала группирования азимутов простирации и количеством выделяемых систем структур:

$$\frac{180}{3 \cdot I} \leq K_{\max T} \leq \frac{180}{2 \cdot I}, \quad (1)$$

$$K_{\text{пр}} \leq K_{\max T}, \quad (2)$$

где  $K_{\text{пр}}$  — количество систем структур, которые выделяются на практике;  $K_{\max T}$  — максимальное теоретическое количество систем структур;  $I$  — ширина интервала группирования структур.

Для выделения каждой отдельной системы разрывов необходимо в среднем порядка трех наблюдений (один относительный максимум и два относительных минимума) — это левая граница формулы (1), правая граница предусматривает вариант, когда график распределения азимутов простирации структур характеризуется “пилообразным распределением” — минимум, максимум, минимум, максимум и т. д.

Таким образом, если взять ширину интервала группирования структур  $10^\circ$ , то по формуле (1):  $K_{\max T} \in [6 \dots 9]$ . Количество систем, выделяемых на практике, всегда меньше теоретического максимального числа (формула 2), поэтому при ширине интервала группирования  $10^\circ$ , трудно выделить более 6 систем структур. Действительно, судя по литературным данным, многие авторы выделяют именно 6 систем трещин, разломов или линеаментов.

Некоторые авторы выбор ширины интервала группирования в  $10^\circ$  обосновывают, исходя из величины ошибки измерения отдельных замеров [1]. Однако в пределах каждого окна осреднения ошибка измерений среднего или модального значения зависит как от ошибки единичных наблюдений, так и от числа наблюдений и вычисляется по известной формуле:

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma_{x_i}}{\sqrt{n}}, \quad (3)$$

где  $\sigma_{\bar{X}}$  — средняя ошибка среднего значения в окне;  $\sigma_{x_i}$  — средняя ошибка единичных определений;  $n$  — число наблюдений.

Замеры азимутов простирации линеаментов, которые проводятся с использованием ГИС продуктов дают возможность получить точность замеров азимутов простирации линеаментов не хуже  $1\text{--}2^\circ$ , что позволяет выделять 16 и более систем линеаментов. Однако реальное количество карт плотности или суммарной длины линеаментов, которое можно построить, зависит от количества выделенных линеаментов. Их количество должно обеспечивать интерпретацию построенных карт.

*II этап.* На этом этапе проводится разбивка территории исследования на отдельные, не перекрывающиеся между собой участки для замеров ориентировки линеаментов. Участки располагаются относительно равномерно на изучаемой площади и характеризуются достаточно однородным геологическим строением и близкими ландшафтными условиями. Размеры участков определяются необходимостью иметь количество замеров, достаточное для

построения графиков распределений азимутов простирания линеаментов. На первом этапе работ был выбран интервал группирования линеаментов, исходя из этого, количество выделяемых интервалов определяется по формуле:

$$K_I = \frac{180}{I}, \quad (4)$$

где  $K_I$  — количество выделяемых интервалов.

Таким образом, при ширине интервала группирования  $-5^\circ$  количество выделяемых интервалов — 36. Учитывая последующую статистическую обработку данных, необходимо, чтобы на каждый выделенный интервал имелось хотя бы 6–10 замеров азимутов простирания линеаментов. А всего для построения графика распределений (с учетом неравномерного характера распределения линеаментов по направлениям) следует иметь не менее 250–350 замеров, что и определяло минимальные размеры участков массовых замеров. Как показывает практика, такое количество замеров можно получить на достаточно ограниченной площади.

*III этап.* Для каждого выделенного участка территории устанавливается сам факт наличия неоднородностей в распределениях замеров азимутов простирания линеаментов. Наличие неоднородностей устанавливается путем проверки соответствия анализируемых распределений случайному или равномерному типу распределения с помощью статистического критерия Пирсона или любого другого непараметрического критерия. Отличия анализируемых распределений от равномерного распределения при уровне значимости 0,05 указывают на неоднородный характер распределений азимутов простирания линеаментов и на наличие систем линеаментов. Далее устанавливается достоверность выделения отдельных максимумов и минимумов распределений, построенных по данным замеров ориентировки линеаментов на всех выделенных участках территории. Подробно процедура оценки достоверности выделяемых максимумов и минимумов описана в работах [8, 9].

Результатом III этапа является построение распределений модальных значений максимумом и минимумом с учетом достоверности их выделения для каждого участка замеров ориентировки линеаментов.

*IV этап.* Модальные значения максимумов и минимумов с учетом достоверности их выделения, установленные на III этапе для отдельных участков, используются для построения графика их распределения для всей территории исследования. На графике этого итогового распределения, в большинстве случаев, достаточно уверенно и однозначно выделяются границы и модальные значения системы линеаментов, общие для всей площади работ.

В тех случаях, когда графики локальных максимумов анализируемых распределений оказываются асимметричными или полимодальными, они рассматривались как совокупность нескольких систем. Разложение графиков таких сложных распределений максимумов на составляющие распределения проводится путем их сопоставления с сопряженными ортогонально расположеными одновершинными максимумами.

**Практические результаты.** Для практической реализации предложенного метода анализа ориентировки и выделения систем линеаментов была составлена автоматизированная программа на языке программирования Delphi, которая использовалась при анализе закономерностей ориентировки линеаментов в разных районах Украины.

Результаты анализа ориентировки и выделения систем линеаментов на территории Зоны отчуждения Чернобыльской АЭС с использованием предложенной методики демонстрирует рис. 1. Графики распределений построены с интервалом группирования данных  $-5^\circ$ .

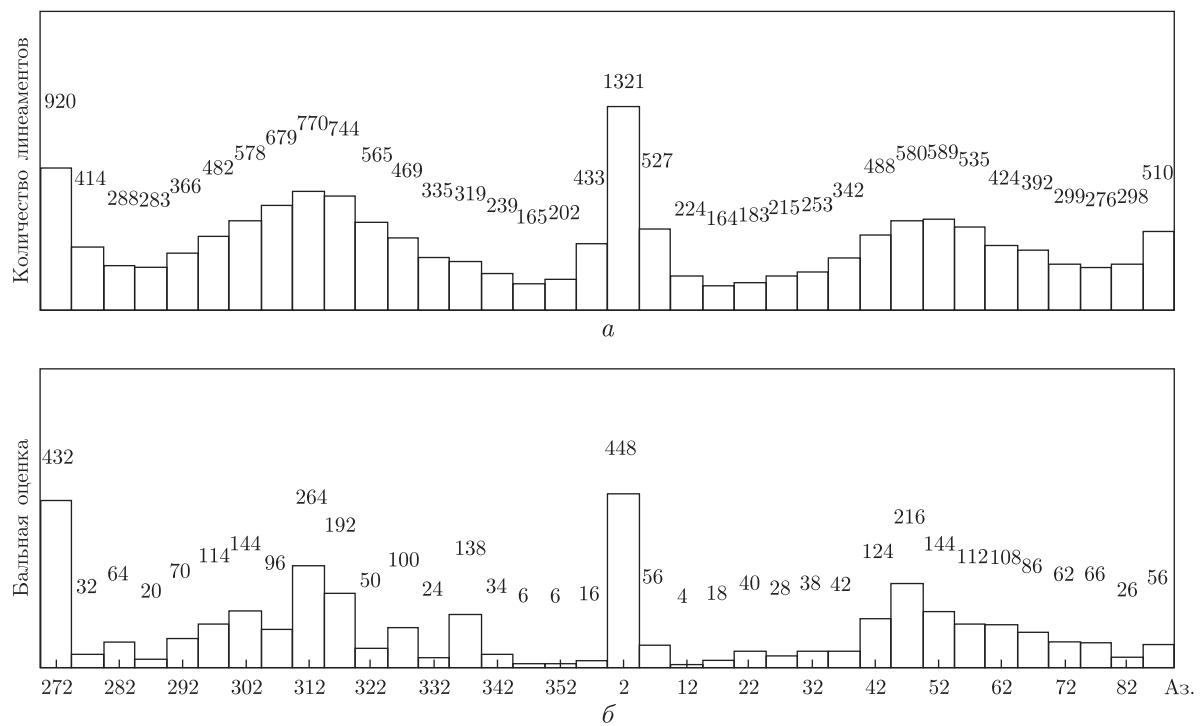


Рис. 1. Гистограммы распределения азимутов простираций линеаментов территории Зоны отчуждения Чернобыльской АЭС: *a* — без специальной математической обработки; *б* — с использованием предложенного метода обработки измерений

В результате проведенных расчетов обычно выделяется четное количество систем линеаментов, границы и модальные значения выделенных систем различаются примерно на  $90^\circ$ . В случае невыполнения этих условий проводится переинтерпретация всего собранного материала.

Достоверность полученных результатов оценивается путем сопоставления выделенных систем линеаментов с системами трещин и разломов изучаемого региона, установленных другими авторами. Если есть возможность, то по той же методике проводится анализ ориентировки трещин и разрывов, а также даек, зон метасоматоза, кварцевых жил, линейных аномалий физических полей и других образований, связанных с разломами, которые установлены по геологическим или геофизическим данным на изучаемой территории. Так, достоверность выделения систем линеаментов, установленных с применением предложенного метода, подтверждается их хорошим совпадением с системами разломов, трещин и других линейных образований, приуроченных к разломам (табл. 1).

Таким образом, нами показана зависимость количества выделяемых систем линеаментов от интервала группирования линеаментов. Использование предложенного метода выделения систем структур в разных районах Украины, различающихся по геологическому строению и природным условиям, позволило выделять 8 систем линеаментов (см. табл. 1). Модальные значения выделенных нами систем линеаментов хорошо согласуются с модальными значениями систем трещин и разломов, установленных по геолого-геофизическим данным, а также с системами линеаментов, трещин и разломов, выделенными в Украине и других регионах разными исследователями [2–4, 10–12]. Это указывает на достоверность систем линеаментов, выделенных с использованием предложенного метода.

*Таблица 1.* Сравнение ориентировки границ и/или модальных значений систем линеаментов, трещин, разломов и других линейных образований, выделенных в Украине и России

УЩ СС, по данным авторов	Линеаменты				Трещины УЩ КП, по данным авторов	Зоны метасома- тоза УЩ КП, по данным авторов	Разломы, по [2]	Дайки, по [10]	Разломы по геофи- зическим данным [3]	Разломы		
	УЩ ВС, по данным авторов	ДДВ ЮВ, по данным авторов	УЩ КП, по данным авторов	УЩ ВС, по данным авторов						ВЩ, по [13]	БЩ, по [11]	АЩ, по [12]
283–298	282–293	282–303	281–300	283–297	276–294	280–290	—	287	287	295–305	295–300	
295	289	297	295	292	285							
299–329	294–318	304–324	301–320	298–317	295–320	305–315	305; 315	305; 315	305; 315	320–330	315	
309	311	318	315	307	310							
330–345	319–343	325–348	321–340	318–342	321–342	335–340	330	332	333	340–345	335–345	
333	327	333	335	337	335							
346–11	344–5	349–11	341–0	343–0	343–5	0	350; 0	347; 0	345; 0	355–0	0	
358	358	357	355	355	355							
12–28	6–30	12–38	1–20	1–20	6–20	15–25	—	17	17	25–30	15–25	
19	25	24	15	15	15							
29–55	31–55	39–57	21–45	21–45	21–40	35–45	35; 45	35; 45	35; 45	45–50	50	
44	43	54	40	30	30							
56–73	56–80	58–78	46–75	46–75	41–65	65–70	60	62	63	65–70	65–75	
56	60	60	60	62	50							
74–282	81–281	79–281	76–280	76–282	66–275	90	80; 90	77; 90	75; 90	85–90	90	
88	88	87	90	272	85							

Примечание. УЩ — Украинский щит; СС — Северный склон щита; ВС — Восточный склон щита; ДДВ — Днепровско-Донецкая впадина; КП — Коростенский pluton; ВЩ — Воронежский щит; БЩ — Балтийский щит; АЩ — Алданский щит.

- Гольбрах И. Г. Морфоструктурные методы изучения тектоники закрытых платформенных нефтегазоносных областей. – Ленинград: Недра, 1968. – 152 с.
- Чебаненко I. I. Розломна тектоніка України. – Київ: Наук. думка, 1966. – 179 с.
- Тяпкин К. Ф. Физика Земли. – Київ: Вища шк., 1998. – 312 с.
- Незаметдинова С. С. Анализ ориентировки региональных разрывных нарушений нефтегазоносных областей на примере Предкавказья: Автотез. . . дис. канд. геол.-мин. наук. – Ленинград, 1970. – 17 с.
- Вихерт А. В. Простейшие методы вероятностного анализа простирания структурных элементов (трещин, разрывов, осей складок, даек, рудных жил и др.) // Применение математических методов в геологии: Сб. науч. тр., № 3. – Алма-Ата: ГИН АН КазССР, 1968. – С. 38–42.
- Космическая информация в геологии. – Москва: Наука, 1983. – 536 с.
- Кац Я. Г., Тевелев А. В., Полетаев А. И. Основы космической геологии: Учеб. пособие. – Москва: Недра, 1988. – 235 с.
- Ходоровский А. Я. Количественное изучение разрывных нарушений для целей прогнозирования в условиях Украинского щита (по материалам аэрофотосъемки): Автотез. дис. . . канд. геол.-мин. наук. – Львов, 1979. – 22 с.
- Спутниковые методы поиска полезных ископаемых / Под ред. акад. НАН Украины В. И. Лялько и д-ра техн. наук М. А. Попова. – Киев: Карбон-Лтд, 2012. – 436 с.
- Ахметшина А. К. Взаимосвязь дайковых образований с тектоническими этапами развития Украинского щита // Докл. АН СССР. – 1980. – 255 – № 5. – С. 1201–1204.
- Петров А. И. Древние разломы восточной части Балтийского щита и движения по ним // Там же. – 1970. – 191, № 2. – С. 418–421.
- Гришкан Р. И. Новые данные о строении и развитии системы докембрийских разломов решетчатого типа на Алданском щите // Вопросы тектоники докембрая континентов: Сб. науч. тр., № 6. – Москва: ГИН АН СССР, 1980. – С. 120–131.
- Серебряков Е. Б., Жаворонкин В. И. Системы разломов Воронежского кристаллического массива (ВКМ) и их аналоги на Украинском щите // Геофиз. журн. – 1987. – 9, № 3. – С. 12–17.

ГУ “Наукний центр аерокосміческих ісследувань  
Землі Інститута геологіческих наук НАН України”, Київ

Поступило в редакцию 25.07.2012

**А. Я. Ходоровський, О. А. Апостолов**

### Метод кількісного виділення систем лінеаментів

Показано важливу роль аналізу орієнтування та виділення систем лінеаментів для кількісного опису поля лінеаментів. Запропоновано новий метод виділення систем лінеаментів, який заснований на кількісній оцінці вірогідності виділення максимумів та мінімумів на розподілах їх азимутів простягання, побудованих з обґрунтованим вибором інтервалу групування вимірювань. Вірогідність систем лінеаментів, встановлених з використанням запропонованого методу, підтверджується їхнім збігом із орієнтуванням систем тріщин, кварцових жил, дайок та інших лінійних утворень, віднесених до розломів.

**A. J. Khodorovskyi, A. A. Apostolov**

### Method of quantitative separation of lineament systems

The important role of the analysis of orientation and separation of lineament systems for the quantitative description of the lineament field is shown. A method of separation of lineament systems based on the quantitative estimations of the reliability of separation of maxima and minima on the distributions of their trend azimuths constructed with the proved choice of the interval of the grouping of measurements is offered. Reliability of lineament systems established by using the offered method is confirmed by their concurrence with the orientation of crack systems, quartz veins, dikes, and other linear formations connected with fractures.



УДК 54-126:547.458:577

**I. В. Бабич, С. В. Рябов, В. В. Бойко, Т. В. Дмитрієва,  
В. І. Бортницький, О. В. Козлов,  
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча**

## **Комплекси включення циклодекстринів з альбуміном**

*Методами УФ спектроскопії та піролітичної мас-спектрометрії вивчали особливості комплексів включення, отриманих на основі циклодекстринів ( $\beta$ -ЦД й ГП- $\beta$ -ЦД) та білка – бичачого сироваткового альбуміну при різних мольних співвідношеннях компонентів. Отримані результати можуть слугувати підґрунтям для подальших досліджень по створенню аналогічних систем на основі різних протеїнів для потреб медицини.*

Останнім часом у супрамолекулярній хімії стрімко набуває розвитку напрям, пов’язаний з дослідженнями макроциклічних сполук як носіїв лікарських форм для застосування в фармацевтичних цілях. Зокрема, вивчаються циклодекстрини (ЦД) – циклічні олігомери глюкози, що побудовані з  $\alpha$ -1,4-зв’язаних залишків D-глюкоміранози, завдяки їх властивості селективно взаємодіяти з комплементарними за геометричними розмірами субстратами з утворенням стійких комплексів включення типу гість-хазяїн [1, 2]. Велике значення має і той факт, що ЦД – це природні продукти (продукуються ензимами з крохмалю), нетоксичні для людського організму. Для створення лікарських препаратів в основному використовується  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД) як допоміжний агент, що здатний до солюбілізації малорозчинних у воді речовин, підвищити стійкість до дії протеолітичних ферментів крові/шлунково-кишкового тракту, а також здатного знизити рівень агрегації білкової компоненти тощо [2–4]. На сьогодні відомий цілий перелік субстанцій, розчинність яких збільшується в 10–100 разів завдяки утворенню комплексів включення з  $\beta$ -ЦД.

Мета роботи – дослідження можливостей утворення комплексів включення (КВ) між гідроксипропіл- $\beta$ -циклодекстрином (ГП- $\beta$ -ЦД) й  $\beta$ -ЦД з бичачим сироватковим альбуміном (БСА), який є білком плазми крові великої рогатої худоби. БСА широко використовується у лабораторній практиці як стандарт для кількісного визначення протеїнів, а також як маркер у рідинній хроматографії та електрофорезі при визначенні молекулярної маси білків. Розробка та вивчення особливостей комплексів включення ГП- $\beta$ -ЦД та  $\beta$ -ЦД з БСА (при різних мольних співвідношеннях компонентів) може бути підґрунтям для подальших

© I. В. Бабич, С. В. Рябов, В. В. Бойко, Т. В. Дмитрієва, В. І. Бортницький, О. В. Козлов, Ю. Ю. Керча, 2013

досліджень по створенню систем на основі циклодекстринів та різних протеїнів, що дозволить стабілізувати структуру останніх, зменшити їх агрегацію в розчині, підвищити транспортні характеристики лікарських засобів і, таким чином, розширити коло їх терапевтичного застосування.

**Експериментальна частина.** Об'єкти дослідження:

$\beta$ -ЦД — продукт фірми “Fluka”. Молекулярна маса його мономерного фрагмента ( $C_6H_{10}O_5$ ) 162. Перед проведенням експерименту  $\beta$ -ЦД сушкили у вакуумі при температурі 100 °C впродовж 12 год.

2-Гідроксипропіл- $\beta$ -ЦД(2-ГП- $\beta$ -ЦД) — продукт фірми “CycloLab R&D Ltd”. Ступінь заміщення ~3.

БСА (білок плазми крові великої рогатої худоби) — продукт фірми “Sigma”, має один ланцюг (витягнута глобула з розмірами 4,0 на 14,0 нм), який містить близько 600 аміно-кислотних залишків.

Молекулярна маса об'єктів дослідження:  $\beta$ -ЦД 1135; ГП- $\beta$ -ЦД 1309; БСА ~64000.

Для приготування комплексів включення 50 мг БСА розчиняли в 20 мл 0,01 моль/л фосфатного буферного розчину (рН 8) при кімнатній температурі, потім додавали при перемішуванні відповідний ЦД (25 або 50 мг). Після розчинення ЦД суміш перемішували впродовж ще 2 год. Для отримання цільового продукту здійснювали ліофільну сушку. Досліджувані об'єкти вивчали методом УФ спектроскопії (видима частина спектра) та піролітичної мас-спектрометрії (ПМС).

Оптичну густину вимірювали на спектрофотометрі UV-2401 PC фірми “Shimadzu” з діапазоном частот 190–800 нм у кварцовій кюветі з товщиною шару 1 см. Розчини компонентів для титрування готовували в 10 ммоль/л фосфатному буферному розчині з рН 8.

Використовували розчин БСА з концентрацією  $8,19 \cdot 10^{-6}$  моль/л (0,5 мг/мл). До розчину БСА в кюветі додавали порції розчину ГП- $\beta$ -ЦД у такій кількості, щоб концентрація ЦД становила від  $1,36 \cdot 10^{-5}$  моль/л до  $8,03 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Мольне співвідношення БСА : ГП- $\beta$ -ЦД при цьому становило від 1 : 2 до 1 : 100. Після кожного додавання розчину ГП- $\beta$ -ЦД фіксували оптичну густину в максимумі поглинання БСА ( $\lambda = 279$  нм). Отриману величину перераховували з врахуванням розведення від додавання титранту.

Структурні особливості молекулярної будови КВ вивчали методом ПМС, який дає змогу оцінювати структуру складних органічних об'єктів за складом продуктів їх термодеструкції під впливом підвищених температур [5, 6]. Дослідження проводили на мас-спектрометрі MX-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000, у відповідності з методикою, описаною в статті [7]. Маса зразків становила 0,5 мг. Отримані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами, представленими в каталогах [8, 9].

**Результати та їх обговорення.** На рис. 1 наведено залежність оптичної густини БСА ( $8,19 \cdot 10^{-6}$  моль/л) від концентрації ГП- $\beta$ -ЦД. Як видно з рисунку, оптична густина БСА зі збільшенням концентрації ГП- $\beta$ -ЦД зростає. Це свідчить про те, що змінюється характер зв'язків у сольватній порожнині білка, а також відбувається перерозподіл внутрішньої міжмолекулярних асоціацій хромофорних груп у БСА. Після досягнення співвідношення БСА : ГП- $\beta$ -ЦД = 1 : 10 залежність зростання оптичної густини розчину від доданого ЦД стає менш вираженою, що може свідчити про стехіометричність даного співвідношення.

Методом ПМС досліджували комплекс включення  $\beta$ -ЦД з БСА, а також фізичну суміш даних сполук, які брали в мольному співвідношенні БСА :  $\beta$ -ЦД = 1 : 29. Мак-термограми

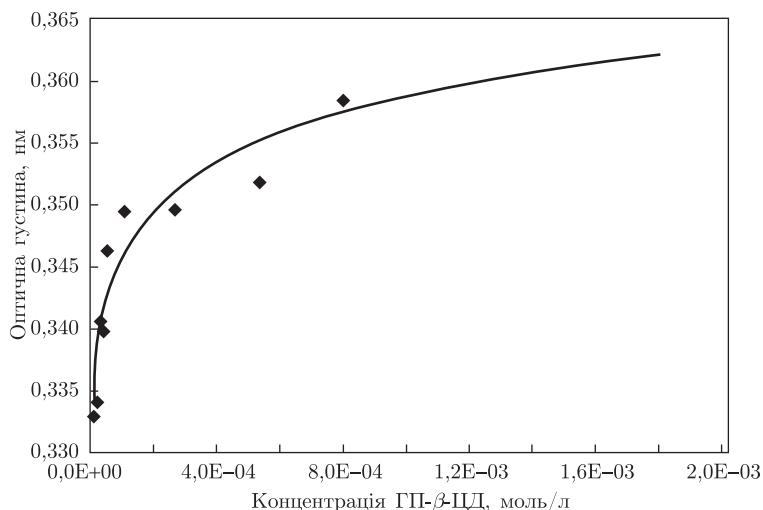


Рис. 1. Залежність оптичної густини БСА ( $\lambda = 279$  нм) від концентрації ГП-β-ЦД

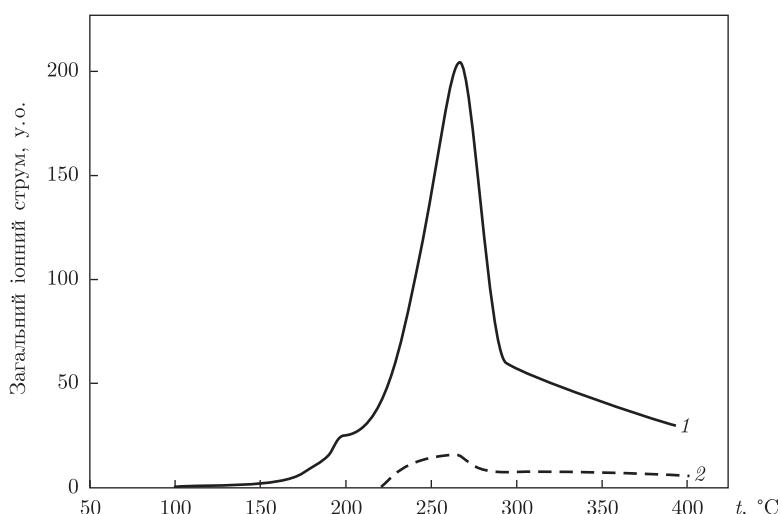


Рис. 2. Мас-термограми за загальним іонним струмом термодеструкції фізичної суміші  $\beta$ -ЦД з БСА (29 : 1) (1) та комплексу  $\beta$ -ЦД з БСА (29 : 1) (2)

за загальним іонним струмом термодеструкції фізичної суміші (ФС)  $\beta$ -ЦД з БСА (29 : 1) (1) та комплексу  $\beta$ -ЦД з БСА (29 : 1) (2) демонструє рис. 2.

Як видно з рисунку, ФС розкладається в інтервалі температур від 200 до 300 °C з максимумом виділення летких компонентів при 270 °C. При цій температурі утворюється 98 іонних фрагментів із загальним іонним струмом 207 у. о. У той самий час діапазон термодеструкції KB знаходитьться в межах 225–275 °C з максимумом утворення летких компонентів при 260 °C. При цій температурі в мас-спектрі KB рееструється лише 7 іонних фрагментів, загальний іонний струм яких становить 16 у. о. Для вихідного БСА при 260 °C спостерігається утворення 10 летких компонентів із загальним іонним струмом 22 у. о.

У табл. 1 наведено 10 найбільш інтенсивних іонних фрагментів з мас-спектрів фізичної суміші та комплексу  $\beta$ -ЦД з БСА, знятих при температурах максимального виділення летких компонентів при 270 °C для ФС та 260 °C для KB. Згідно з даними табл. 1, питома

Таблиця 1. Склад іонних фрагментів у мас-спектрах фізичної суміші та комплексу  $\beta$ -ЦД з БСА

Об'єкт дослідження	$m/z/I \cdot 10^4$ , у. о.									
	18	44	43	17	28	31	29	32	41	16
ФС										
$\beta$ -ЦД : БСА (29 : 1)	8,04	6,17	3,30	3,09	2,87	2,73	2,32	1,17	1,10	1,03
КВ										
$\beta$ -ЦД : БСА (29 : 1)	0,41	0,19	0,11	0,05	0,06	0,11	0,09	—	—	—
БСА	0,49	0,42	0,05	0,32	0,01	—	—	—	0,07	0,17

інтенсивність іонних фрагментів у мас-спектрі КВ у 20–60 разів менша, ніж у ФС. Отримані результати вказують на утворення комплексу включення між БСА й  $\beta$ -ЦД.

Слід зазначити, що в мас-спектрі КВ повністю відсутні леткі компоненти, що є характерними для вихідного  $\beta$ -ЦД [10], та утворюються при розриві мономерного глюкопіранозного кільця, а саме, леткі компоненти з  $m/z = 60$  ( $O=CH-CH_2OH$ ),  $m/z = 31$  ( $-CH_2OH$ ),  $m/z = 29$  ( $O=CH-$ ),  $m/z = 44$  ( $CH_3CHO$ ,  $CH_2CH_2OH$ ),  $m/z = 43$  ( $CH_2CHO$ ),  $m/z = 73$  ( $CH_3COHCH_2OH$ ). Фрагментами глюкопіранозного кільця при відніманні двох або однієї молекули води відповідно є леткі компоненти з  $m/z = 126$  та  $m/z = 144$ , які також відсутні в мас-спектрі КВ. У мас-спектрах вихідного БСА та ФС реєструються два летких компонента з  $m/z = 18$  ( $H_2O$  і  $NH_4^+$ ), а також два іонних фрагменти з  $m/z = 17$  ( $OH^-$ ,  $NH_3^-$ ) та  $m/z = 16$  ( $NH_2^-$ ), які можуть бути пов'язані з відривом аміногруп при термодеструкції БСА. В той самий час у мас-спектрі КВ зафіксовано лише по одному леткому компоненту з  $m/z = 17$  та  $m/z = 18$ , а іонний фрагмент з  $m/z = 16$  взагалі відсутній. Отже, можна припустити, що утворення комплексу відбувається за рахунок взаємодії  $NH_2$ -груп амінокислотних залишків БСА з гідроксилами, що знаходяться біля 6-го атома вуглецю на нижньому вінці молекули  $\beta$ -ЦД.

Таким чином, проведені дослідження дають підставу для висновку, що між циклодекстринами (ГП- $\beta$ -ЦД і  $\beta$ -ЦД) та бичачим сироватковим альбуміном утворюються як комплекси включення (мольне стехіометричне співвідношення ГП- $\beta$ -ЦД з БСА становить 10 : 1 відповідно), так і взаємодія, яка відбувається внаслідок утворення фізичної сітки зв'язків (водневих, іон-дипольних) за участю функціональних груп БСА та гідроксилів ЦД.

1. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // Chem. Rev. – 1998. – **98**. – P. 1743–1753.
2. Cyclodextrins and their complexes. Chemistry, analytical methods, applications / Ed. H. Dodziuk. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 489 p.
3. Клочков С. В., Компанцева Е. В. Бердник Е. Н. др. Исследование кратрообразования  $\beta$ -циклодекстрина с метапрогеролом // Хим.-фарм. журн. – 1991. – **25**, № 11. – С. 67–69.
4. Беликов В. Г., Компанцева Е. В., Гаврилин М. В., Умнова Э. Ф. Использование возможности бета-циклодекстрина для совершенствования процесса получения преднизолона // Там же. – 1991. – № 2. – С. 48–49.
5. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1967. – 328 с.
6. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – Москва: Химия, 1980. – 280 с.
7. Рябов С. В., Бойко В. В., Бортницький В. І. та ін. Вплив замісників в  $\beta$ -циклодекстрині на стабільність його комплексів включення з феноксатином // Доп. НАН України. – 2011. – № 5. – С. 145–149.
8. Бей non Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1964. – 701 с.
9. Каталог сокращенных масс-спектров. – Новосибирск: Наука, 1981. – 187 с.

10. Бойко В.В., Рябов С.В., Бортницький В.І. та ін. Особливості структурної будови похідних на основі  $\beta$ -циклодекстрину та тримелітового ангідрид хлориду // Укр. хім. журн. – 2011. – 77, № 3. – С. 48–53.

Інститут хімії високомолекулярних  
сполук НАН України, Київ  
Інститут молекулярної біології  
і генетики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 29.05.2012

**И. В. Бабич, С. В. Рябов, В. В. Бойко, Т. В. Дмитриева, В. И. Бортницкий,  
А. В. Козлов, член-корреспондент НАН Украины Ю. Ю. Керча**

### **Комплексы включения циклодекстринов с альбумином**

*Методами УФ спектроскопии и пиролитической масс-спектрометрии изучали особенности комплексов включения циклодекстринов ( $\beta$ -ЦД и ГП- $\beta$ -ЦД) и белка – быччьего сывороточного альбумина при разных мольных соотношениях компонентов. Полученные результаты могут служить основой для дальнейших исследований по созданию аналогичных систем на основе различных протеинов для медицинских целей.*

**I. V. Babych, S. V. Riabov, V. V. Boyko, T. V. Dmitrieva, V. I. Bortnitskiy,  
A. V. Kozlov, Corresponding Member of the NAS of Ukraine Yu. Yu. Kercha**

### **Inclusion complexes of cyclodextrins with bovine serum albumin**

*Involving UV-Vis spectroscopy and pyrolytic mass-spectrometry, the peculiarities of inclusion complexes based on cyclodextrins ( $\beta$ -CD and HP- $\beta$ -CD) and bovine serum albumin BSA (at different molar ratios) are investigated. The results obtained could be a basis for the further development and research of analogous systems based on different proteins to be applied to medicine.*

УДК 546.650+546.657+543.422

**Н. С. Каряка, Т. Ю. Слива, В. В. Трачевський, К. О. Знов'як,  
В. М. Амірханов**

## **Синтез та спектральні дослідження комплексів лантаноїдів на основі диметил-N-бензоїламідофосфату у неводних розчинах та кристалічному стані**

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяніком)

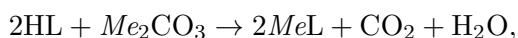
*Синтезовано середні солі MeL (Me – Li, Na, Cs), CaL<sub>2</sub> на основі ліганду карбациламідофосфатного типу диметил-N-бензоїламідофосфату (HL) та координаційні сполуки лантаноїдів загальної формули LnL<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, LnL<sub>3</sub>Phen та LnL<sub>3</sub>Dipy, де Phen = 1,10-фенантролін, Dipy = 2,2'-дипіридин. На основі ІЧ, ЯМР спектроскопії, елементного аналізу та термогравіметричних досліджень запропоновано спосіб координації лігандів та склад координаційних сполук. Проведено спектральні дослідження комплексів неодиму.*

В останні десятиліття інтенсивно проводяться дослідження координаційних сполук лантаноїдів, що зумовлено перспективністю їх практичного застосування в сучасних технологіях і медицині [1–4]. Особливий інтерес викликають комплекси на основі бідентатно-хелатуючих лігандних систем, серед яких одне з лідируючих положень займають  $\beta$ -дикетони та їх структурні аналоги, що пов’язано з їх унікальними хімічними, фізико-хімічними та біологічними властивостями.

Представлена робота є продовженням досліджень координаційних сполук на основі карбациламідофосфатів (КАФ) — структурних аналогів  $\beta$ -дикетонів, що містять у своєму складі фрагмент C(O)NHP(O). Попередніми дослідженнями доведено, що внутрішньокомплексні сполуки LnL<sub>3</sub> є координаційно ненасиченими і здатними приєднувати додаткові ліганди, що може бути перспективним для їх використання у спектральному зондуванні складних хімічних систем у біологічних процесах. Тому в процесі досліджень як модельних систем основний акцент було зроблено на електронні спектри розчинів з постійною концентрацією комплексної частинки NdL<sub>3</sub> та змінною концентрацією додаткового ліганду 1,10-фенантроліну та 2,2'-дипіридину.

**Експериментальна частина.** Синтез ліганду HL. Диметил-N-бензоїламідофосфат отримували та ідентифікували аналогічно методики [5].

Синтез LiL, NaL, CsL проводили шляхом взаємодії відповідних карбонатів з розчинами HL у суміші води та ізопропанолу за схемою:



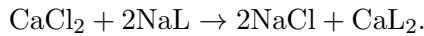
де Me — Li, Na, Cs.

До розчину 2 ммоль HL у 10–15 мл суміші вода : ізопропанол (1 : 3) при нагріванні порціями додавали 1 ммоль карбонату відповідного металу до повного розчинення останнього. Розчини залишали у вакуумному ексикаторі над CaCl<sub>2</sub>. Через кілька діб отримували солі у вигляді дрібнокристалічних сполук. Виходи солей у всіх випадках коливаються в межах від 92 до 98%. Сполуки добре розчинні у воді, ацетоні, метанолі, гірше в ізопропанолі.

© Н. С. Каряка, Т. Ю. Слива, В. В. Трачевський, К. О. Знов’як, В. М. Амірханов, 2013

Натрієву сіль NaL також синтезували за реакцією між еквімолярними кількостями HL та метилату натрію за методикою, описаною в статті [6]. Отриманий продукт перекристалізовували з ацетону або ацетонітрилу. Вихід 92%.

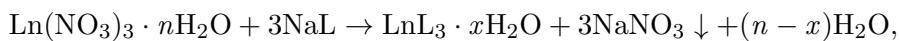
*Синтез CaL<sub>2</sub> проводили в метанольних розчинах за реакцією*



До розчину NaL (2 ммоль) у 10–15 мл метанолу додавали 10–15 мл метанольного розчину у кількості 1 ммоль безводного хлориду кальцію. Отриманий розчин випарювали на роторному випаровувачі. Продукт, що залишився після випарювання, перекристалізовували із ізопропанолу та отримували CaL<sub>2</sub> у вигляді дрібнокристалічної сполуки. Вихід 90%. Кальцієва сіль добре розчинна у воді, ацетоні, спиртах.

*Синтез комплексів складу LnL<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O.* Координатні сполуки складу LnL<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O було отримано взаємодією натрієвої солі ліганду NaL з нітратом лантаноїду у водному розчині, згідно з методикою, описаною у статті [6].

Комплекси аналогічного складу синтезували з неводних розчинів за такою схемою:

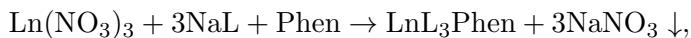


де Ln — La–Nd, Sm–Gd, Yb, Lu.

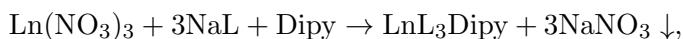
Гідратований нітрат лантаноїду у кількості 1 ммоль розчиняли при нагріванні в 5–10 мл ацетону (або ізопропанолу) та додавали 15 мл розчину NaL в ацетоні (або ізопропанолі). Охолоджували до кімнатної температури, відфільтровували від осаду нітрату натрію та залишали в ексикаторі над прожареним хлоридом кальцію. Після випарювання розчинника до олієподібного залишку додавали гексан та при затиренні отримували цільові сполуки у вигляді аморфних порошків, забарвлених у кольори відповідних акваіонів лантаноїдів.

Отримані сполуки було проаналізовано на вміст металу методом трилонометричного титрування з індикатором ксиленоловим помаранчевим [7]. За результатами титрування було запропоновано загальну формулу для комплексів LnL<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, однак встановити точну кількість молекул води неможливо внаслідок обмеженості чутливості методу при великих молекулярних масах об'єктів титрування. Синтезовані сполуки добре розчинні у хлороформі, ацетоні, бензолі, малорозчинні у метанолі та етанолі, нерозчинні в ізопропанолі та воді.

*Синтез комплексів складу LnL<sub>3</sub>Phen та LnL<sub>3</sub>Dipy.* Комплекси з додатковими ліганда-ми 1,10-фенантроліном і 2,2'-діпіridилом отримували із ацетонових розчинів за такими схемами:



де Ln — La, Pr, Nd, Eu, Gd, Yb;



де Ln — Ce–Nd, Eu.

До розчину гідратованого нітрату лантаноїду (1 ммоль) у 10–15 мл ізопропанолу дода-вали при нагріванні до температури кипіння як дегідратуючий реагент еквімолярну кри-стилізаційний воді кількість триетилортотформіату. До отриманого розчину доливали розчин 3 ммоль NaL у 15 мл ацетону та 1 ммоль сухого 2,2'-діпіridилу або 1,10-фенантроліну. Охо-лоджували до кімнатної температури, відфільтровували осад NaNO<sub>3</sub> та залишали фільтрат

для кристалізації у вакуум-ексикаторі над  $\text{CaCl}_2$ . Через кілька діб із розчину виділялися прозорі, добре огранені кристали комплексів. Їх відфільтровували, промивали холодним ізопропанолом та висушували на повітрі. Вихід комплексів 65–75%. Результати титрування на вміст металу відповідають загальним формулам  $\text{LnL}_3\text{Phen}$  та  $\text{LnL}_3\text{Dipy}$ .

На підставі зіставлення положення і співвідношення інтенсивностей рефлексів на дифрактограмах для синтезованих комплексів  $\text{LnL}_3\text{Phen}$  та  $\text{LnL}_3\text{Dipy}$  було зроблено висновок про ізоструктурність сполук для кожного типу в межах рядів лантаноїдів. Отримані координаційні сполуки стійкі на повітрі та забарвлени в кольори відповідних акавіонів лантаноїдів, розчинні в ацетоні, ацетонітрилі, бензолі, погано розчинні в ізопропанолі та нерозчинні у воді.

Синтезовані сполуки було схарактеризовано методами ІЧ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопії та електронної спектроскопії. Комpleksi  $\text{NdL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{PrL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  досліджено термогравіметричним методом.

ІЧ-спектри синтезованих сполук записані в діапазоні від 4000 до 400  $\text{cm}^{-1}$  на фур'є-спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer IK (зразки у вигляді таблеток з KBr).

Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР (стандарт TMC) реєстрували при кімнатній температурі на імпульсному радіоспектрометрі Varian Mercury 400 з робочою частотою 400 МГц. Для запису спектрів використовували розчини сполук у  $\text{DMCO-d}_6$ . Хімічні зсуви вимірювали в м. ч. по шкалі  $\delta$  відносно TMC. Зйомку спектрів  $^{31}\text{P}$  ЯМР ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  зовнішній стандарт) здійснювали на спектрометрі AVANCE 400 фірми “Bruker”.

Електронні спектри поглинання (ЕСП) розчинів координаційних сполук в області 320–800 нм записували на приладі КСВУ-23 “ЛОМО”, адаптованому для IBM PC. Зйомку проводили при кімнатній температурі в органічних розчинниках (ацетонітрил, ацетон, метанол, етанол, бутанол, толуол, бензол) у кварцових кюветах з внутрішньою довжиною 1 см.

Термогравіметричні дослідження проводили в діапазоні температур від 20 до 500 °C. Для дослідження готували наважки 80 мг. Швидкість нагрівання становила 10 °C/хв.

**Результати та їх обговорення.** Значення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих солей та комплексів представлена в табл. 1. При віднесенні смуг використовували літературні дані [6, 8].

Раніше проведені дослідження показали, що в більшості випадків КАФ ліганди у нейтральній формі координуються монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи, а в депротонованому стані — бідентатно-циклічно через атом оксигену фосфорильної та карбонільної груп з утворенням шестичленних металоциклів [9]. Попередній висновок про спосіб координації лігандів можна зробити на підставі ІЧ спектрального аналізу. Так, показником монодентатної координації є зсув частоти валентних коливань фосфорильної групи  $\nu(\text{P=O})$  у низькочастотну область, тоді як при бідентатному способі координації спостерігається одночасно зсув смуг від коливань фосфорильної  $\nu(\text{P=O})$  та карбонільної  $\nu(\text{C=O})$  груп при порівнянні ІЧ-спектрів “вільних” лігандів і координаційних сполук на їх основі. На підставі аналізу ІЧ-спектрів усіх синтезованих комплексів можна зробити висновок про координацію ліганду через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп (при порівнянні з  $\text{HL}$   $\Delta\nu(\text{CO}) = 134\text{--}153 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu(\text{PO}) = 55\text{--}58 \text{ cm}^{-1}$  та при порівнянні з  $\text{NaL}$   $\Delta\nu(\text{CO}) = 15\text{--}28 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu(\text{PO}) = 7\text{--}11 \text{ cm}^{-1}$ ).

Відсутність у спектрах простих солей та всіх синтезованих комплексних сполук порівняно зі спектром вільного ліганду смуги в області 3100–3200  $\text{cm}^{-1}$  свідчить про входження ліганду до координаційної сфери центрального атома в аніонній формі. Для сполук  $\text{LnL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в інтервалі від 3200 до 3600  $\text{cm}^{-1}$  спостерігається широка смуга поглинання се-

редньої інтенсивності, яка відповідає валентним коливанням О–Н-групи. На підставі цих даних можна говорити про входження до складу комплексів молекул води. В ІЧ-спектрах сполук з дипіридилом та фенантроліном смуга в інтервалі від 3200 до 3600 см<sup>-1</sup> відсутня, що пов'язано із витісненням додатковими лігандами молекул води з координаційної сфери.

Висновки про кількість молекул води, що входять до складу комплексів  $\text{LnL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , було зроблено для празеодиму та неодиму на основі аналізу дериватограм. Так, загальна втрата маси при однаковій наважці 80 мг становила 52 мг (65%) для комплексу празеодиму та 45 мг (56,25%) для комплексу неодиму. Для комплексу  $\text{PrL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  процес втрати маси відбувається у три стадії: перша — при температурі до 110 °C, друга — у діапазоні від 110 до 210 °C, третя — при 210–300 °C. Втрата маси на першій стадії становила 5,1 мг (6,4%), що відповідає трьом молекулам води (6,14%). При подальшому нагріванні відбувається деструкція комплексу. У випадку комплексу неодиму в інтервалі температур до 100 °C спостерігається незначна втрата маси — 2,0 мг (4,3%), що відповідає двом молекулам води (4,2%). Далі при температурі вище 270 °C спостерігається деструкція координаційної сполуки.

Таким чином, аналізуючи результати титрування та ІЧ-спектральних досліджень було зроблено припущення про загальний склад комплексів, що відповідає формулі  $\text{LnL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Дане припущення додатково було підтверджено термогравіметричними дослідженнями для комплексів празеодиму та неодиму, для яких визначено формули:  $\text{PrL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NdL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Для комплексів  $\text{LnL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  у спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР хімічні зсуви від протонів у більшості випадків мають уширений характер, що пов'язано з парамагнітними властивостями іонів лантаноїдів. Положення сигналів змінюються в досить широкому діапазоні і відповідають раніше отриманим даним [6].

*Таблиця 1.* Характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрах простих солей та комплексів на основі диметил-N-бензоїламідофосфату

Сполука	$\nu(\text{PO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{OH})$
HL	1242	1682	3144	—
LiL	1213	1548	—	—
NaL	1195	1544	—	—
CsL	1206	1535	—	—
CaL <sub>2</sub>	1188	1527	—	—
LaL <sub>3</sub> · $x\text{H}_2\text{O}$	1187	1520	—	3440
CeL <sub>3</sub> · $x\text{H}_2\text{O}$	1187	1520	—	3440
PrL <sub>3</sub> · $x\text{H}_2\text{O}$	1187	1519	—	3440
NdL <sub>3</sub> · $x\text{H}_2\text{O}$	1187	1520	—	3440
SmL <sub>3</sub> · $x\text{H}_2\text{O}$	1188	1525	—	3440
EuL <sub>3</sub> · $x\text{H}_2\text{O}$	1187	1522	—	3440
GdL <sub>3</sub> · $x\text{H}_2\text{O}$	1187	1525	—	3440
YbL <sub>3</sub> · $x\text{H}_2\text{O}$	1187	1526	—	3440
LuL <sub>3</sub> · $x\text{H}_2\text{O}$	1188	1529	—	3440
CeL <sub>3</sub> Dipy	1186	1520	—	—
PrL <sub>3</sub> Dipy	1184	1519	—	—
NdL <sub>3</sub> Dipy	1186	1520	—	—
EuL <sub>3</sub> Dipy	1186	1526	—	—
LaL <sub>3</sub> Phen	1185	1516	—	—
PrL <sub>3</sub> Phen	1186	1517	—	—
NdL <sub>3</sub> Phen	1184	1516	—	—
EuL <sub>3</sub> Phen	1184	1518	—	—
GdL <sub>3</sub> Phen	1184	1519	—	—
YbL <sub>3</sub> Phen	1184	1521	—	—

<sup>1</sup>H ЯМР спектральні дослідження в ряду сполук LnL<sub>3</sub>Phen та LnL<sub>3</sub>Dipy було проведено для LaL<sub>3</sub>Phen, NdL<sub>3</sub>Phen, EuL<sub>3</sub>Phen, NdL<sub>3</sub>Dipy та EuL<sub>3</sub>Dipy. В спектрі LaL<sub>3</sub>Phen у ДМСО-d<sub>6</sub> в області від 7 до 9,5 м. ч. спостерігається ряд сигналів від ароматичної частини L<sup>-</sup> та фенантролінового ліганду, інтегральні інтенсивності яких відповідають співвідношенню LaL<sub>3</sub> : Phen = 1 : 1. Сигнал від метоксигруп координованих лігандин L<sup>-</sup> розташований при 3,6 м. ч. у вигляді симетричного мультиплету. Відносно аналогічного сигналу в спектрі натрієвої солі він зсунутий у слабке поле, що свідчить про координацію ліганду до іону лантану. Такий зсув можна пояснити перерозподілом електронної густини в депротонованому лігандині при координації та виникненні π-спряження у хелатному циклі. В спектрах <sup>1</sup>H ЯМР для фенантролінових комплексів неодиму та европію фіксується аналогічна ситуація, але сигнали уширені при порівнянні зі спектром LaL<sub>3</sub>Phen.

Протонні сигнали в спектрах у ДМСО-d<sub>6</sub> для комплексів NdL<sub>3</sub>Dipy та EuL<sub>3</sub>Dipy проявляються у вигляді уширенних мультиплетів. Так, в області від 7 до 10 м. ч. для неодиму та від 6,5 до 9,0 м. ч. для европію, як і у випадку фенантролінових комплексів, спостерігаються сигнали від фенільних замісників ліганду L<sup>-</sup> та дипіридилу. Сигнал від метоксигруп знаходитьться при 4,3 м. ч. для NdL<sub>3</sub>Dipy та 2,8 м. ч. для EuL<sub>3</sub>Dipy.

У спектрах <sup>31</sup>P ЯМР ліганду HL в ацетоні сигнал атома фосфору спостерігається у вигляді симетричного мультиплету, який при депротонуванні ліганду зміщується у слабке поле (2,0 м. ч. для HL, 14,7 м. ч. для NaL та 15,2 м. ч. для CsL). У випадку LnL<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, LnL<sub>3</sub>Phen та LnL<sub>3</sub>Dipy в спектрах ацетонових розчинів також спостерігається один, що свідчить про еквівалентність атомів фосфору в молекулах комплексів.

Електронні спектри поглинання лантаноїдів дають змогу фіксувати незначні зсуви та зміну інтенсивності при комплексоутворенні внаслідок зміни оточення центрального іона. За величиною і характером розщеплення можна судити про геометрію комплексу та силу поля лігандин, за величиною зміщення — про ступінь ковалентності зв'язку [10]. Для отримання додаткової інформації про симетрію оточення іонів лантаноїдів використовують величини сил осциляторів [11].

Електронні спектри поглинання в області надчутливого переходу <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>–<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>, <sup>2</sup>G<sub>7/2</sub> (550–620 нм), а також в області переходу <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>–<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> (420–440 нм) для серії розчинів систем NdL<sub>3</sub> — Dipy (або Phen) з постійною концентрацією *tris*-комpleksу неодиму NdL<sub>3</sub> і змінною концентрацією додаткового ліганду 2,2'-дипіридилу або 1,10-фенантроліну в ацетоні, ацетонітрилі, спиртах, бензолі та толуолі демонструють рис. 1–3.

В області надчутливого переходу при додаванні Dipy або Phen у всіх розчинах спостерігається деяке зміщення смуг, зокрема довгохвильове зміщення смуги при 572 нм і короткохвильове — при 583 нм. Аналізуючи вигляд електронних спектрів у цій області для розчинів NdL<sub>3</sub> без додавання Dipy або Phen та розчинів з додатковим лігандом, можна зробити висновок про восьмикоординаційне оточення атома неодиму для всіх випадків [12].

В ацетоновому та ацетонітильному розчинах, що містять комплексну часточку NdL<sub>3</sub> в області переходу <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>–<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>, спостерігається неоднорідно уширенна смуга поглинання, яка при додаванні додаткового ліганду в співвідношенні 1 : 1 стає симетричною, звужується і зміщується в довгохвильову область (430,6 нм) (див. рис. 1), що може бути пояснене домінуванням у розчинах комплексів NdL<sub>3</sub>Dipy або NdL<sub>3</sub>Phen. При подальшому додаванні амінного ліганду дана смуга не змінює свого профілю та положення, що свідчить про встановлення рівноваги.

У розчинах бензолу та толуолу в області переходу <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>–<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> для координаційно ненасиченого комплексу NdL<sub>3</sub> спостерігається розщеплення смуги з максимумами при 429,9

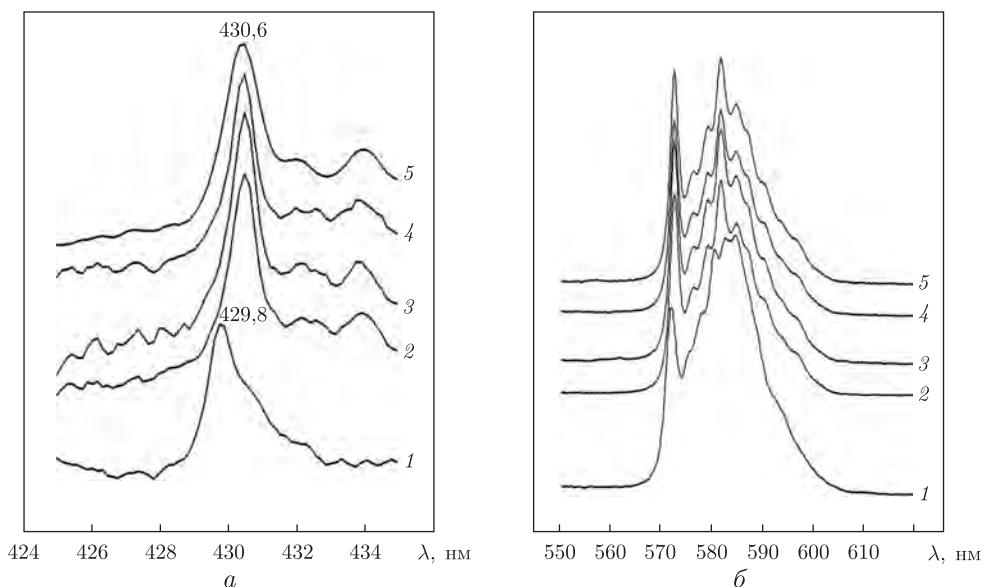


Рис. 1. Електронні спектри поглинання в області переходу  $^4\text{I}_{9/2} - ^2\text{P}_{1/2}$  (а) та надчутливого переходу (б) серії розчинів систем  $\text{NdL}_3 : \text{Dipy}$  в ацетонітрилі з постійною концентрацією *tris*-комплексу  $\text{NdL}_3$  і змінною концентрацією дипіридилу.  
Співвідношення *tris*-комплекс : Dipy: 1 – 1 : 0; 2 – 1 : 1; 3 – 1 : 2; 4 – 1 : 3; 5 – 1 : 4

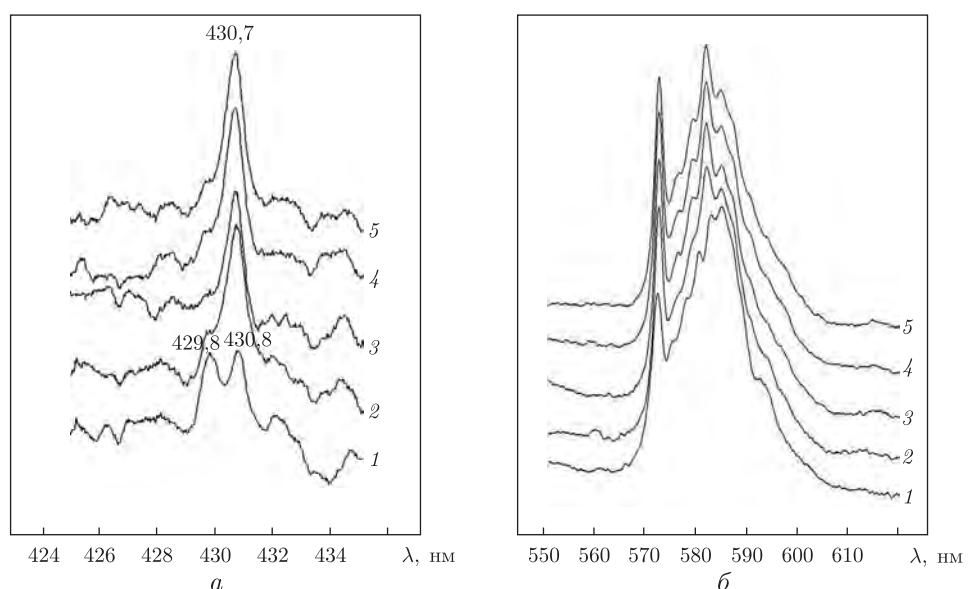


Рис. 2. Електронні спектри поглинання в області переходу  $^4\text{I}_{9/2} - ^2\text{P}_{1/2}$  (а) та надчутливого переходу (б) серії розчинів систем  $\text{NdL}_3 : \text{Dipy}$  у бензолі з постійною концентрацією *tris*-комплексу  $\text{NdL}_3$  та змінною концентрацією дипіридилу.  
Співвідношення *tris*-комплекс : Dipy: 1 – 1 : 0; 2 – 1 : 1; 3 – 1 : 2; 4 – 1 : 3; 5 – 1 : 4

й 430,7 нм, що свідчить про наявність у розчині двох типів комплексних частинок. Зважаючи на те, що при цьому профіль спектра в області надчутливого переходу відповідає координаційному числу 8, можна запропонувати таку схему рівноваги в розчині:

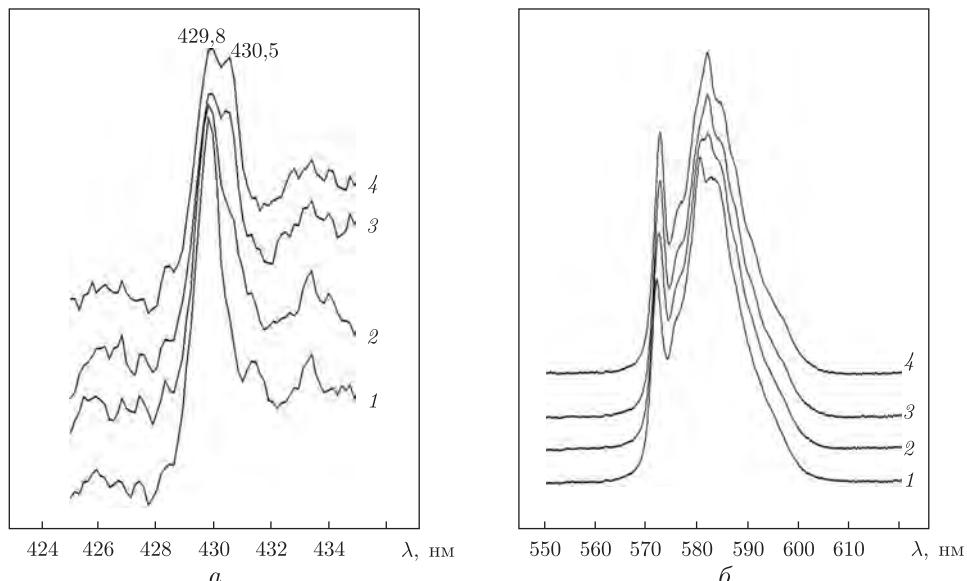


Рис. 3. Електронні спектри поглинання в області переходу  $^4\text{I}_{9/2} - ^2\text{P}_{1/2}$  (а) та надчутливого переходу (б) серії розчинів систем  $\text{NdL}_3 : \text{Dipy}$  в етанолі з постійною концентрацією *tris*-комплексу  $\text{NdL}_3$  та змінною концентрацією дипіридилу.  
Співвідношення *tris*-комплекс : Dipy: 1 – 1 : 0; 2 – 1 : 1; 3 – 1 : 2; 4 – 1 : 3; 5 – 1 : 4



При додаванні 2,2'-дипіридилу до розчину комплексу в співвідношенні 1 : 1 відбувається різке зменшення інтенсивності компоненти при 429,9 нм і зростання інтенсивності компоненти при 430,7 нм. Причому вже при співвідношенні  $\text{NdL}_3 : \text{Dipy}$  як 1 : 2 перша компонента повністю зникає (див. рис. 2). Таку закономірність можна пояснити зменшенням концентрації вихідного сольватокомплексу неодиму внаслідок зміщення рівноваги в бік утворення змішанолігандної координаційної сполуки. Аналогічна картина спостерігається і для систем з 1,10-фенантроліном.

У спиртових (метанольному, етанольному та бутанольному) розчинах в області переходу  $^4\text{I}_{9/2} - ^2\text{P}_{1/2}$  спостерігається одна дещо асиметрична смуга поглинання при 429,8 нм, яка уширюється при поступовому введені в розчин Dipy і стає все більш неоднорідною, з подальшим розділенням на дві компоненти (429,8 й 430,5 нм) при співвідношенні  $\text{NdL}_3 : \text{Dipy}$  як 1 : 4 (див. рис. 3). Така природа відповідних смуг може пояснюватися встановленням у розчинах складної рівноваги внаслідок конкуруючої комплексоутворюючої дії сольватуючих молекул розчинника та амінних лігандів. В етанольному та бутанольному розчинах при додаванні дипіридилу до трискомплексу у співвідношенні 4 : 1 спостерігається випадіння осаду, який відповідає складу  $\text{NdL}_3\text{Dipy}$ . У випадку 1,10-фенантроліном як додаткового ліганду спостерігається схожа ситуація.

Електронні спектри відбивання для комплексу  $\text{NdL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ілюструє рис. 4. Положення і форма смуг надчутливого переходу вказує на восьмикоординатне оточення атомів неодиму, що узгоджується з даними термогравіметричного аналізу, які свідчать на присутність у комплексі двох молекул води.

Для порівняння нами досліджено спектри поглинання розчинів комплексу  $\text{NdL}_3\text{Dipy}$  у всіх вказаних вище розчинниках. Положення максимумів смуг поглинання збігається

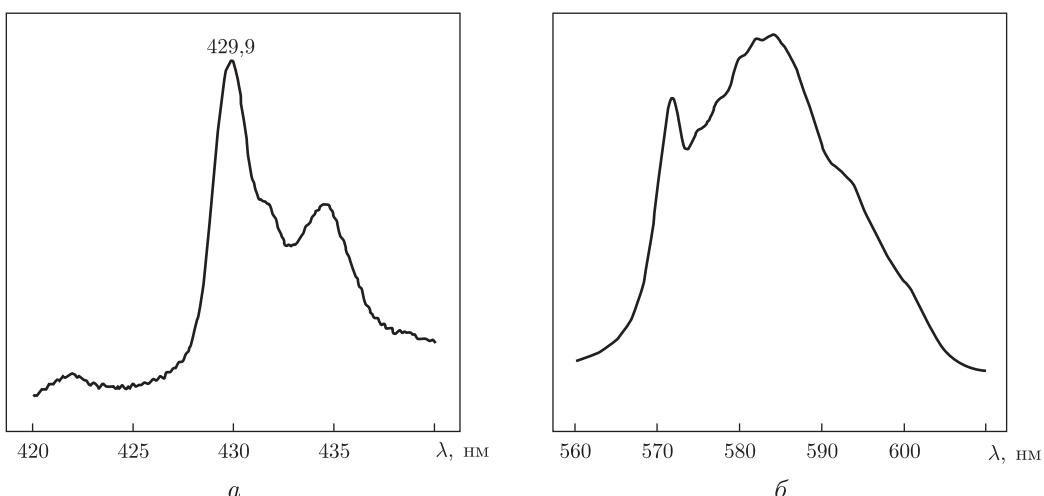


Рис. 4. Електронні спектри дифузного відбиття в області  $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$  (а) та надчутливого переходу (б) для комплексу  $NdL_3 \cdot 2H_2O$

Таблиця 2. Значення сил осциляторів, визначених для діапазону надчутливого переходу

Сполука (співвідношення)	$P \cdot 10^8$						
	ацетон	ацетонітрил	метанол	етанол	бутанол	толуол	бензол
$NdL_3$	2930	2984	2510	2500	2720	3008	3080
$NdL_3 : Dipy (1 : 1)$	2660	2894	2490	2530	2740	3062	3160
$NdL_3 : Dipy (1 : 2)$	2640	2798	2460	2520	2720	2959	3100
$NdL_3 : Dipy (1 : 3)$	2570	2742	2400	2490	—	2896	3030
$NdL_3 : Dipy (1 : 4)$	2580	2653	2360	—	—	2792	3090
$NdL_3 Dipy$	3060	2863	2513	2480	2750	2995	3200

Примітка. Прочерк — випадіння осаду.

з такими, які спостерігаються для систем  $NdL_3$ -Dipy. Довгохвильовий зсув смуги в усіх розчинах змішанолігандного комплексу неодиму в області переходу  $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$  при порівнянні з відповідною смugoю для *tris*-комpleksu свідчить про більшу частку ковалентності зв'язку для першого.

Значення сил осциляторів  $f-f$  переходів для досліджених систем, розраховані для смуги переходу  $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}$ ,  $^4G_{7/2}$  (спектральний діапазон 550–620 нм), демонструє табл. 2. Відносна похибка розрахунків знаходиться в межах 3%. У більшості випадків найвищі значення спостерігаються для розчинів  $NdL_3$  (без додавання додаткового ліганду) та для розчинів комплексів  $NdL_3 Dipy$ . При цьому величина сили осцилятора збільшується в ряду: ароматичний розчинник > ацетон, ацетонітрил > спирти.

1. Tsukube H., Shinoda S. Lanthanide complexes in molecular recognition and chirality sensing of biological substrates // Chem. Rev. – 2002. – **102**, No 6. – P. 2389–2403.
2. Mathis G. Probing molecular interactions with homogeneous techniques based on rare earth cryptates and fluorescence energy transfer // Clinical Chem. – 1995. – **41**, No 9. – P. 1391–397.
3. Amiot C. L., Xu S., Liang S. et al. Near-infrared fluorescent materials for sensing of biological targets // Sensors. – 2008. – **8**. – P. 3082–3105.
4. Каткова М. А., Витухновский А. Г., Бочкарев Н. М. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. – 2005. – **74**, № 12. – С. 1193–1215.

5. Деркач Г. И., Шокол В. А., Кирсанов А. В. Диэфиры ациламидофосфорных кислот // Журн. общ. химии. – 1960. – **30**, вып. 9./10. – С. 3393–3396.
6. Половинко В. В., Рудзевич В. Д., Амирханов В. М. Синтез и исследование координационных соединений РЗЭ с диметиловым эфиром бензоиламидофосфорной кислоты // Журн. неорган. химии. – 1994. – **39**, № 4. – С. 640–643.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – Москва: Химия, 1970. – 360 с.
8. Деркач Г. И., Губницкая Е. С., Шокол В. А. и др. ИК спектры трихлорфосфазоацилов и их производных // Журн. общ. химии. – 1964. – **34**, вып. 1. – С. 82–87.
9. Скопенко В. В., Амирханов В. М., Слива Т. Ю. и др. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих  $\beta$ -дикетонов и их структурных аналогов // Успехи химии. – 2004. – Вып. 73, № 8. – С. 797–810.
10. Яцимирский К. Б., Давиденко Н. К., Костромина Н. А., Терновая Т. В. Определение химического строения координационных соединений лантаноидов на основе их спектров поглощения // Теорет. и эксперим. химия. – 1965. – **1**, № 1. – С. 100–105.
11. Полуэтков Н. С. Спектроскопия в координационной и аналитической химии. – Киев: Наук. думка, 1990. – 222 с.
12. Овчинников В. А., Амирханов В. М., Домасевич К. В. и др. Синтез и исследование координационных соединений лантанидов, содержащих N,N'-тетраэтил-N''-трихлорацетилфосфортиамид и 2,2'-дипиридинил. Структура *tris*(N,N'-тетраэтил-N''-трихлорацетилфосфортиамидо)2,2'-дипиридинил-европия (III) // Журн. неорган. химии. – 2001. – **46**, № 4. – С. 615–622.

*Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка*

*Надійшло до редакції 17.05.2012*

**Н. С. Каряка, Т. Ю. Слива, В. В. Трачевский, К. А. Знов'як,  
В. М. Амирханов**

**Синтез и спектральные исследования комплексов лантаноидов на основе диметил-N-бензоиламидофосфата в неводных растворах и кристаллическом состоянии**

*Синтезированы средние соли MeL (Me – Li, Na, Cs), CaL<sub>2</sub> на основе лиганда карбациламидофосфатного типа диметил-N-бензоиламидофосфата (HL) и координационные соединения лантаноидов с общей формулой LnL<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, LnL<sub>3</sub>Phen и LnL<sub>3</sub>Dipy, где Phen = 1,10-фенантролин, Dipy = 2,2'-дипиридинил. На основании ИК, ЯМР спектроскопии, элементного анализа и термогравиметрических исследований предложено способ координации лигандов и состав координационных соединений. Проведены спектральные исследования комплексов неодима.*

**N. S. Kariaka, T. Yu. Sliva, V. V. Trachevsky, K. O. Znovjyak,  
V. M. Amirkhanov**

**Synthesis and spectral investigations of lanthanide complexes based on dimethyl-N-benzoylamidophosphate in nonaqueous solutions and in the crystalline state**

*Neutral salts MeL (Me – Li, Na, Cs), CaL<sub>2</sub> and coordination compounds of lanthanides with the general formulas LnL<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, LnL<sub>3</sub>Phen, and LnL<sub>3</sub>Dipy, where Phen = 1,10-phenanthroline, Dipy = 2,2'-dipyridyl, based on carbacylamidophosphate ligand dimethyl-N-benzoylamidophosphate (HL) have been synthesized. The ligand coordination mode and structures of complexes have been characterized by IR, NMR spectroscopy, element analysis, and thermogravimetry. The spectral properties of neodymium complexes have been studied.*

Л. В. Макеєва, І. І. Гладир, Р. А. Рожнова, І. Б. Демченко

## Розробка методу синтезу фолат-кон'югованого фероцену

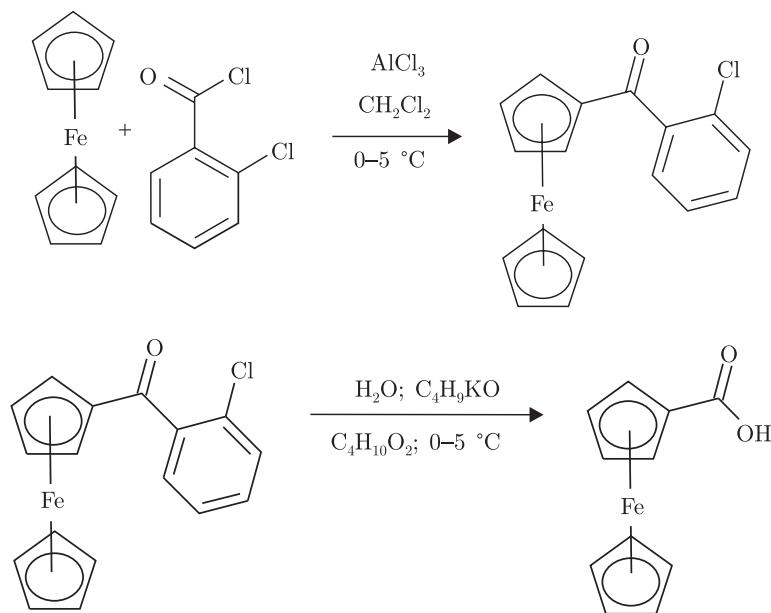
(Представлено академіком НАН України Е. В. Лебедевим)

Розроблено метод кон'югації фолієвої кислоти до фероцену через стадію синтезу фероценкарбонової кислоти. Встановлено оптимальні умови синтезу фолат-кон'югованого фероцену шляхом проведення ряду модельних реакцій фолієвої кислоти з N,N'-діциклогексилкарбодіімідом.

На сучасному етапі розвитку хімії високомолекулярних сполук головним завданням є розробка нових полімерних матеріалів для різних галузей науки, техніки і медицини. Науковий інтерес представляють полімерні матеріали на основі поліуретанів, до складу яких можуть входити лікарські препарати, біологічно активні матеріали, а також металоорганічні сполуки, представником яких є фероцен. Відоме використання фероцену в медичній практиці як магніточутливого матеріалу в гіпертермії злоякісних новоутворень. Функціоналізація фероцену дозволить синтезувати фолат-кон'юганий фероцен, який може бути використаний в медичній практиці для ефективного селективного транспорту лікарських речовин у місце патології, а також при розробці нових полімерних імплантатійних матеріалів.

Мета нашої роботи — розробка методу кон'югації фолієвої кислоти до фероцену через стадію синтезу фероценкарбонової кислоти (ФКК). Для цього було проведено функціоналізацію фероцену та синтезовано ФКК методом, описаним у статті [1].

Функціоналізація фероцену проходила за схемою 1:



© Л. В. Макеєва, І. І. Гладир, Р. А. Рожнова, І. Б. Демченко, 2013

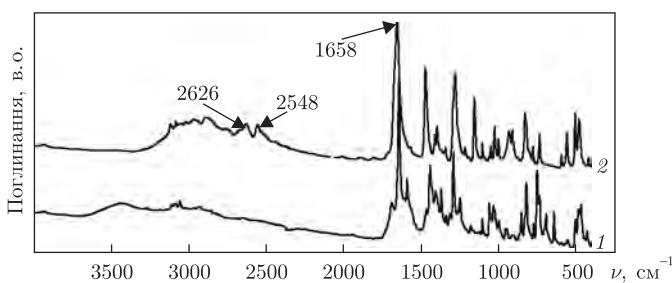


Рис. 1. ІЧ-спектри: 1 — 2-хлоробензолфороцен; 2 — фороценкарбонова кислота

ФКК синтезували в дві стадії. Перша — отримання 2-хлоробензолфороцену з подальшою перекристалізацією у *n*-гептані (“Merck”). 2-Хлоробензолфороценом є голчасті кристали червоного кольору, що розчинні в органічних розчинниках з т. пл. 91–95 °C. Вихід цільового продукту 68,3%. Друга — синтез ФКК, яку отримували у вигляді порошку жовтого кольору, стійкого до зовнішнього середовища та розчинного в органічних розчинниках (ДМСО, ДМФА, DMAA) з т. пл. 182–198 °C. Вихід продукту 67,7%.

Хімічну будову продуктів реакції досліджували методами ІЧ та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії. ІЧ-спектри знімали на спектрометрі фірми “Bruker” з фур’є-перетворенням “Tensor-37”. Зразки виготовляли шляхом таблетування порошків з KBr. Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до [2]. Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР реєстрували на спектрометрі “Varian VXR-300” у розчині повністю дейтерованого DMSO-d6, внутрішній стандарт — тетраметилсилан. Ідентифікацію смуг поглинання зроблено, згідно з даними роботи [3].

ІЧ-спектр 2-хлоробензолфороцену має характерні смуги поглинання, які відповідають за валентні коливання зв’язків  $\nu \text{ C=O}$  при  $1644 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu \text{ C-Cl}$  при  $699$  й  $649 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu \text{ C-H}$  бензольного кільця при  $3054 \text{ cm}^{-1}$  та  $\delta \text{ C=C}$  площинні коливання бензольного кільця при  $1591 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1).

Фороценкарбонова кислота характеризується смугами  $\nu$  коливань OH-груп з максимумом  $3430 \text{ cm}^{-1}$ , валентними коливаннями іонного карбоксилу при  $2626$  та  $2548 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu \text{ C=O}$  при  $1655 \text{ cm}^{-1}$  та  $\nu \text{ C-O}$  при  $1164 \text{ cm}^{-1}$  (див. рис. 1). Із зіставлення та аналізу ІЧ-спектрів цих двох речовин видно, що в процесі реакції відбулися зміни, які підтверджують перебіг реакції:

- практично зникли смуга  $\nu \text{ CH}$  бензолу при  $3053 \text{ cm}^{-1}$  та повністю смуга  $\delta \text{ C=C}$  (площинних коливань) бензолу при  $1591 \text{ cm}^{-1}$ ;
- з’явилися смуги валентних коливань іонного карбоксилу при  $2626$  та  $2548 \text{ cm}^{-1}$ . Смуга  $\nu \text{ C=O}$  змістилася в область більших частот при  $1644$  до  $1655 \text{ cm}^{-1}$ , з’явила нова смуга  $\nu \text{ C-O}$  — при  $1160 \text{ cm}^{-1}$ ;
- зникли смуги  $\nu$  коливань зв’язку  $\text{C-Cl}$  при  $699$  та  $649 \text{ cm}^{-1}$ , помітне невелике збільшення інтенсивності  $\nu$  і  $\delta$  коливань CH-груп.

Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР фороцену, 2-хлоробензолфороцену та ФКК демонструє рис. 2.

На  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрі фороцену (рис. 2, а) присутні сигнали — 4,1–4,2 м. ч. — сигнали двох цикlopentадієнільних кілець ( $10\text{H}$ ); сигнали розчинників: 2,5 м. ч. — сигнал диметилсульфоксиду; 3,3 м. ч. — сигнал води.

На  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрі 2-хлоробензолфороцену (див. б на рис. 2) присутні сигнали 7,4–7,6 м. ч. — Ar— ( $4\text{H}$ ); 4,6 м. ч., 4,7 м. ч. — сигнали цикlopentадієнільного кільця (сигнали 3 й 2 відповідно) ( $2\text{H} + 2\text{H}$ ); 4,3 м. ч. — сигнали цикlopentадієнільного кільця ( $5\text{H}$ ).

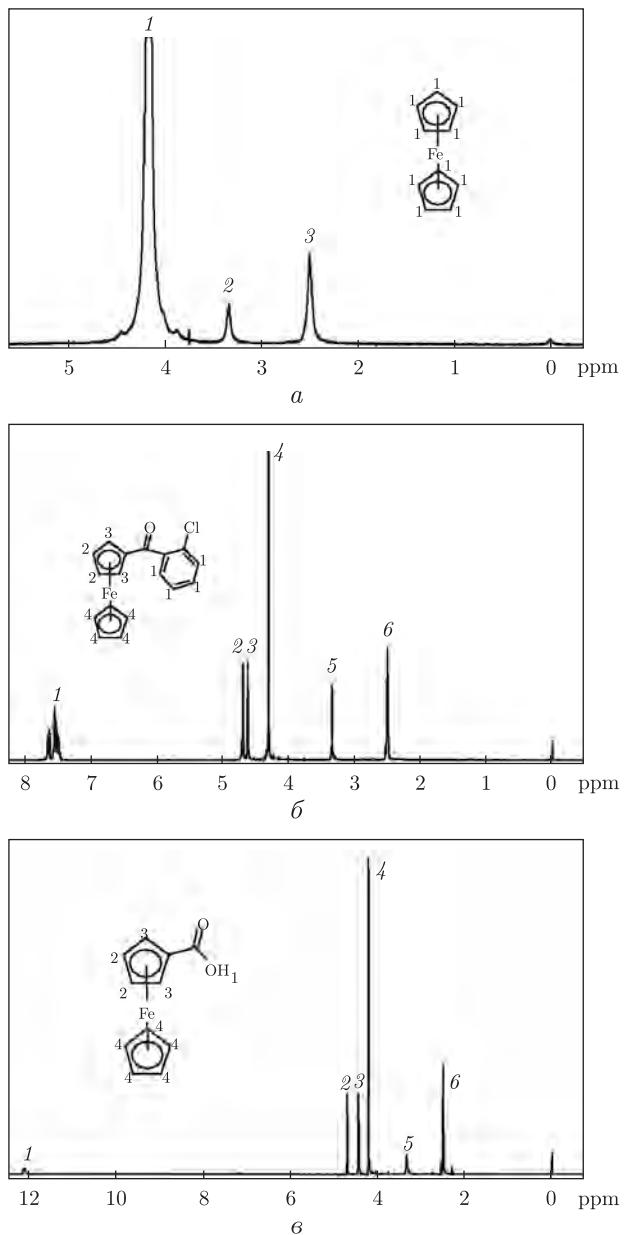


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектри: *a* — фероцен; *б* — 2-хлоробензолфероцен; *в* — фероценкарбонова кислота

При порівнянні  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра ФКК (див. *в* на рис. 2) з  $^1\text{H}$  ЯМР-спектром 2-хлоробензолфероцена (див. *б* на рис. 2) відрізняється відсутність сигналів коливання протонів бензольного кільця  $-\text{Ar}-$  (4Н). Сигнал 12,1 м. ч. — сигнал карбоксильної групи (1Н). На підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що синтез ФКК проходить за схемою 1.

Відомо, що  $\text{N},\text{N}'$ -дициклогексилкарбодіїмід (ДСС) має високу реакційну здатність [4], яка зумовлює можливість його взаємодії з карбоксильними та аміногрупами фолієвої кислоти (ФК). Для розробки методу синтезу фолат-кон'югованого фероцена було проведено модельні реакції між ФК та ДСС за різних умов.

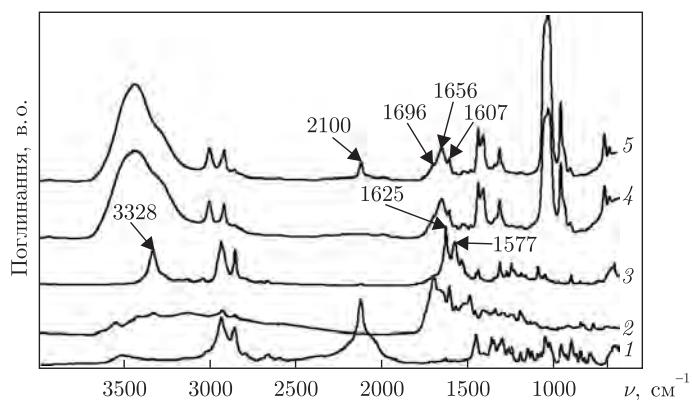


Рис. 3. ІЧ-спектри: 1 — ДСС; 2 — фолієва кислота; 3 — продукт взаємодії ФК з ДСС (модельна реакція 2); 4 — продукт взаємодії ФК з ДСС (модельна реакція 1); 5 — продукт взаємодії ФК з ДСС з триетиламіном (модельна реакція 3)

Нами було проведено три модельні реакції:

- 1) при мольному співвідношенні ФК : ДСС = 1 : 1 у середовищі ДМСО,  $t = 24$  год;
- 2) при мольному співвідношенні ФК : ДСС = 1 : 1 у середовищі ДМСО у присутності піридину як катализатора;
- 3) при мольному співвідношенні ФК : ТЕА : ДСС = 1 : 2 : 1 у середовищі ДМСО з використанням триетиламіну (ТЕА) для блокування кислотних груп ФК.

Перебіг реакцій контролювали методом ІЧ спектроскопії (рис. 3).

Для проведення модельних реакцій ФК при переміщуванні розчиняли у ДМСО при температурі 65–70 °C в атмосфері сухого аргону. ДСС додавали при кімнатній температурі при мольному співвідношенні 1 : 1. Реакція проходила впродовж 24 год.

Першу модельну реакцію контролювали методом ІЧ спектроскопії на вміст карбоксильних груп ФК. Встановлено, що профіль смуги при  $1726\text{ cm}^{-1}$ , який характеризує  $\nu$  коливання іонізованої групи кислотного залишку, змінюється. Помітно зсув смуг у зону нижчих частот 1607, 1656 і  $1696\text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про часткову взаємодію карбодіімідних груп ДСС з кислотними групами ФК. Перерозподіл смуги коливань  $\nu\text{ C=O}$  при  $2100\text{ cm}^{-1}$  свідчить про розклад карбодіімідної групи непрореагованого залишку ДСС. Реакційна суміш стає непрозорою і дуже густою, що унеможливлює подальший синтез.

У другій модельній реакції в присутності піридину як катализатора N=C=N-групи ДСС реагують з кислотними групами ФК з утворенням нових амінних і сечовинних груп. У результаті реакції зникає смуга коливань  $2100\text{ cm}^{-1}$ , характерна для карбодіімідної групи ДСС і з'являються нові смуги поглинання:

при  $1625\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C=O}$ ), яка відповідає структурам типу  $-\text{NHCONH}-$ ;

смуга поглинання  $3328\text{ cm}^{-1}$ , яка відповідає при валентних коливаннях NH-груп, зв'язаних водневими зв'язками;

нові смуги  $\delta\text{ NH}$  при  $1577$  й  $1538\text{ cm}^{-1}$ , які відсутні на ІЧ-спектрі ФК.

Такі зміни ІЧ-спектра підтверджують перебіг реакції.

Отже, при застосуванні піридину утворюється побічний продукт, який буде заважати подальшій модифікації ФК.

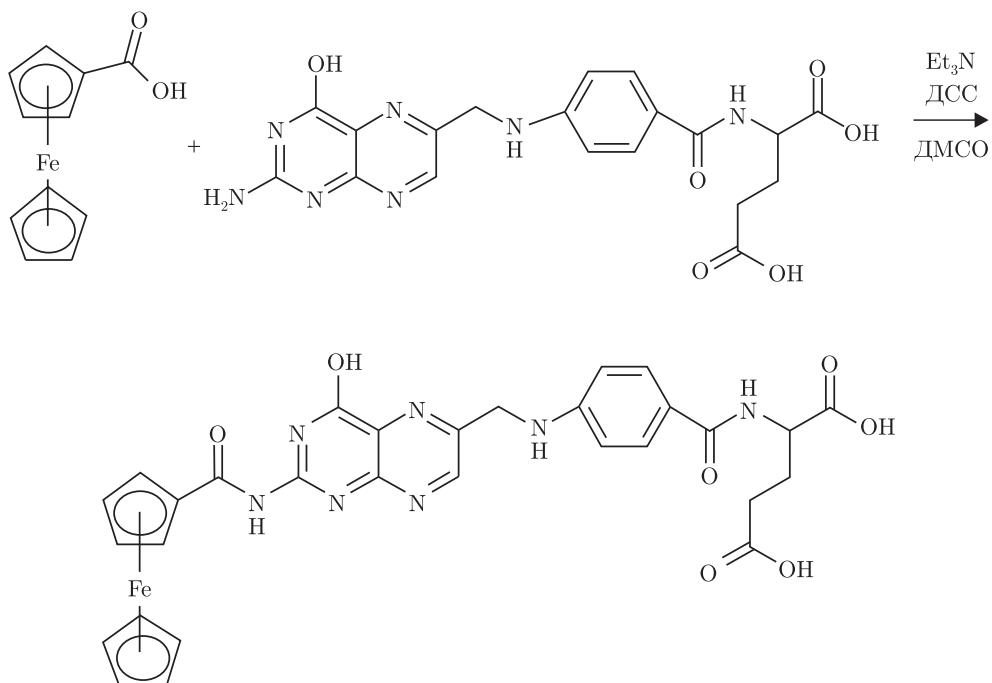
У третьій модельній реакції з метою блокування карбоксильних груп до розчину ФК у ДМСО додавали ТЕА [5]. Взаємодія між ФК й ТЕА підтверджується характерними змі-

нами на ІЧ-спектрі, як описано для модельної реакції 1, крім смуги коливань при  $2100\text{ cm}^{-1}$ , яка свідчить про наявність  $\nu\text{ C=O}$  карбодіімідної групи ДСС.

Після того, як було заблоковано кислотні групи (зникнення смуги валентних коливань  $\nu\text{ COOH}$  при  $1726\text{ cm}^{-1}$ ), до розчину додавали ДСС. Реакція проходила впродовж 24 год, перебіг реакції контролювали за допомогою ІЧ-спектрів. Було встановлено, що за даних умов ДСС не вступає у реакцію з ФК, утворюється механічна суміш вихідних речовин.

Для підтвердження даних, отриманих в результаті модельних реакцій, було проведено синтез між ФКК та ФК як без ініціатора реакції ДСС, так і з додаванням ДСС при кімнатній температурі впродовж 24 год.

Кон'югацію ФК до ФКК проводили за схемою 2:



Отже, проведено дослідження взаємодії між ФК (крива 2, на рис. 4) та ФКК (крива 1) при мольному співвідношенні ФК : ФКК = 1 : 1 у середовищі ДМСО при перемішуванні в атмосфері сухого аргону без додавання ДСС. З метою блокування кислотних груп ФК додавали ТЕА при мольному співвідношенні ФК : ТЕА = 1 : 2. Реакція проходила впродовж 48 год при кімнатній температурі. За даними ІЧ спектроскопічних досліджень (крива 3), реакція не відбулася, утворилася суміш вихідних речовин.

Другий синтез проводили при додаванні ДСС як ініціатора реакції при мольному співвідношенні ФК : ДСС = 1 : 2 за інших незмінних умов. Реакція проходила 24 год. На ІЧ-спектрі продукту реакції (див. криву 4 на рис. 4) спостерігається зникнення смуг коливання при  $2632$  та  $2550\text{ cm}^{-1}$ , які характеризують коливання іонізованої групи кислотного залишку ФКК. З'явилися нові смуги при  $1529$  та  $1651\text{ cm}^{-1}$ , які відповідають за  $\nu\text{ C=O}$  і  $\delta\text{ NH}$  різних груп, а також з'являється нова смуга  $\nu\text{ NH}$  при  $3300\text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про додаткове утворення амідного зв'язку. Ці смуги не становлять суму вихідних речовин, тобто можна зробити висновок, що реакція відбулася.

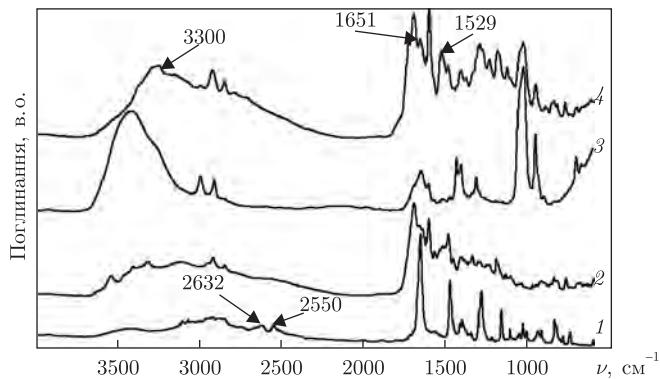


Рис. 4. ІЧ-спектри: 1 — фероценкарбонова кислота; 2 — фолієва кислота; 3 — суміш ФК і ФКК; 4 — фолат-кон'югований фероцен

Продукт реакції, виділений із суміші діетилетеру і етанолу (1 : 1), був отриманий у вигляді темно-коричневих кристалів з т. розкл. 155–160 °C, яка відрізняється від т. розкл. ФК 250 °C. Вихід продукту 48,5%.

Таким чином, у результаті проведеної роботи розроблено метод синтезу фолат-кон'югованого фероцену через стадію синтезу ФКК та встановлено оптимальні умови синтезу фолат-кон'югованого фероцену шляхом проведення ряду модельних реакцій ФК з ДСС.

1. Reeves P. C. Carboxylation of aromatic compounds: ferrocenecarboxylic acid // Organic Synth. – 1988. – 6. – Р. 625.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. – Москва, 1957. – 444 с.
3. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффолер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: Пер. с англ. – Москва: Мир; БИНОМ. Лаб. знаний, 2006. – 438 с.
4. Бочаров Б. В. Достижения в химии карбодииimidов // Успехи химии. – 1965. – **34**, № 3. – С. 488–502.
5. Андрюшина О. С., Галатенко Н. А., Рожнова Р. А., Кисельова Т. О. Розробка шляхів хімічної модифікації поліуретанів фолієвою кислотою // Доп. НАН України. – 2010. – № 1. – С. 138–142.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 05.06.2012*

**Л. В. Макеєва, І. І. Гладырь, Р. А. Рожнова, І. Б. Демченко**

### Разработка метода синтеза фолат-конъюгированного ферроцена

Разработан метод конъюгации фолиевой кислоты с ферроценом через стадию синтеза ферроценкарбоновой кислоты. Установлены оптимальные условия синтеза фолат-конъюгированного ферроцена путем проведения ряда модельных реакций фолиевой кислоты с N,N'-дициклогексилкарбодииидом.

**L. V. Makeieva, I. I. Gladyr, R. A. Roznova, I. B. Demchenko**

### The development of the method of synthesis of folate-ferrocene conjugate

*The method of folic acid conjugation to ferrocene due to the synthesis of ferrocenecarboxylic acid is developed. The optimal conditions of synthesis of folate-ferrocene conjugate are determined via a number of model reactions of folic acid with N,N'-dicyclohexylcarbodiimide.*

Г. О. Огар, Л. В. Долинська, О. М. Шевчук, В. С. Токарев

## Синтез та властивості макрофотоініціатора на основі бензоїну

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

Синтезовано новий макрофотоініціатор на основі бензоїну і статистичного коолігомеру метилметакрилату з малеїновим ангідридом. Фрагменти бензоїну приєднувались до макромолекул коолігомеру у вигляді естерів бензоїну внаслідок взаємодії його гідроксильної групи з ангідридними групами коолігомеру. Хімічна будова макрофотоініціатора підтверджена УФ та ІЧ спектроскопіями. Показано, що отриманий макрофотоініціатор є більш ефективним ініціатором структурування поліестерних композицій, ніж вихідний бензоїн.

Існує потреба у композиційних матеріалах, що швидко отверджуються при кімнатній температурі, але можуть тривалий час зберігати життєздатність за нормальніх умов. Такі матеріали потрібні, зокрема, для стоматології, поліграфії, мікроелектроніки тощо. Ця задача розв'язується в процесі створення полімерних матеріалів, які містять у своєму складі фотоініціатори та тверднуть під УФ опромінюванням кварцової лампи або лазера [1, 2]. Як фотоініціатори використовують здебільшого низькомолекулярні ароматичні кетони та їх похідні. Разом з тим певний теоретичний і практичний інтерес представляють полімерні фотоініціатори. Це макромолекулярні системи, що містять прищеплені або внутрішньоланцюгові хромофори, які при абсорбції світла генерують активні частинки, що здатні ініціювати полімеризацію або перехресне зв'язування моно- чи мультифункціональних мономерів і олігомерів [1–6]. Полімерні фотоініціатори мають низку переваг порівняно з низькомолекулярними, оскільки крім ініціюючих вони можуть також виявляти поверхнево-активні, адсорбційні, загущаючі властивості. З теоретичної точки зору цікавим є питання впливу макроланцюгів на фотоініціювальну здатність хромофорних угруповань порівняно з їх низькомолекулярними аналогами.

Метою даної роботи є синтез макрофотоініціаторів на основі бензоїну (Бз), який має широке промислове застосування, і порівняння їх ініціюючих властивостей з вихідним Бз. Синтез макрофотоініціаторів здійснювали реакцією полімераналогічного перетворення коолігомеру метилметакрилату з малеїновим ангідридом при взаємодії з бензоїном за механізмом ацилювання спиртів ангідридами [7].

**Експериментальна частина.** *Вихідні матеріали.* Малеїновий ангідрид (Aldrich), вміст основної речовини 99%, перед застосуванням перекристалізовували; метилметакрилат (Aldrich), вміст основної речовини 99%, перед застосуванням переганяли в тоці аргону; бензоїн (Aldrich) використовували без додаткової очистки. Розчинники: етилацетат, гексан, *o*-ксилен — перед застосуванням попередньо висушували і зберігали над прожареним MgSO<sub>4</sub>.

*Синтез коолігомеру метилметакрилату і малеїнового ангідриду* (ММА–МА) здійснювали звичайною радикальною кополімеризацією в етилацетаті при мольному співвідношенні вихідних мономерів 1 : 1, у присутності 2% пероксиду лаурилу як ініціатора та 10%

---

© Г. О. Огар, Л. В. Долинська, О. М. Шевчук, В. С. Токарев, 2013

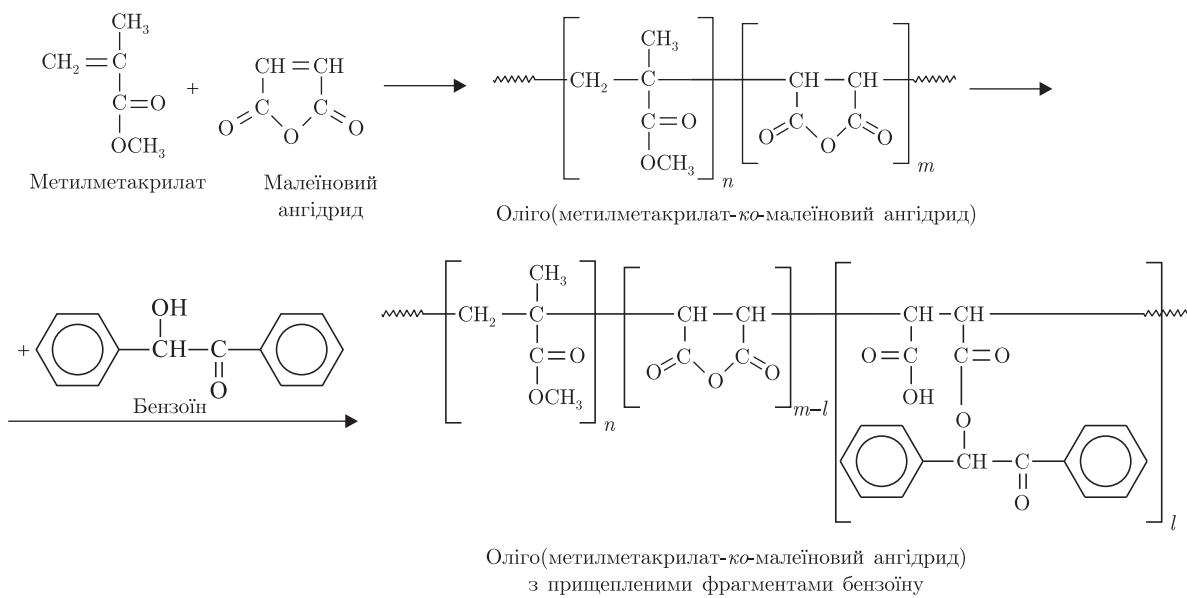


Рис. 1. Схема синтезу МФІ

додецилмеркаптану як регулятора молекулярної маси. Процес проводили у реакторі, оснащенному мішалкою і зворотним холодильником, при температурі 60 °C впродовж 8 год — до конверсії 83%. Утворений коолігомер двічі очищали переосадженням у гексан з розчину в етилацетаті, після чого сушили до постійної маси у вакуумі при кімнатній температурі. Склад коолігомеру MMA–МА визначали за результатами елементного аналізу і потенціометричного титрування COOH-груп. Характеристичну в'язкість MMA–МА визначали на віскозиметрі Убелоде в ацетоні при 25 °C, яка становила  $[\eta] = 0,02 \text{ дL} \cdot \text{g}^{-1}$ .

*Синтез макрофотоініціатора (МФІ)* здійснювали прищепленням бензойну до коолігомеру MMA–МА (рис. 1). Як каталізатор реакції використовували 4-додецилбензенсульфонатну кислоту, як розчинник — *o*-ксилен. Температура реакції становила 130 °C, час реакції 8 год. Реакцію проводили при масовому співвідношенні MMA–МА і Бз як 5 : 1. У результаті був отриманий МФІ з вмістом Бз близько 13%. Характеристична в'язкість в ацетоні отриманого продукту становила 0,096  $\text{дL} \cdot \text{g}^{-1}$ .

*УФ спектроскопія.* Вміст Бз у полімерних зразках підтверджували УФ спектроскопією. УФ-спектри полімерних зразків у розчині етанолу реєструвались на спектрофотометрі “Specord M-400” в діапазоні від 230 до 260 нм при концентрації МФІ 0,17%; товщина кювети  $d = 1 \text{ mm}$ .

*ІЧ спектроскопія.* Для підтвердження будови MMA–МА і МФІ наявність деяких зв'язків і функціональних груп у них визначали за характеристичними частотами смуг поглинання в ІЧ-спектрах. Спектри зразків MMA–МА і МФІ у вигляді тонких плівок, нанесених на пластиинки KBr з розчинів у етилацетаті, реєструвались в інтервалі частот від 3700 до 600  $\text{cm}^{-1}$  на приладі “Specord M-80”.

*Структурочу активність* вивчали за вмістом гель-фракції та твердістю фотополімерних плівок. Для цього фотополімерні композиції наносили на скляні пластини і піддавали УФ-опромінюванню ртутно-кварцовою лампою ДРТ-400 на відстані 10 см від опромінюваної поверхні при 298 К впродовж 10–45 хв. Для запобігання нагрівання зразків композиції

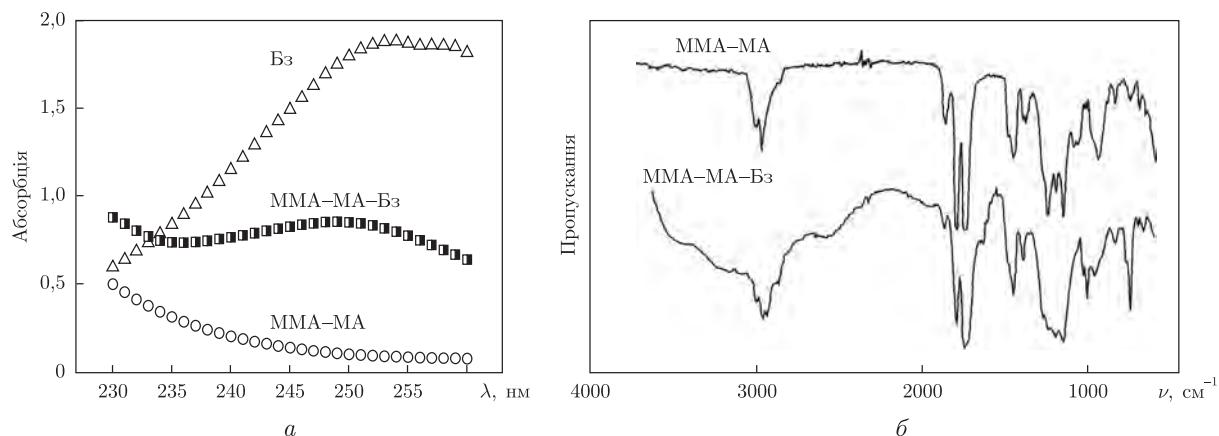


Рис. 2. УФ-спектри (а) коолігомерів MMA–MA, МФІ ( $C = 0,17\%$ ) та Бз ( $C = 0,046\%$ ); ІЧ-спектри (б) тонких плівок коолігомерів MMA–MA та МФІ

лампою і зменшення інгібуючої дії кисню повітря фотополімеризацію проводили під кварцовим склом товщиною 0,30 мм. Ступінь отвердення композиції визначали за вмістом гель–золь-фракцій в екстракторі Сокслета [8]. Екстрагування здійснювали впродовж 12 год в ацетоні з подальшим сушінням при 423 К до сталої маси. Твердість утворених плівок визначали на маятниковому приладі М-3.

**Обговорення результатів.** На першій стадії отримання макрофотоініцатора здійснювали синтез полімерного носія — статистичного коолігомеру метилметакрилату і малеїнового ангідриду (див. рис. 1). Для отримання МФІ нами розроблено метод введення Бз у структуру MMA–MA реакцією полімераналогічного перетворення за механізмом каталітичного ацилювання спиртів ангідридами (див. рис. 1). Змінюючи умови прищеплення Бз (концентрацію реагентів, час та температуру проведення реакції, природу розчинника), досягається необхідний ступінь прищеплення бензоїнових фрагментів (3–25% за масою). Було виявлено [7], що зручним і ефективним каталізатором цієї реакції є 4-додецилбензенсульфонатна кислота, яка дозволяє вводити до 15% за масою ланок Бз. Зокрема, в цьому дослідженні використовували МФІ з масовим вмістом Бз 13%.

Проходження реакції модифікації MMA–MA бензоїном доведено рядом фізико-хімічних методів, зокрема за допомогою УФ та ІЧ спектроскопії (рис. 2).

Надійним методом підтвердження прищеплення Бз до макромолекул MMA–MA та визначення його кількості є УФ спектроскопія в області 230–260 нм. Як у вихідному Бз, так і МФІ спостерігається інтенсивний пік ( $\lambda_{\max} = 254$  нм), зумовлений електронними  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами в ароматичних кетонах (див. а на рис. 2), тоді як у MMA–MA у цій області поглинання не спостерігається.

Порівнюючи ІЧ-спектри MMA–MA та МФІ, можна відзначити як смуги поглинання спільніх фрагментів, так і смуги Бз. Так, в обох спектрах наявні смуги при 1852 і 1784 см<sup>-1</sup> (валентне C=O MA), 1736 і 1250 см<sup>-1</sup> (валентні коливання C=O та C—O-груп відповідно), 2830 см<sup>-1</sup> — валентні групи —OCH<sub>3</sub> MMA.

В ІЧ-спектрі МФІ, натомість, спостерігаються відмінні смуги Бз та малеїнової кислоти, які утворюються як наслідок реакції ацилювання (див. рис. 1). Так, поглинання при 3080 см<sup>-1</sup>, 1606, 1500, 1450, 760 см<sup>-1</sup> вказує на наявність бензенового кільця (валентні коливання —CH, коливання кільця та позапланінні деформаційні коливання —CH відповідно).

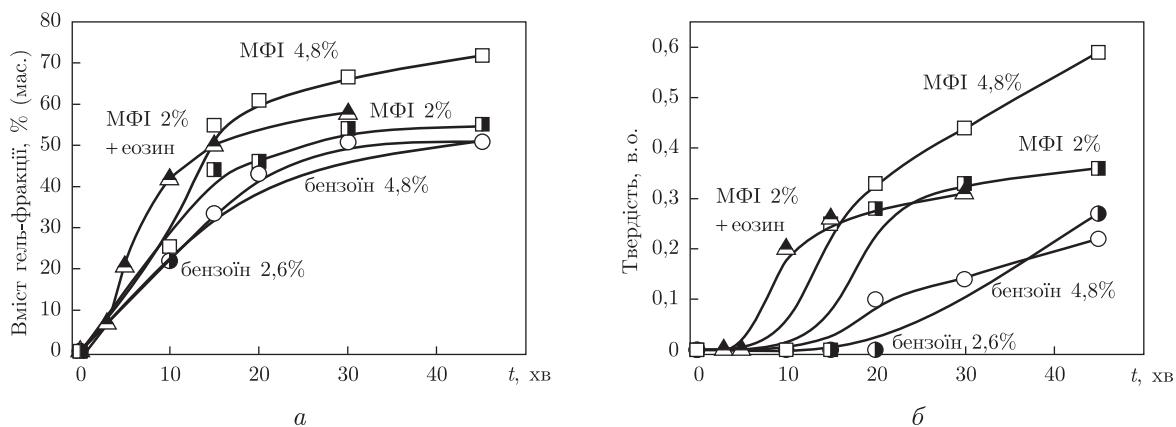


Рис. 3. Кінетичні залежності вмісту гель-фракції (а) та твердості плівок при М-3 (б) у фотополімерних композиціях від часу фотополімеризації

Абсорбція при  $1700\text{ cm}^{-1}$  є типовою для валентних коливань ароматичної кетогрупи. Підвищена інтенсивність і розширення цієї смуги пояснюється накладанням її на смугу поглинання  $\text{C=O}$ -груп малеїнової кислоти. Наявність  $-\text{COOH}$ -груп малеїнової кислоти підтверджується також утворенням широкої розмитої смуги груп  $-\text{OH}$  в області  $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  (валентне коливання), розширенням смуги поглинання в області  $950\text{--}850\text{ cm}^{-1}$  (позаплосинні деформаційні коливання кислотних  $-\text{OH}$ -груп), а також виникненням інтенсивного поглинання при  $1270\text{ cm}^{-1}$ , що викликане деформаційними коливаннями  $-\text{OH}$  та валентними коливаннями  $\text{C=O}$ .

Фотоініціючі властивості синтезованого МФІ оцінювали у порівнянні з вихідним бензоїном за результатами тверднення фотополімерної композиції на основі поліестерної смоли ПЕ-246 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Масовий вміст фотоініціаторів становив 2,6 і 4,8% для Бз; 2,0 і 4,8% для МФІ. Для прискорення процесу в деякі композиції додавали фотосенсиблізатор еозин Н в кількості 1,5% за масою. Кінетику тверднення досліджували визначенням вмісту гель-фракції у композиції (рис. 3, а). Крім того, на маятниковому пристаді М-3 вимірюли поверхневу твердість плівок затверділих композицій (див. б на рис. 3), яка є важливою характеристикою їх фізико-механічних властивостей.

Аналіз наведених кінетичних залежностей вмісту гель-фракції від концентрації фотоініціаторів (див. а на рис. 3) показує, що прищеплення Бз до макроланцюгів MMA-МА приводить до підвищення ефективності фотоініціювання. Так, швидкість процесу при однаковому масовому вмісті Бз і МФІ у композиції є вищою для полімерного фотоініціатора, незважаючи на те, що фактичний вміст ланок Бз у другому випадку майже у 8 разів менший, ніж у першому. Крім того, використання полімерного фотоініціатора дозволяє не тільки пришвидшити процес, а й підвищити ступінь тверднення. Максимальний вміст гель-фракції (близько 70%) у наших дослідженнях досягався при введенні у склад композиції МФІ у кількості 4,8%, а Бз за цих умов забезпечував тільки близько 50%. Введення у композицію з МФІ еозину Н істотно підвищує швидкість тверднення, тобто зв'язування бензоїну з полімерним ланцюгом не перешкоджає його взаємодії з фотосенсиблізатором.

Найважливішим результатом є те, що застосування полімерного фотоініціатора дає зможу (у кілька разів) підвищити поверхневу твердість плівок затверділих композицій, у порівнянні з композиціями з низькомолекулярним фотоініціатором бензоїном (див. б на рис. 3), однак це підвищення є значно більшим, ніж зростання вмісту гель-фракції.

Таким чином, в результаті проведеної роботи нами отриманий новий макрофотоініціатор на основі оліго(метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид) з прищепленими фрагментами Бз, показано істотне підвищення його ефективності при зв'язуванні з полімерними молекулами у вигляді МФІ для тверднення фотополімерних композицій і покращення їх фізико-механічних властивостей.

1. *Fouassier J. P. Photoinitiation, Photopolymerisation and Photocuring: Fundamentals and Applications.* – Munich: Hanser, 1995. – 367 p.
2. *Corrales T., Catalina F., Peinado C., Allen N. S. Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances* // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* – 2003. – **159**, No 2. – P. 103–114.
3. *Anglioni L., Caretti D., Carlini C., Lelli N. Polymeric photoinitiators based on side-chain benzoin methyl ether and tertiary amine moieties for fast UV curable coatings* // *Polym. Adv. Technol.* – 1993. – **4**, No 6. – P. 375–384.
4. *Carlini C., Anglioni L., Caretti D. et al. Novel polymeric photoinitiators bearing side-chain  $\alpha$ -amino-acetophenone moieties for ultraviolet-curable pigmented coatings* // *Polym. Sci.* – 1997. – **64**, No 11. – P. 2237–2246.
5. *Davidson R. S., Hageman H. J., Lewis S. P. The application of some polymeric type-I photoinitiators based on  $\alpha$ -hydroxymethylbenzoin and  $\alpha$ -hydroxymethylbenzoin methyl ether* // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* – 1998. – **118**, No 3. – P. 183–188.
6. *Carlini C., Ciardelli F., Donati D., Gurzoni F. Polymers containing side-chain benzophenone chromophores: a new class of highly efficient polymerization photoinitiators* // *Polymer.* – 1983. – **24**, No 5. – P. 599–606.
7. Огар Г., Долинська Л., Токарев В. Синтез макрофотоініціаторів на основі метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид з прищепленими фрагментами бензоїну // Вісн. НУ “Львівська політехніка”. – 2011. – № 700. – С. 353–357.
8. Санжаровский А. Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. – Москва: Химия, 1978. – 184 с.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 07.06.2012

**Г. А. Огар, Л. В. Долинская, О. М. Шевчук, В. С. Токарев**

### **Синтез и свойства макрофотоинициатора на основе бензоина**

Синтезирован новый макрофотоинициатор на основе бензоина и статистического соолигомера метилметакрилата с малеиновым ангидридом. Фрагменты бензоина присоединялись к макромолекулам соолигомера в виде эфира бензоина вследствие взаимодействия его гидроксильной группы с ангидридными группами соолигомера. Химическое строение макрофотоинициатора подтверждено УФ и ИК спектроскопией. Показано, что полученный макрофотоинициатор является более эффективным инициатором структурирования полиэфирных композиций, чем исходный бензоин.

**Н. О. Огар, Л. В. Долинская, О. М. Шевчук, В. С. Токарев**

### **Synthesis and properties of a macrophotoinitiator based on benzoin**

A new macrophotoinitiator is synthesized on the basis of benzoin and a random cooligomer of methylmethacrylate with maleic anhydride. The pendant benzoin fragments were joined to macromolecules of the cooligomer as benzoin ester via the interaction of its hydroxyl with anhydride groups of the cooligomer. Chemical structure of the macrophotoinitiator was proved by UV and IR spectroscopy. It is shown that the resulting macrophotoinitiator is a more effective initiator as compared with virgin benzoin for the crosskicking of polyester compositions.



УДК 577.2:577.3

Е. А. Гребнєва

**Три источника немишенных мутаций замены оснований, образующихся после облучения молекулы ДНК ультрафиолетовым светом**

(Представлено членом-корреспондентом НАН України В. Н. Варюхіним)

В рамках полимеразной модели мутагенеза немишенные мутации замены оснований образуются на неповрежденных участках ДНК, а единственной причиной их формирования являются спорадические ошибки ДНК-полимераз. Разработана полимеразно-таутомерная модель УФ-мутагенеза. Показано, что причиной образования немишенных мутаций замены оснований являются основания ДНК, находящиеся в определенных редких таутомерных формах. Во-первых, к немишенным мутациям может приводить пара оснований гуанин–цитозин, изменивших свое таутомерное состояние путем одновременного перехода протонов, участвующих в образовании первой и второй водородных связей. Такие редкие таутомерные состояния являются стабильными. Если участок ДНК, содержащий основания в таких редких таутомерных формах, будет синтезироваться с помощью модифицированных или специализированных ДНК-полимераз, то могут сформироваться транзиции G–C → A–T или гомологичные трансверсии G–C → → C–G. Во-вторых, немишенные мутации замены оснований могут образовываться, когда в обеих нитях ДНК находятся близко расположенные мутагенные цис-син циклобутановые пиридиминовые димеры. В этом случае к немишенным мутациям замены оснований будут приводить молекулы аденина и гуанина в редких таутомерных формах, находящиеся напротив мутагенных димеров. Они могут давать все виды транзиций и трансверсий. И, в-третьих, к различным немишенным мутациям замены оснований могут приводить основания ДНК в редких таутомерных формах, расположенных в небольшой окрестности от любых, в том числе канонических, циклобутановых пиридиминовых димеров.

Нестабильность генома, главная причина образования онкологических заболеваний, характеризуется аномально высоким уровнем образования немишенных и задерживающих мутаций [1]. Немишенным мутагенезом называется ветвь SOS мутагенеза, когда мутации появляются, как предполагается, на неповрежденных участках ДНК [2]. Другими словами, под действием SOS-обстоятельств индуцируется мутаторная активность, что приводит к появ-

© Е. А. Гребнєва, 2013

лению мутаций в “очевидном отсутствии повреждений ДНК”. К немишенному мутагенезу приводит работа ряда ДНК-полимераз. ДНК-полимераза IV способна вести безошибочный и ошибочный синтез через повреждение, она активно вызывает и немишенный, и мишенный SOS-мутагенез. Репликация “неповрежденной” молекулы ДНК с помощью ДНК-полимеразы pol V, UmuD', RecA и белка, связывающего однонитевую ДНК, приводит к немишенному SOS-мутагенезу. При немишенном мутагенезе преобладают преимущественно мутации замены оснований. Кроме того, эти процессы характеризуются мутационной специфичностью, а именно высокой частотой образования трансверсий. Немишенные мутации появляются исключительно как ошибочное спаривание или как неспаренные основания [2]. Как правило, мутации образуются на местах димеров. Такой мутагенез называется мишенным [3]. Иногда мутации образуются в небольшой окрестности от димера, это — немишенный мутагенез [3]. Известно, что мутации возникают при склонной к ошибкам и SOS-репликации или reparации, когда ДНК-полимераза становится способной вести синтез на матрице, содержащей димеры [2–4].

Общепринятая в настоящее время парадигма связывает причину образования мутаций исключительно со спорадическими ошибками ДНК-полимераз [3]. Ряд исследователей на основании того факта, что существуют ДНК-полимеразы с низкой точностью синтеза, такие как ДНК-полимеразы IV и V *Escherichia coli*, объясняют причины появления мутаций, опираясь на так называемое “*A-rule*” [4]. Экспериментально было обнаружено, что полимеразы чаще всего встраивают аденин напротив сайтов, лишенных оснований, и напротив тиминовых циклобутановых димеров. А напротив циклобутановых пириимидиновых димеров и (6–4) фотопродуктов, содержащих тимин и цитозин, ДНК-полимеразы чаще всего встраивают гуанин. Эти закономерности получили название “*A-rule*” [4]. Предполагается, что напротив димеров полимеразы встраивают некомплементарные основания, т. е. такие основания, которые не способны образовывать водородные связи с матричными основаниями. Однако подход, опирающийся исключительно на полимеразную парадигму, является ограниченным, противоречит ряду экспериментальных фактов и не дает возможности объяснить многие явления мутагенеза [5].

Поэтому была предпринята попытка разработать такую модель УФ-мутагенеза, которая бы учитывала все существующие в настоящее время структурные, квантово-механические и биологические данные и согласовывалась с ними [5–12]. Как известно, при облучении молекулы ДНК УФ-светом может изменяться таутомерное состояние входящих в нее оснований. Разработан механизм изменений таутомерных состояний оснований при облучении двухцепочечной ДНК УФ-светом [5–7]. Показано, что может образовываться пять редких таутомерных форм тимина и аденина [5, 7] и семь редких таутомерных форм цитозина и гуанина [6]. Изучены условия, при которых данные редкие таутомерные формы оснований ДНК будут устойчивыми [5]. Показано, что если пириимидиновые основания ДНК входят в состав *цис-син* циклобутановых пириимидиновых димеров, то пириимидины в некоторых редких таутомерных формах могут приводить к мишенным мутациям замены оснований [8, 9].

В рамках полимеразно-таутомерной модели УФ-мутагенеза были изучены механизмы образования немишенных мутаций. Показано, что если основания ДНК в редких таутомерных формах находятся в небольшой окрестности от димера, то при склонном к ошибкам синтезе ДНК млекопитающих или SOS-синтезе бактерий они могут приводить к немишенным мутациям замены оснований. Разработано три механизма образования немишенных мутаций замены оснований.

**1. Молекулярные механизмы образования немишенных УФ-мутаций замены оснований при репликации двухцепочечной ДНК, источником которых являются пары  $G_1^*-C_1^*$ .** Как показывают квантово-механические расчеты [13], если образовалась пара оснований  $G_1^*-C_1^*$ , изменивших свое таутомерное состояние путем одновременного перехода протонов, участвующих в образовании первой и второй Н-связей (рис. 1, б), то такое редкое таутомерное состояние будет устойчивым.

Мутации возникают, когда синтез ДНК идет с помощью специализированных ДНК-полимераз, таких как ДНК-полимераза IV или ДНК-полимераза V *E. coli*, или с помощью конститутивных ДНК-полимераз, например ДНК-полимеразы III *E. coli*, когда работает механизм “скользящей скрепки”. Как было показано, при этом, так же как и при безошибочном синтезе, напротив матричных оснований встраиваются такие канонические основания, которые могут образовывать водородные связи с основаниями матрицы [5].

Если синтез молекулы ДНК, содержащей пары  $G_1^*-C_1^*$ , будет осуществляться с помощью модифицированных или специализированных ДНК-полимераз, то могут возникать транзиции  $G-C \rightarrow A-T$  или гомологичные трансверсии  $G-C \rightarrow C-G$ . Такие повреждения (пары  $G_1^*-C_1^*$ ) могут приводить к немишенным мутациям замены оснований. Этот вывод согласуется с известными экспериментальными данными. Пары  $C_1^*-G_1^*$  и  $G_1^*-C_1^*$  являются стабильными не только, когда они находятся в небольшой окрестности от димера, а на любом участке ДНК [13]. Этот факт имеет большие биологические следствия. Во всех случаях, когда синтез ДНК идет с помощью специализированных ДНК-полимераз, способных вести синтез через повреждение, эти пары будут давать транзиции или гомологичные трансверсии. Эти мутации будут более или менее равномерно распределены по молекуле ДНК [10].

**2. Возможные молекулярные механизмы образования немишенных мутаций замены оснований, когда в обеих цепях ДНК образуются близко расположенные *цис-син* циклобутановые пиримидиновые димеры.** Было показано [6, 7], что при образовании *цис-син* циклобутановых пиримидиновых димеров может изменяться таутомерное состояние входящих в них оснований (рис. 1, 2). Как показывает эксперимент, часто бывает, что *цис-син* циклобутановые пиримидиновые димеры образуются в обеих нитях ДНК недалеко друг от друга [14]. Пусть, кроме того, у них произошло изменение таутомерных состояний входящих в них оснований. Тогда изменения таутомерных состояний произойдут не только у оснований, образовавших *цис-син* циклобутановые пиримидиновые димеры, но и у спаренных с ними оснований [6, 7]. Редкие таутомерные формы аденинов или гуанинов будут стабильными из-за того, что они находятся в небольшой окрестности от циклобутановых пиримидиновых димеров. Это происходит потому, что нить ДНК в небольшой окрестности от циклобутановых пиримидиновых димеров искривляется и водородные связи между основаниями, входящими в циклобутановые пиримидиновые димеры и спаренные с ними основания, рвутся [15].

Когда мутагенные тиминовые димеры имеются в обеих цепях ДНК недалеко друг от друга, то источником немишенных мутаций замены оснований являются молекулы аденина, находящиеся в редких таутомерных формах. Учтем, что при синтезе молекулы ДНК с помощью модифицированных или специализированных ДНК-полимераз напротив матричных оснований встраиваются такие канонические основания, которые могут образовывать водородные связи с основаниями матрицы [5]. Тогда, как показывает структурный анализ встраивания оснований, напротив аденина  $A_1^*$  можно встроить канонические молекулы только или цитозина, или аденина. Следовательно, аденин  $A_1^*$  может вызвать немишенные транзиции  $A-T \rightarrow G-C$  или гомологичные трансверсии  $A-T \rightarrow T-A$  [11].

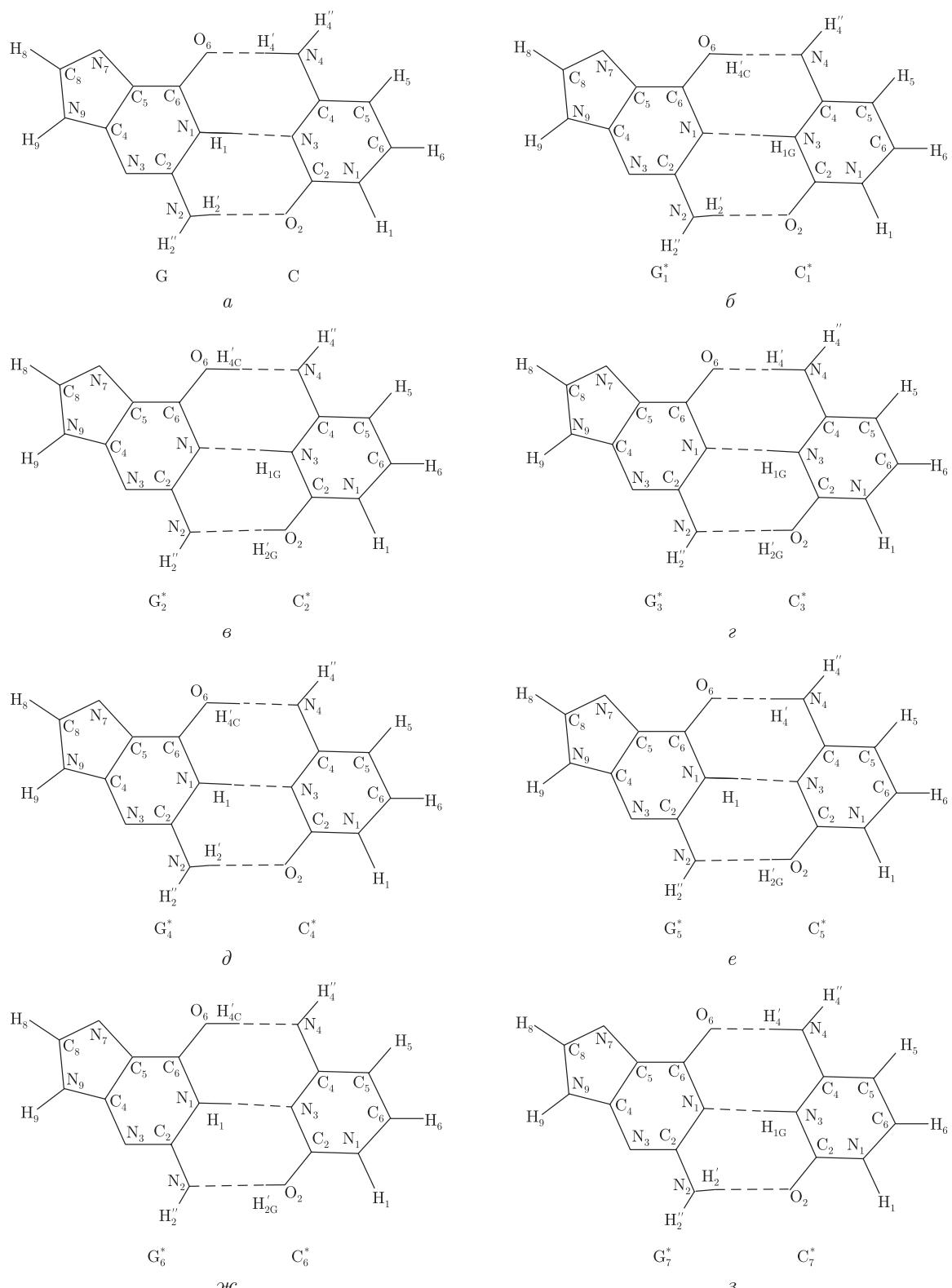


Рис. 1. Уотсон–криковская пара гуанин–цитозин (а) и возможные новые таутомерные состояния гуанина и цитозина, появляющиеся после облучения молекулы ДНК УФ-светом (б–з)

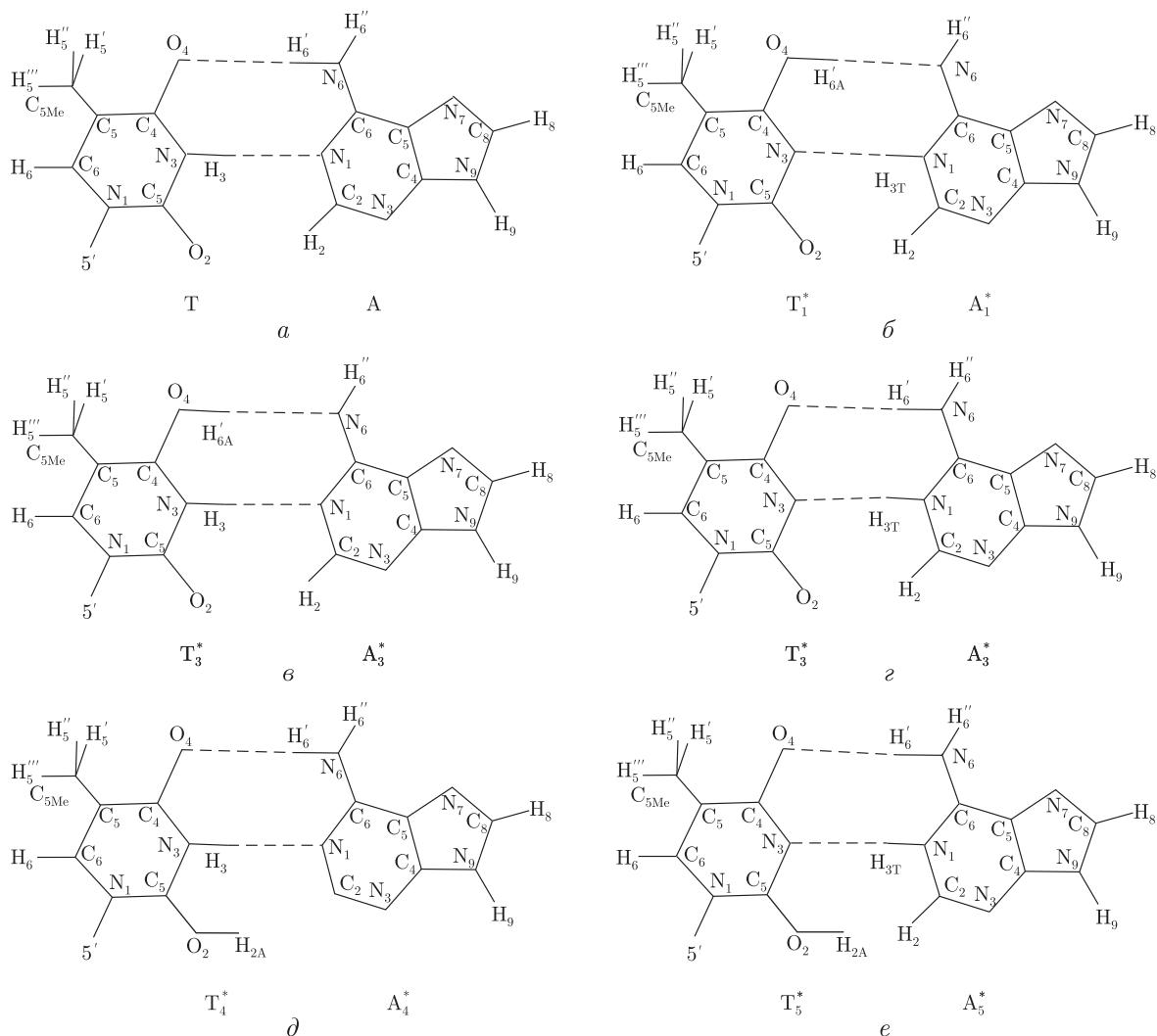


Рис. 2. Уотсон-криковская пара тимин–аденин (*a*) и возможные новые редкие таутомерные состояния тимина и аденина, появляющиеся после облучения молекулы ДНК УФ-светом (*b*–*e*)

Молекула гуанина G<sub>1</sub><sup>\*</sup> (см. рис. 1, *b*) может образовать водородные связи только с тимином (рис. 3, *a*). Следовательно, возникнет немишенная транзиция G–C → A–T. Молекула гуанина G<sub>2</sub><sup>\*</sup> (см. рис. 2, *b*) может образовать водородные связи или с тимином (см. рис. 3, *b*), или с гуанином (см. рис. 3, *c*). Следовательно, это может привести к образованию немишенной транзиции G–C → A–T или немишенной гомологичной трансверсии G–C → C–G [12].

**3. Природа и возможные механизмы образования УФ немишенных мутаций замены оснований, источником которых являются основания ДНК, находящиеся в редких таутомерных формах и не входящие в состав димеров.** Как было показано, в результате склонной к ошибкам репликации млекопитающих или SOS-репликации бактерий *цис-син* циклобутановые цитозиновые димеры CC<sub>1</sub><sup>\*</sup>, CC<sub>2</sub><sup>\*</sup>, CC<sub>2</sub><sup>\*</sup>', CC<sub>5</sub><sup>\*</sup> и CC<sub>6</sub><sup>\*</sup>, в которых одно или оба основания находятся в редких таутомерных формах, могут возникать мишенные мутации замены оснований [8]. *Цис-син* циклобутановые цитозиновые димеры CC<sub>1</sub><sup>\*</sup> и CC<sub>2</sub><sup>\*</sup> могут привести к транзиции G–C → A–T или к гомологичной трансверсии

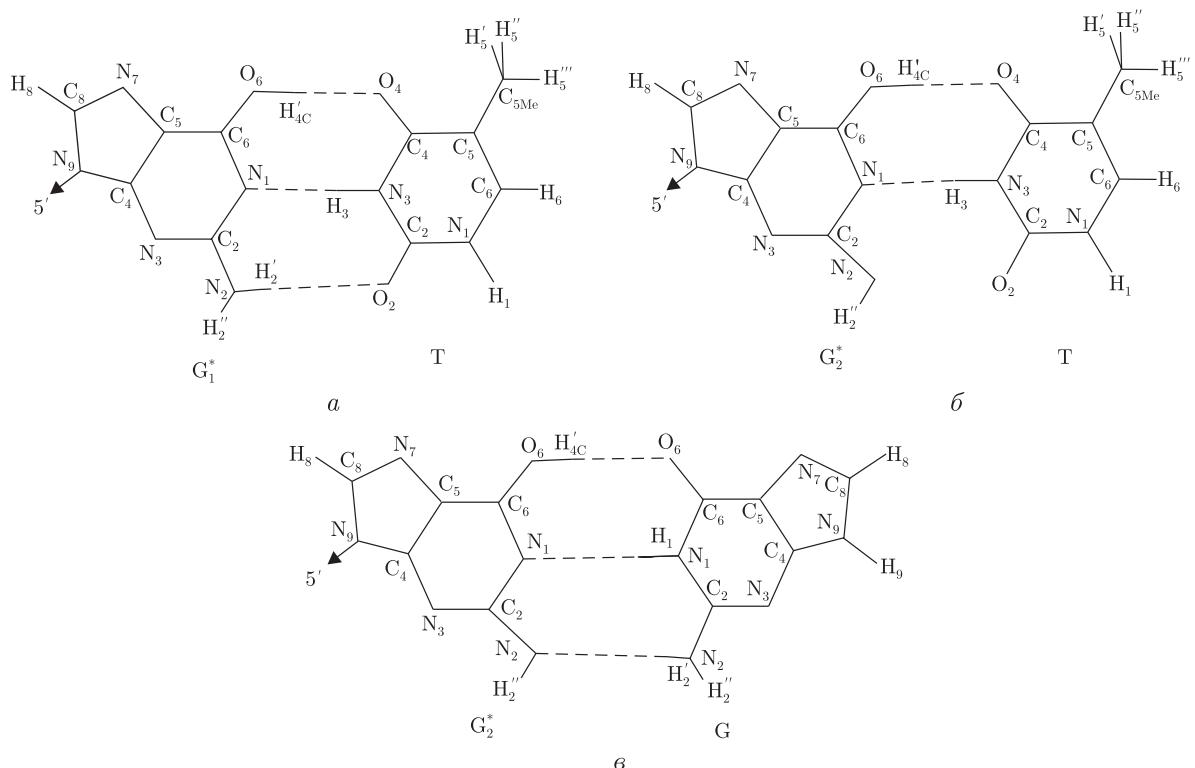


Рис. 3. Возможные пары оснований ДНК, образующиеся между основаниями в редких и канонических таутомерных конфигурациях. *a* —  $G_1^*$  и  $T$ ; *б* —  $G_2^*$  и  $T$ ; *в* —  $G_2^*$  и  $G$

$G-C \rightarrow C-G$ . *Цис-син* циклобутановый цитозиновый димер  $CC_5^*$  может вызвать трансверсию  $G-C \rightarrow T-A$ . А *цис-син* циклобутановый цитозиновый димер  $CC_6^*$  может привести к транзиции  $G-C \rightarrow A-T$ , гомологичной трансверсии  $G-C \rightarrow C-G$ , или к трансверсии  $G-C \rightarrow T-A$  [8]. Также склонность к ошибкам или SOS-синтезу молекулы ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминовые димеры  $TT_1^*$  и  $TT_5^*$ , может привести к мишенным мутациям замены оснований [5, 9]. Так, *цис-син* циклобутановый тиминовый димер  $TT_1^*$  может вызвать транзицию  $A-T \rightarrow G-C$  или гомологичную трансверсию  $A-T \rightarrow T-A$ , а *цис-син* циклобутановый тиминовый димер  $TT_5^*$  — трансверсию  $A-T \rightarrow C-G$  или гомологичную трансверсию  $A-T \rightarrow T-A$  [5, 9].

Если в небольшой окрестности от циклобутанового димера основания ДНК изменят свое таутомерное состояние, то все образовавшиеся редкие таутомерные формы оснований ДНК будут стабильными. Редкие таутомерные состояния оснований ДНК будут сохраняться, потому что из-за искривления нити ДНК водородные связи между спаренными основаниями, находящимися в противоположных нитях ДНК, могут разрываться [15]. Они будут сохраняться и во время синтеза молекулы ДНК [5]. Следовательно, если в небольшой окрестности от димера будут находиться цитозины  $C_1^*$ ,  $C_2^*$ ,  $C_5^*$  и  $C_6^*$ , гуанины  $G_1^*$  и  $G_2^*$ , тимины  $T_1^*$  и  $T_5^*$  или аденины  $A_1^*$ , то могут образоваться немишленные мутации замены оснований.

1. Niwa O. Radiation induced dynamic mutations and transgenerational effects // J. Radiat. Res. – 2006. – **47**. – P. B25–B30.
2. Maor-Shoshani A., Reuven N. B., Tomer G., Livneh Z. Highly mutagenic replication by DNA polymerase V (UmuC) provides a mechanistic basis for SOS untargeted mutagenesis // Proc. Natl. Acad. Sci. USA – 2000. – **97**. – P. 565–570.

3. Tang M., Pham P., Shen X. et al. Roles of *Escherichia coli* DNA polymerase IV and V in lesion-targeted and untargeted SOS mutagenesis // Nature. – 2000. – **404**. – P. 1014–1018.
4. Taylor J.-S. New structural and mechanistic insight into the A-rule and the instructional and non-instructional behavior of DNA photoproducts and other lesions // Mutat. Res. – 2002. – **510**, No 1. – P. 55–70.
5. Grebneva H. A. One of mechanisms of targeted substitution mutations formation at SOS-replication of double-stranded DNA containing *cis-syn* cyclobutane thymine dimers // Environ. Mol. Mutagen. – 2006. – **47**. – P. 733–745.
6. Гребнєва Е. А. Механизмы образования потенциальных мутаций при формировании цитозиновых димеров в результате облучения двухцепочечной ДНК ультрафиолетовым светом // Доп. НАН України – 2001. – № 7. – С. 165–169.
7. Grebneva H. A. Nature and possible mechanisms formation of potential mutations arising at emerging of thymine dimers after irradiation of double-stranded DNA by ultraviolet light // J. Mol. Struct. – 2003. – **645**. – P. 133–143.
8. Гребнєва Е. А. Мишенній мутагенез, вызваний цитозиновими димерами и механизм образования мутаций оснований при SOS-репликации после облучения двухцепочечной ДНК ультрафиолетовым светом // Доп. НАН України. – 2001. – № 8. – С. 183–189.
9. Гребнєва Е. А. Молекулярные механизмы образования мутаций замены оснований при пострепликативной SOS-репарации двухцепочечной ДНК, содержащей тиминовые димеры // Біополімери і клітина – 2001. – **17**, № 6. – С. 487–500.
10. Гребнєва Е. А., Іванов М. О. Возможные молекулярные механизмы немишенного типа при SOS-репликации двухцепочечной ДНК // Там само. – 2001. – **17**, № 5. – С. 388–395.
11. Гребнєва Е. А. Возможные молекулярные механизмы немишенного мутагенеза при пострепликативной SOS-репарации двухцепочечной ДНК, содержащей в обеих цепях тиминовые димеры // Там само. – 2002. – **18**, № 5. – С. 394–400.
12. Гребнєва Е. А. Механизм образования немишенных мутаций замены оснований при склонном к ошибкам и SOS-синтезе двухцепочечной ДНК, содержащей в обеих цепях *цис-син* циклобутановые цитозиновые димеры // Вісн. Донецьк. ун-ту. – 2011. – № 2. – С. 132–138.
13. Gorb L., Podolyan Y., Dziekonski P. et al. Double-proton transfer in adenine-thymine and guanine-cytosine base pairs. A post-Hartree-Fock *ab initio* study // J. Amer. Chem. Soc. – 2004. – **126**. – P. 10119–10129.
14. Canella K. A., Seidman M. M. Mutation spectra in supF: approaches to elucidating sequence context effects // Mutat. Res. – 2000. – **450**. – P. 61–73.
15. Raghunathan G., Kieber-Emmons T., Rein R., Alderfer J. L. Conformation features of DNA containing a *cis-syn* photodimer // J. Biomol. Struct. Dyn. – 1990. – **7**, No 4. – P. 899–913.

Донецький фізико-техніческий  
інститут НАН України

Поступило в редакцію 07.05.2012

**О. А. Гребнєва**

### Три джерела немішенних мутацій зміни основ, що формуються після опромінювання молекули ДНК ультрафіолетовим світлом

В рамках полімеразної моделі мутагенезу передбачається, що немішені мутації зміни основ формуються на непошкодженіх ділянках ДНК, а єдиною причиною їх формування є спорадичні помилки ДНК-полімераз. Розроблено полімеразно-таутомерну модель УФ-мутагенезу. Показано, що причиною формування немішенних мутацій зміни баз є основи ДНК, що знаходяться у певних рідких таутомерних формах. По-перше, до немішенних мутацій може привести пара основ гуанін–цитозин, що змінила свій таутомерний стан за допомогою одночасного переходу протонів, які беруть участь у формуванні першого і другого водневого зв’язка. Такі рідкі таутомерні стани є стабільними. Якщо ділянка ДНК, що має основи у таких рідких таутомерних станах, буде синтезована за допомогою модифікованих або спеціалізованих ДНК-полімераз, то можуть сформуватися транзиції G–C → A–T або

гомологічні трансверсії  $G-C \rightarrow C-G$ . По-друге, немішенні мутації можуть виникати, коли в обох нитках ДНК знаходяться близько розташовані мутагенні цис-син циклобутанові піримідинові димери. В цьому випадку до немішених мутацій зміни баз будуть приводити молекули аденину або гуаніну в рідких таутомерних станах, що знаходяться наспроти мутагенних димерів. Вони можуть давати усі види транзицій і трансверсій. І, по-третє, до різних немішених мутацій зміни баз можуть приводити основи ДНК у рідких таутомерних станах, що розташовані у невеликій віддалі від будь-яких, у тому числі канонічних, циклобутанових піримідинових димерів.

**H. A. Grebneva**

**Three sources of untargeted substitution mutations arising under irradiation of a DNA molecule by ultraviolet light**

*It is assumed now that untargeted substitution mutations are formed on undamaged DNA sites. In the polymerase paradigm, it is assumed that the only cause of untargeted substitution mutations is sporadic mistakes of DNA polymerases. In this paper, the polymerase – tautomer model of ultraviolet mutagenesis is developed. It is shown that the cause of the formation of untargeted substitution mutations is DNA bases in some rare tautomeric forms. The rare tautomeric state of the guanine – cytosine (G–C) pair, in which atoms of hydrogen of the first and second hydrogen bonds were simultaneously sent to the partners on hydrogen bonds, will be stable. It is shown that if the DNA with such damages is synthesized with the help of modified or specialize DNA polymerases, the  $G-C \rightarrow A-T$  transitions and  $G-C \rightarrow C-G$  homologous transversions can be formed. This guanine – cytosine pair in the rare tautomeric state is the first source of untargeted substitution mutations. Second, untargeted substitution mutations can be formed if the cis-syn cyclobutane pyrimidine dimers are closely located in both strands of DNA. In this case, adenines or guanines that are in some rare tautomeric forms and located opposite of the dimers can be a source of untargeted substitution mutations. They may give all types of substitution mutations. Third, DNA bases in rare tautomeric forms located in a close vicinity of any cyclobutane pyrimidine dimers can induce any untargeted substitution mutations.*

**Н. М. Шпакова, Е. Е. Нипот, Н. В. Орлова, Д. И. Александрова,  
О. А. Шапкина**

## **Оsmотическая чувствительность эритроцитов млекопитающих после их истощения по АТФ**

*(Представлено академиком НАН Украины А. Н. Гольцевым)*

*Показано, что истощение эритроцитов человека и животных по АТФ приводит к изменению их чувствительности к гипертоническому и гипотоническому шоку, при этом реакция клеток не зависит от вида стрессового воздействия. В условиях гипотонического и гипертонического шока уровень гемолитического повреждения эритроцитов человека снижается, а животных — повышается.*

АТФ является основным энергетическим источником в эритроцитах млекопитающих. Содержание АТФ определяет степень фосфорилирования мембранных белков и липидов [1]. Снижение концентрации АТФ в эритроцитах сопровождается изменением их вязко-эластичных свойств, что, в свою очередь, приводит к нарушению микроциркуляции и уменьшению времени жизни эритроцита в кровеносном русле [2, 3]. Динамическое состояние липидного бислоя, цитозольной белковой сети, функционирование ряда ферментных и транспортных систем зависят от энергетического статуса клетки [1, 4, 5].

Значение АТФ в обеспечении жизненно важных клеточных процессов хорошо известно, однако его роль в сохранении целостности эритроцитов остается не совсем ясной. Работы по исследованию устойчивости клеток с измененным энергетическим состоянием к действию стрессовых факторов немногочисленны и в основном выполнены на эритроцитах человека. Эритроциты животных, мембранных которых различаются по белково-липидному составу [6, 7], практически не изучены в этом отношении.

Цель исследования — изучить влияние истощения по АТФ эритроцитов человека, быка и лошади на их чувствительность к гипотоническому и гипертоническому шоку.

**Материалы и методы.** Эритроциты получали из донорской крови человека, быка и лошади, заготовленной на консерванте “Глюгицир” по методу [8]. Эритромассу в виде плотного осадка хранили не более 2 ч при 0 °C.

Истощение клеток по АТФ проводили по методу [5]. Эритроциты инкубировали с 2-дезоксиглюкозой (10 мМ) в течение 2 ч при 37 °C. Контролем служили клетки, проинкубированные в течение 2 ч при 37 °C без добавления 2-дезоксиглюкозы. Затем клетки отмывали физиологическим раствором.

Регистрацию динамики гипотонического гемолиза эритроцитов проводили на установке для измерения светорассеяния клеточных суспензий при комнатной температуре (22 °C). Уровень гемолиза эритроцитов определяли путем регистрации изменения оптической плотности суспензии эритроцитов (длина волны 720 нм). Концентрация суспензии эритроцитов в кювете составляла  $(3 \div 3,5) \cdot 10^6$  кл./мл.

Гипертонический шок эритроцитов млекопитающих осуществляли перенесением клеток в раствор, содержащий 4,0 моль/л NaCl, 0,01 моль/л фосфатный буфер, pH 7,4 при 22 °C

---

© Н. М. Шпакова, Е. Е. Нипот, Н. В. Орлова, Д. И. Александрова, О. А. Шапкина, 2013

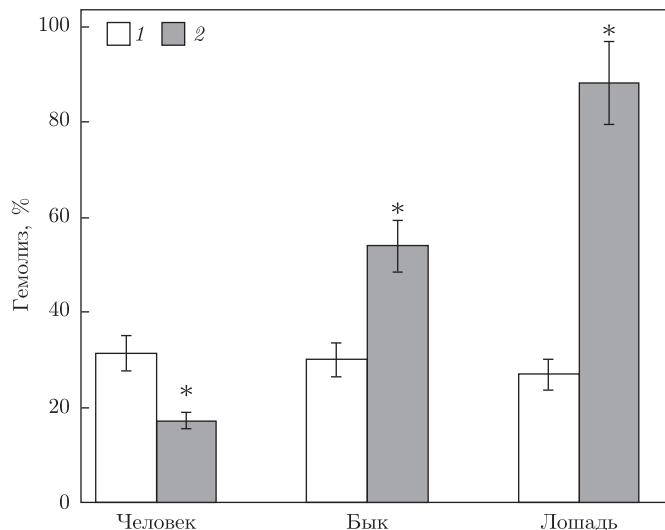


Рис. 1. Уровень гемолиза контрольных (1) и истощенных по АТФ (2) эритроцитов млекопитающих в гипотонической солевой среде (NaCl).

\* — различия статистически значимы по сравнению с контролем,  $p < 0,05$

на 5 мин. Гематокрит 0,4%. Содержание гемоглобина, который вышел в супернатант, определяли спектрофотометрически при длине волны 543 нм.

Полученные результаты статистически обрабатывали с помощью компьютерной программы ANOVA и критерия Манна–Уитни (StatgraphWin). Каждый эксперимент повторяли не менее шести раз в двух параллельных пробах. Полученные результаты считали статистически значимыми при  $P < 0,05$ .

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведены величины гипотонического гемолиза контрольных и истощенных по АТФ эритроцитов человека, быка и лошади. Концентрация NaCl в среде была подобрана таким образом, чтобы уровень гемолиза контрольных клеток млекопитающих составлял примерно 30%: для эритроцитов человека — 75–80 мМ, быка — 100–110 мМ, лошади — 80–85 мМ. Таким образом, наибольшей чувствительностью к гипотонической среде характеризуются эритроциты быка, наименьшей — клетки человека.

После истощения эритроцитов человека по АТФ уровень их гипотонического гемолиза снижается. Для эритроцитов быка и лошади наблюдается противоположная реакция: уровень гипотонического гемолиза этих клеток после энергетического истощения выше, чем при физиологическом значении АТФ. Причем для эритроцитов быка гипотонический гемолиз увеличивается примерно в 2, а для эритроцитов лошади — в 3 раза.

При перенесении эритроцитов млекопитающих в среду, содержащую 4,0 М NaCl, клетки гемолизируют в разной степени. Максимальный гипертонический гемолиз наблюдается для эритроцитов человека (80%), в то время как гипертоническое повреждение эритроцитов быка и лошади ниже в 2 и 4 раза соответственно.

Сравнительный анализ гемолиза эритроцитов млекопитающих в условиях гипотонии и гипертонии показал, что в общем клетки, характеризующиеся высокой чувствительностью к гипертоническим условиям, менее чувствительны к гипотонической среде.

Процедура истощения эритроцитов млекопитающих по АТФ приводит к изменению их чувствительности к действию гипертонического раствора NaCl (рис. 2). Если метаболиче-

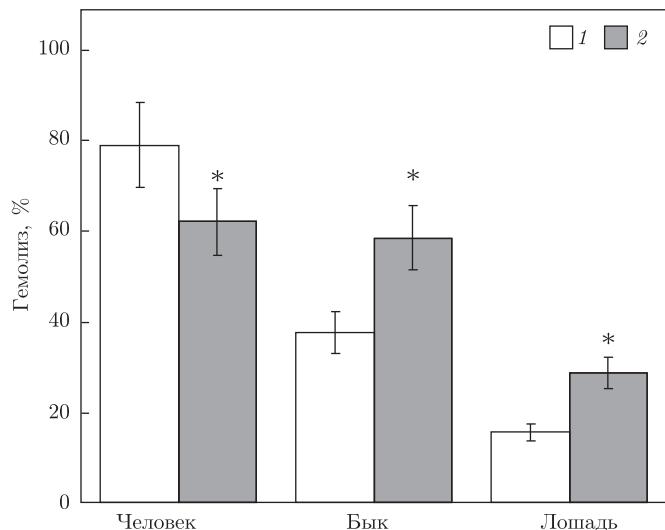


Рис. 2. Уровень гемолиза контрольных (1) и истощенных по АТФ (2) эритроцитов млекопитающих в гипертонической солевой среде (4,0 М NaCl).

\* — различия статистически значимы по сравнению с контролем,  $p < 0,05$

ски истощенные эритроциты человека становятся менее чувствительными к стрессовому воздействию, то клетки животных повреждаются в большей степени.

Таким образом, реакция метаболически истощенных эритроцитов разных видов млекопитающих на резкое изменение осмотических условий среды не зависит от вида стрессового воздействия — гипотонического или гипертонического шока.

Известно, что в эритроцитах человека при физиологической концентрации АТФ липиды внешнего слоя менее подвижны, чем внутреннего, а при энергетическом истощении происходит усреднение текучести липидов в бислойе и текучесть наружного слоя увеличивается [9].

Предполагается, что увеличение подвижности мембранных липидов в данном случае может быть связано с нарушением их естественной мембранный асимметрии вследствие недостаточного функционирования соответствующих переносчиков в условиях низкой концентрации АТФ. Можно предположить, что следствием подобных изменений является облегчение формирования и замыкания гемолитических пор, что будет приводить к снижению осмотической нагрузки на клетки и уменьшению уровня гипотонического гемолиза эритроцитов человека. Аналогичные процессы происходят и при увеличении температуры гипотонической среды, когда текучесть мембранных эритроцитов человека увеличивается [10]. В условиях гипертонического шока эритроцитов человека увеличение текучести мембранных в результате истощения клеток по АТФ будет облегчать ее реорганизацию в момент действия стрессового фактора и, таким образом, уменьшать повреждение клеток.

Для эритроцитов быка характерно снижение латеральной подвижности мембранных липидов при уменьшении уровня АТФ в клетке [11]. При этом процесс репарации пор, образованных при гипотоническом и гипертоническом лизисе эритроцитов, будет затруднен, что приведет к большему по сравнению с контролем повреждению клеток быка с низким содержанием АТФ.

В отличие от эритроцитов человека и быка, цитоскелет эритроцитов лошади лишен белка полосы 4.2, который отвечает за механическую прочность цитоскелет-мембранныго комплекса [1]. Хотя другие компоненты цитоскелета берут на себя функцию этого бел-

ка, однако в условиях дополнительной “нагрузки” на клетки проявляется нестабильность эритроцитов лошади. Так, показано [6], что в условиях гипертонического стресса клетки лошади, обработанные фенилгидразином, повреждаются гораздо в большей степени, чем эритроциты человека и быка. Истощение эритроцитов лошади по АТФ также проявляет эту нестабильность, что отражается в повышении чувствительности клеток к гипотоническому и гипертоническому шоку (см. рис. 1, 2).

Истощение эритроцитов разных видов млекопитающих может характеризоваться разной скоростью уменьшения содержания АТФ в клетке. При одинаковых экспериментальных условиях метаболический статус эритроцитов разных видов млекопитающих может быть различным, что определяет характер ответа эритроцитов на стрессовое воздействие.

В работе [12] рассмотрено влияние метаболического состояния эритроцитов человека на их вязкость и средний объем при продолжительном инкубировании клеток. Изменение указанных физико-химических характеристик эритроцитов человека в процессе уменьшения концентрации АТФ в клетке носит нелинейный характер. По мере снижения содержания АТФ в эритроците наблюдается первоначальное увеличение объема клетки с последующим его уменьшением ниже контрольного значения. Кроме того, показано снижение вязкости эритроцитов при частичном их истощении по АТФ и последующее резкое увеличение этого параметра.

Возможно, эти и некоторые другие физико-химические параметры, характер изменений которых является нелинейным при истощении эритроцитов млекопитающих по АТФ, могут определять различную чувствительность клеток человека и животных к резкому изменению осмотических условий среды.

1. Yawata Y. Cell Membrane: The Red Blood Cell as a Model. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 448 p.
2. Park Y. K., Best-Popescu C. A., Dasari R. R., Popescu G. Light scattering of human red blood cells during metabolic remodeling of the membrane // J. Biomed. Optics. – 2011. – **16**, No 1. – P. 011013-1–011013-5.
3. Betz T., Lenz M., Joanny J.-F., Sykes C. ATP-dependent mechanics of red blood cells // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2009. – **106**, No 36. – P. 15320–15325.
4. Tilley L., Cribier S., Roelofsen B. et al. ATP-dependent translocation of amino phospholipids across the human erythrocyte membrane // FEBS. Lett. – 1986. – **194**, No 1. – P. 21–27.
5. Marjanovic M., Willis J. S. ATP dependence of  $\text{Na}^+–\text{K}^+$  pump of cold sensitive and cold tolerant mammalian red blood cells // J. Physiology. – 1992. – **456**, No 1. – P. 575–590.
6. Ferlazzo A. M., Bruschetta G., Di Pietro P. et al. Phospholipid composition of plasma and erythrocyte membranes in animal species by  $^{31}\text{P}$  NMR // Vet. Res. Commun. – 2011. – No 35. – P. 521–530.
7. Guerra-Shinohara E. M., de Barreto O. C. The erythrocyte cytoskeleton protein 4.2 is not demonstrable in several mammalian species // Braz. J. Med. and Biol. Res. – 1999. – **32**, No 6. – P. 683–687.
8. Шпакова Н. М., Hunot E. E., Олейник О. А., Александрова Д. І. Влияние фенилгидразина на чувствительность эритроцитов млекопитающих к гипотоническому и гипертоническому шоку // Пробл. зоінженерії та ветеринарної медицини. Ч. 2: Зб. наук. праць. – 2009. – **2**, вип. 19. – С. 160–165.
9. Kamada T., Setoyama S., Chuman Y., Otsuji S. Metabolic dependence of the fluidity of intact erythrocyte membrane // Biochem. and Biophys. Res. Commun. – 1983. – **116**, No 2. – P. 547–554.
10. Minetti M., Ceccarini M., Di Stasi A. M. Role of membrane thermotropic properties on hypotonic hemolysis and hypertonic cryohemolysis of human red blood cells // J. Cell. Biochem. – 1984. – **25**, No 2. – P. 61–72.
11. Mosior M., Mikolajczak A., Gomulkiewicz J. The effect of ATP on the order and the mobility of lipids in the bovine erythrocyte membrane // Biochim. et Biophys. Acta. – 1990. – No 1022. – P. 361–364.
12. Weed R. I., LaCelle P. L., Merrill E. W. Metabolic Dependence of Red Cell Deformability // J. Clin. Invest. – 1969. – No 48. – P. 795–809.

**Н. М. Шпакова, О. Є. Ніпот, Н. В. Орлова, Д. І. Александрова,  
О. О. Шапкіна**

**Оsmотична чутливість еритроцитів ссавців після їх виснаження  
за АТФ**

*Показано, що виснаження еритроцитів людини і тварин за АТФ призводить до зміни їх чутливості до гіпертонічного та гіпотонічного шоку, при цьому реакція клітин не залежить від виду стресового впливу. В умовах гіпотонічного і гіпертонічного шоку рівень гемолітичного пошкодження еритроцитів людини знижується, а тварин — підвищується.*

**N. M. Shpakova, E. Ye. Nipot, N. V. Orlova, D. I. Aleksandrova,  
O. A. Shapkina**

**Osmotic sensitivity of mammalian erythrocytes after their ATP depletion**

*It is demonstrated that the ATP depletion of human and mammalian erythrocytes leads to a change in their sensitivity to hypertonic and hypotonic stresses, herewith the cell reaction does not depend on the stress type. Under conditions of hypotonic and hypertonic stresses, the level of the hemolytic injury of human erythrocytes decreases, and that of mammalian ones increases.*

Т. В. Шиманская, Ю. В. Гошовская,  
член-корреспондент НАН Украины В. Ф. Сагач

## Влияние сероводорода на функциональное состояние и резервные возможности миокарда

*В экспериментах на изолированных по методу Лангendorфа сердцах крыс показано, что 15-минутная перфузия изолированного сердца донором сероводорода гидросульфидом натрия в дозе  $10^{-6}$  М приводит к развитию депрессорной реакции миокарда и истощению его функциональных резервов, что сопровождается повышением чувствительности митохондриальных мембран кардиомиоцитов к действию ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Полученные результаты свидетельствуют о негативном влиянии применяемой дозы сероводорода на сердечную мышцу.*

В настоящее время сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) наряду с оксидом азота и монооксидом углерода относят к представителям газообразных сигнальных соединений, которые легко проникают через мембранны и регулируют ферментативные реакции клетки, оказывая серьезное влияние на функцию всего организма [1, 2]. Установлено, что сероводород синтезируется из L-цистеина с помощью ферментов цистатионин- $\beta$ -сигнатазы (ЦБС), проявляющей наибольшую активность в мозге, и цистатионин- $\gamma$ -лиазы (ЦГЛ), преобладающей на периферии, в частности, в стенках кровеносных сосудов [3] и в сердце [4]. Кроме этого, в сердце  $\text{H}_2\text{S}$  образуется ферментом 3-меркаптопирват сульфуртрансферазой, активной как в цитозоле, так и в митохондриях клетки [5]. Среди физиологических эффектов сероводороду приписывают в первую очередь мощное вазодилататорное влияние [6], данные о влияние его на сердце достаточно противоречивы: зарегистрированы отрицательный инотропный и хронотропный эффекты, с одной стороны [4, 7], и кардиопротекторное влияние — с другой [8–10].

Целью настоящего исследования было изучение влияния перфузии донора сероводорода  $\text{NaHS}$  на функциональное состояние, резервные возможности и изменения проницаемости митохондриальных мембран в условиях нагрузок ионами кальция изолированного сердца крыс.

**Методика.** Эксперименты проводили согласно требованиям Европейской конвенции относительно работы с экспериментальными животными (Страсбург, 1986). На изолированных сердцах крыс линии Вистар массой 300–400 г осуществляли ретроградную перфузию коронарных сосудов при постоянном давлении 75 мм рт. ст., температуре 37 °C, аэрации карбогеном (95%  $\text{O}_2$  и 5%  $\text{CO}_2$ ) раствором Кребса–Хензелейта следующего состава, mM:  $\text{NaCl}$  — 118;  $\text{KCl}$  — 4,7;  $\text{MgSO}_4$  — 1,2;  $\text{NaHCO}_3$  — 24;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  — 1,2; глюкоза — 10;  $\text{CaCl}_2$  — 2,5. Давление в полости левого желудочка (развиваемое давление,  $P_{\text{лж}}$ ), его первую производную  $dP/dt_{\text{max}}$  и  $dP/dt_{\text{min}}$ , конечно-диастолическое давление (КДД) измеряли с помощью латексного баллончика тензодатчиками 746 (“Мингограф-82”, Elema, Швеция) и регистрировали сигнал с помощью программного обеспечения Global Lab. Величину коронарного потока (КП) определяли по объему оттекающего от сердца перфузционного раствора за 1 мин. Рассчитывали интенсивность сократительной функции (ИСФ) как произведение

развиваемого давления на частоту сердечных сокращений. Напряжение кислорода в притекающем и оттекающем от сердца через легочной ствол растворе измеряли с помощью газоанализатора BMS 3 Mk 2 (Дания). Кислородную стоимость работы сердца вычисляли как отношение потребления кислорода к ИСФ.

Для оценки функциональных резервов сердца проводили дозированную нагрузку объемом путем растягивания баллончика с шагом 34 мкл и строили кривую зависимости изменения конечно-диастолического и развивающего давления в левом желудочке от изменения его объема.

С целью выявления адаптационных возможностей миокарда и его чувствительности к образованию митохондриальных пор воспроизводили модель кальциевой перегрузки миокарда — последовательно увеличивали концентрацию  $\text{CaCl}_2$  в перфузционном растворе с 2,5 до 12,5 мМ. Через 15 мин после повышения дозы  $\text{Ca}^{2+}$  брали пробы оттекающего от сердца раствора для измерения его оптической плотности и выявления митохондриального фактора. Последний регистрировали спектрофотометрически (СФ-46) в диапазоне длины волны 230–260 нм. Митохондриальный фактор обуславливает характерный пик поглощения при длине волны 245 нм и может служить маркером открытия митохондриальной поры в условиях *in vivo* [11].

Для выяснения влияния сероводорода на функциональное состояние сердца в перфузионный раствор вводили донор  $\text{H}_2\text{S}$  — гидросульфид натрия ( $\text{NaHS}$ , "Sigma",  $10^{-6}$  М), который при растворении в воде диссоциирует на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{HS}^-$ , последний взаимодействует с протоном, образуя растворенный в воде  $\text{H}_2\text{S}$ .

Статистически обработанные данные выражали в виде среднего  $\pm$  стандартное отклонение. Достоверность изменений показателей рассчитывали с помощью критерия Стьюдента.

**Результаты и их обсуждение.** Перфузия изолированного сердца крыс в течение 15 мин донором сероводорода  $\text{NaHS}$  сопровождалась определенным угнетением функционального состояния сердца (табл. 1). Особое внимание обращает на себя замедление процессов расслабления миокарда. Повышение КДД, снижение скорости расслабления миокарда на фоне тенденции к уменьшению КП и частоты сердечных сокращений приводило к достоверному изменению интенсивности сократительной функции, отражающей работу сердца.

Результаты исследования функциональных резервов сердца, которое проводилось посредством дозированного увеличения объема левого желудочка в контрольных условиях

Таблица 1. Влияние перфузии  $\text{NaHS}$  ( $10^{-6}$  М) на показатели функционального состояния сердца

Показатель	Длительность перфузии $\text{NaHS}$ , мин			
	0	5	10	15
Давление в левом желудочке, мм рт. ст.	$109 \pm 1,6$	$110 \pm 2,3$	$106 \pm 2,3$	$104 \pm 3,3$
Конечно-диастолическое давление, мм рт. ст.	$-6,4 \pm 0,8$	$-4,8 \pm 0,6$	$-2,4 \pm 0,8$	$-0,6 \pm 1,0^{***}$
$dP/dt_{\max}$ , мм рт. ст./с	$2072 \pm 42$	$2088 \pm 60$	$2016 \pm 68$	$1959 \pm 63$
$dP/dt_{\min}$ , мм рт. ст./с	$2129 \pm 52$	$2088 \pm 79$	$1949 \pm 90$	$1895 \pm 59^{**}$
Коронарный поток, мл/мин	$14,9 \pm 1,4$	$14,2 \pm 1,4$	$13,5 \pm 1,5$	$12,7 \pm 1,3$
Частота сердечных сокращений, уд/мин	$227 \pm 4,1$	$221 \pm 9,3$	$207 \pm 13,8$	$205 \pm 14,5$
Интенсивность сократительной функции, мм рт. ст./мин	$24796 \pm 333$	$24282 \pm 846$	$21926 \pm 1401$	$21194 \pm 1042^{**}$

\* $P < 0,05$ . \*\* $P < 0,01$ . \*\*\* $P < 0,001$ .

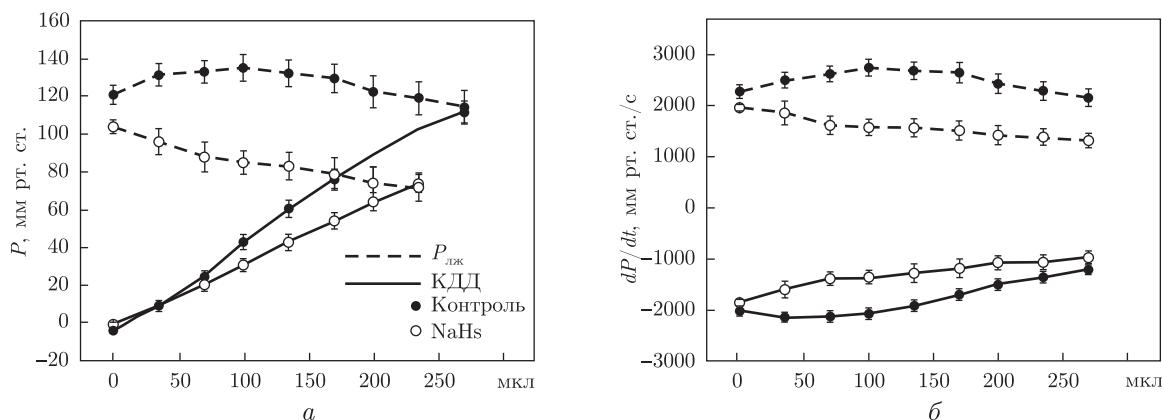


Рис. 1. Влияние донора сероводорода на развитие сократительной реакции сердца в ответ на увеличение объема левого желудочка.  
 а — изменение конечно-диастолического (КДД) и развивающегося ( $P_{\text{лож}}$ ) давления; б — его первой производной при дополнительном растяжении баллончика в левом желудочке

и на фоне перфузии NaHS, показали, что в последнем случае кривая Франка–Старлинга смещалась вниз и влево (рис. 1). Инотропная стимуляция сердца в ответ на его растяжение полностью отсутствовала, индексы сократительной активности и расслабления миокарда неуклонно снижались. Таким образом, под действием перфузии донора сероводорода в данной концентрации функциональные резервы сердца исчерпываются.

Этот вывод подтверждается результатами экспериментов с моделированием нагрузки ионами кальция. Установлено, что при пошаговом повышении концентрации кальция в перфузационном растворе реакция сердец, предварительно подвергавшихся действию NaHS, существенно отличалась от таковой, зарегистрированной в контрольных экспериментах. Положительная инотропная стимуляция миокарда наблюдалась только при концентрации кальция в перфузационном растворе 5,0 mM, хотя у контрольных крыс максимальный прирост давления и сократительной активности сердца регистрировали в ответ на перфузию 7,5 mM CaCl<sub>2</sub>, в последнем случае амплитуда прироста всех показателей кардиодинамики была несопоставимо выше (рис. 2). При последующем увеличении дозы CaCl<sub>2</sub> в перфузационном растворе для сердец, подвергавшихся воздействию NaHS, давление в левом желудочке и сократительная активность миокарда, а также производимая сердцем работа не только не увеличивались, а существенно уменьшались, что свидетельствовало о значительном угнетении функционального состояния сердца и отсутствии у него каких-либо резервов. Таким образом, внесение NaHS в дозе 10<sup>-6</sup> M в раствор, перфузирующий сердечную мышцу и обеспечивающий прямое воздействие сероводорода на миокард, сопровождалось существенным угнетением работы сердца. Результаты экспериментов с применением больших (10<sup>-4</sup> M) или меньших (10<sup>-8</sup> M) доз NaHS дают основание говорить о дозозависимом негативном воздействии сероводорода на сердечную мышцу.

Хорошо известно, что ионы Ca<sup>2+</sup> являются естественным стимулятором открывания митохондриальных пор в клетке. В наших экспериментах маркером степени проницаемости митохондриальных мембран кардиомиоцитов и образования митохондриальных пор служил митохондриальный фактор, который выделялся в оттекающий от сердца раствор [11]. После предварительного воздействия NaHS митохондриальный фактор был зафиксирован в перфузационном растворе уже при концентрации Ca<sup>2+</sup> 5 mM, а в контрольной серии —

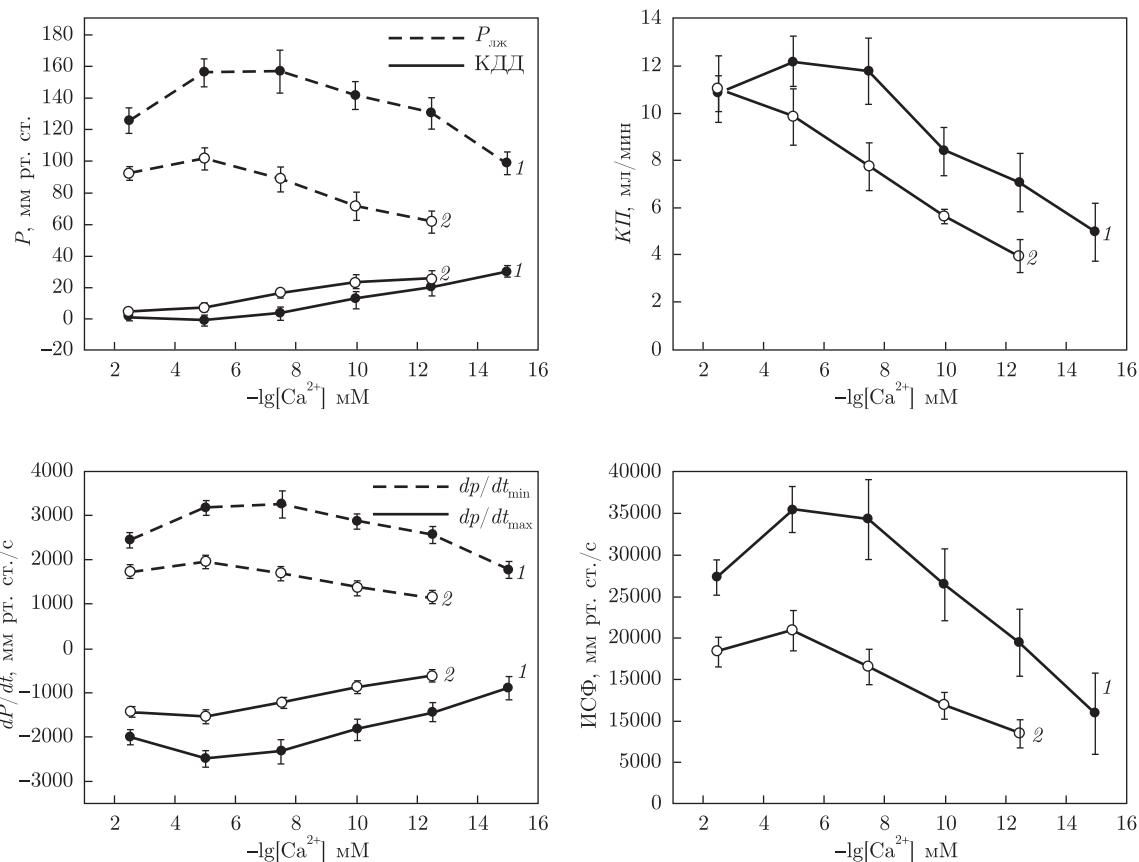


Рис. 2. Изменение показателей функционального состояния изолированного сердца в ответ на увеличение концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в перфузационном растворе в контрольных условиях (1) и после перфузии  $\text{NaHS}$  (2)

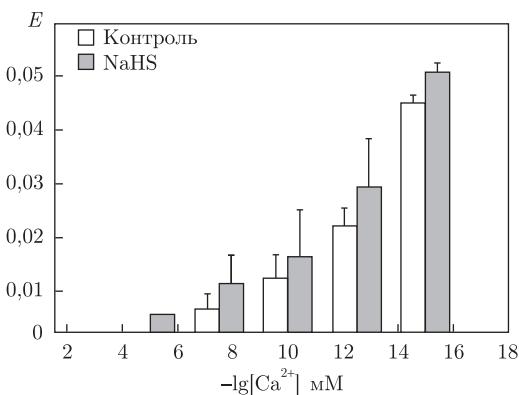


Рис. 3. Влияние нагрузки кальцием на выделение митохондриального фактора в раствор, оттекающий от сердец в контрольных экспериментах и после предварительной перфузии  $\text{NaHS}$

от 7,5 mM (рис. 3). Амплитуда увеличения оптической плотности оттекающего раствора также превышала таковую, зарегистрированную в пробах раствора контрольных сердец, т. е. на фоне перфузии донора сероводорода активация митохондриальных пор в кардиомиоцитах происходила значительно легче. Этот факт свидетельствует о том, что сероводород увеличивает чувствительность сердца к ионам  $\text{Ca}^{2+}$ .

Таким образом, 15-минутная перфузия изолированного сердца донором сероводорода NaHS приводила к развитию депрессорной реакции миокарда и истощению его функциональных резервов, что сопровождалось повышением чувствительности сердца к действию ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Полученные результаты свидетельствуют о негативном влиянии применяемой дозы сероводорода на сердечную мышцу.

В настоящее время известно о широком спектре действия сероводорода на сосудистые и миокардиальные клетки. Установлено благотворное воздействие его доноров при асептическом воспалении, геморрагическом шоке, эндотоксемии и бактериальном сепсисе [3]. Отмечены модификация тонуса гладких мышц, индукция апоптоза, влияние на ангиогенез, цитопротекция при ишемии–реперфузии [12]. Одним из механизмов действия сероводорода является изменение конформации и функциональной активности белков за счет присоединения атома серы к тиоловой группе  $-\text{SH}$  или связывание с макромолекулами типа цитохромоксидазы [13]. Считается, что сероводород оказывает расслабляющее действие на гладкие мышцы кровеносных сосудов посредством активации АТФ-зависимых  $\text{K}^+$ -каналов: под влиянием  $\text{H}_2\text{S}$  происходит утечка ионов калия из клетки, что сопровождается гиперполяризацией мембранных гладкомышечных клеток, ингибированием потенциалзависимых  $\text{Ca}$ -каналов, снижением внутриклеточной концентрации кальция и, как следствие, расслаблением сосудистой стенки [1]. Среди молекулярных механизмов действия сероводорода описаны также регуляция окислительно–восстановительного баланса и взаимодействие с NO [12].

В наших экспериментах 15-минутная перфузия изолированного сердца крыс с добавлением NaHS в дозе  $10^{-6}$  М сопровождалась не только стойким угнетением функции миокарда, но и полным истощением его функциональных резервов, что отражалось на форме кривой Франка–Старлинга. Сходный характер реакции сердца на перфузию различных доз донора сероводорода в экспериментах *in vitro* и *in vivo* был описан B. Geng и соавт. [8]. Существует мнение, что отрицательное инотропное влияние сероводорода на сердце может быть опосредовано как блокадой потенциалзависимых  $\text{Ca}^{2+}$ -каналов, так и ингибированием аденилатциклазы [12]. Показано, что вазоконстрикторные эффекты сероводорода реализуются с участием сАМР [14]. При низком содержании эндогенный сероводород работает как сигнальная молекула. Есть сведения, что концентрация его в тканях находится в наномолярных пределах [15]. Использование нами NaHS в дозе  $10^{-8}$  М также приводило к развитию депрессорной реакции сердца. Вероятно, любое превышение физиологической концентрации сероводорода будет сопровождаться дозозависимым угнетением функционального состояния сердечной мышцы. Полученный нами факт серьезного истощения функциональных резервов сердца и увеличения его чувствительности к действию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  после введения донора сероводорода свидетельствует об активном вовлечении ионов кальция в механизм реализации эффектов сероводорода.

1. Ситдикова Г. Ф., Зефиров А. Л. Газообразные посредники в нервной системе // Рос. физiol. журн. им. И. М. Сеченова. – 2006. – **92**, № 7. – С. 872–882.
2. Kawabata A., Ishiki T., Nagasawa K. et al. Hydrogen sulfide as a novel nociceptive messenger // Pain. – 2007. – **132**. – P. 74–81.
3. Lowicka E., Beltowski J. Hydrogen sulfide the third gas of interest for pharmacologists // Pharmacol. Reports. – 2007. – **59**. – P. 4–24.
4. Geng B., Yang J., Qi Y. et al.  $\text{H}_2\text{S}$  generated by heart in rat and its effects on cardiac function // Biochem. Biophys. Res. Comun. – 2004. – **313**, No 2. – P. 362–368.
5. Kamoun P. Endogenous production of hydrogen sulfide in mammals // Amino Acids. – 2004. – **26**. – P. 243–254.

6. Hosoki R., Matsuki N., Kimura H. The possible role of hydrogen sulfide as an endogenous smooth muscle relaxant in synergy with nitric oxide // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 1997. – **237**, No 3. – P. 527–531.
7. Абрамочкин Д. В., Мусеенко Л. С., Кузьмин В. С. Влияние сероводорода на электрическую активность предсердного миокарда крысы // Бюл. эксперим. биологии и медицины. – 2009. – **147**, № 6. – С. 617–620.
8. Geng B., Chang L., Pan C. et al. Endogenous hydrogen sulfide regulation of myocardial injury induced by isoproterenol // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 2004. – **318**. – P. 756–763.
9. Pan T.-T., Neo K. L., Hu L.-F. et al. H<sub>2</sub>S preconditioning-induced PKC activation regulates intracellular calcium handling in rat cardiomyocytes // Amer. J. Physiol. Cell. Physiol. – 2008. – **294**, No 1. – P. C169–C177.
10. Zhao W., Zhang J., Lu Y., Wang R. The vasorelaxant effect of H<sub>2</sub>S as a novel endogenous gaseous KATP channel opener // EMBO J. – 2001. – **20**. – P. 6008–6016.
11. Сагач В. Ф., Шиманська Т. В., Надточий С. М. Фактор, який вивільнюється під час реперфузії ішемізованого серця, може бути маркером відкриття мітохондріальної пори // Фізіол. журн. – 2003. – **49**, № 4. – С. 6–12.
12. Elsey D. J., Fowkes R. C., Baxter G. F. L-cysteine stimulates hydrogen sulphide synthesis in myocardium, associated with attenuation of ischemia-reperfusion injury // J. Cardiovasc. Pharm. Therap. – 2010. – **15**, No 1. – P. 53–59.
13. Guidotti T. L. Hydrogen sulphide // Occup. Med. (Lond). – 1996. – **46**, No 5. – P. 367–371.
14. Lim J. J., Liu Y. H., Khin E. S., Bian J. S. Vasoconstrictive effect of hydrogen sulfide involves downregulation of cAMP in vascular smooth muscle cells // Amer. J. Physiol. Cell. Physiol. – 2008. – **295**, No 5. – P. C1261–C1270.
15. Tan B. H., Wong P. T. H., Bian J. S. Hydrogen sulphide: A novel signaling molecule in the central nervous system // Neurochem. Int. – 2010. – **56**, No 1. – P. 3–10.

Інститут фізиології ім. А. А. Богомольца  
НАН України, Київ

Поступило в редакцію 07.06.2012

**Т. В. Шиманська, Ю. В. Гошовська,**  
член-кореспондент НАН України **В. Ф. Сагач**

### **Вплив сірководню на функціональний стан і резервні можливості міокарда**

В експериментах на ізольованих за методом Лангендорфа серцях щурів показано, що 15-хвилинна перфузія ізольованого серця донором сірководню гідросульфідом натрію в дозі  $10^{-6}$  M призводить до розвитку депресорної реакції міокарда та виснаження його функціональних резервів, що супроводжується підвищеннем чутливості мітохондріальних мембрани кардіоміоцитів до дії іонів Ca<sup>2+</sup>. Отримані результати свідчать про негативний вплив сірководню у застосуваній концентрації на серцевий м'яз.

**T. V. Shimanskaya, Y. V. Goshovska,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. F. Sagach**

### **Effect of hydrogen sulfide on the functional state and reserve capacity of heart**

*In experiments on isolated rat hearts by the Langendorff preparation, we demonstrate that a 15-minute perfusion of the H<sub>2</sub>S donor, sodium hydrosulfide at  $10^{-6}$  M, depresses the cardiac contractile activity and leads to the depletion of its functional reserve. H<sub>2</sub>S-pretreated hearts show the increased sensitivity of mitochondrial membranes to Ca<sup>2+</sup>. Thus, hydrogen sulfide in a dose of  $10^{-6}$  M shows a toxic effect on the heart muscle.*



УДК 577.175.1:57.085:582.594.2

О. А. Шейко, член-кореспондент НАН України Л. І. Мусатенко

**Значення фітогормонів *Ophrys oestrifera* M. Bieb.  
(род. Orchidaceae Juss.) при введенні в культуру *in vitro***

Досліджено складові фітогормонального комплексу *Ophrys oestrifera* M. Bieb. на різних етапах онтогенезу та розроблено підходи введення цього виду в культуру *in vitro*. Показано, що у процесі онтогенезу відбуваються як зміни вмісту цитокінінів, індолілоцтової та абсцизової кислот у вегетативних і генеративних органах *O. oestrifera*, так і співвідношення їхніх активних і звязаних форм. При переході до репродуктивного розвитку вміст індолілоцтової кислоти та цитокінінів підвищується у генеративних органах і знижується — у вегетативних. Вперше встановлено взаємозв'язок між інтенсивністю калюсогенезу з експлантів вегетативних і генеративних органів *O. oestrifera* та вмістом і співвідношенням складових фітогормонального комплексу на певних етапах онтогенезу, що необхідно враховувати при розробці методів мікроклонального розмноження.

Всі види родини Orchidaceae Juss. флори України є рідкісними та зникаючими. Вони характеризуються складним і тривалим життєвим циклом, під час якого має місце взаємодія з грибами-мікоризоутворювачами та спеціалізованими запиловачами. Це обумовлює високу чутливість до дії кліматичних та антропогенних чинників. У природі від проростання насіння до першого цвітіння орхідних проходить, залежно від виду та умов існування, від 4 до 15 років за загальної тривалості життєвого циклу від 20 до 30 років. Крім того, у процесі розвитку більшість видів здатна переходити до стану спокою на декілька років. Тому їх збереження потребує розробки ефективних методів прискореного розмноження та введення в культуру.

Одним із шляхів збереження генофонду орхідних в умовах культури є клональне розмноження. Цей метод дозволяє контролювати чинники навколошнього середовища. Він забезпечує широке впровадження модельних систем культури рослинних тканин *in vitro* для подальших теоретичних та прикладних досліджень морфогенезу — актуальної проблеми сучасної біології. На сьогодні такі методи розроблені для окремих рослин, однак роботи по розмноженню рідкісних, зникаючих і ендемічних дикорослих видів, до яких належать орхідні флори України, практично відсутні. Це пов'язано, насамперед, із застосуванням

---

© О. А. Шейко, Л. І. Мусатенко, 2013

емпіричних підходів при розробці методів клонального мікророзмноження, оскільки відсутня теорія морфогенезу *in vitro*, а кожен вид рослин характеризується індивідуальними реакціями на умови культивування.

Найважливішу роль в індукції поділу клітин експланту, утворенні калюсу та морфогенезі відіграють фітогормони, які регулюють розвиток експлантів *in vitro* шляхом зміни їхньої концентрації та співвідношення. Для більшості рослин пошук гормональних компонентів середовища має випадковий характер, коли необхідно перевірити широкий діапазон концентрацій і комбінацій фітогормонів у живильному середовищі для стимуляції і активування проліферації, росту і розвитку експлантів у культурі. Тому вивчення комплексу ендогенних фітогормонів дає можливість прискорити процес оптимізації культивування експлантів *in vitro*.

Отже, розробка ефективних методів розмноження та збереження рідкісних і зникаючих видів орхідей потребує комплексного вивчення їхньої біології, онтогенезу, еколо-фізіологічних особливостей *in situ* й створення умов для культивування *in vitro*.

**Матеріали та методи.** Об'єктом досліджень був реліктовий вид для України — *Ophrys oestrifera* M. Bieb. (офрис оводоносна) (род. Orchidaceae). *O. oestrifera* — передньоазійський вид на північній межі ареалу. Стебло 20–45 см заввишки. Суцвіття рідке (від трьох до восьми квіток), досягає 20 см завдовжки. Квітки великі, рожеві; середня лопать губи з ланцетним, загнутим догори придатком, бічні лопаті губи з тонкими, довгими, густо опушеними, яскраво-коричневими виростами; приквітки ланцетні, світло-зелені, довші від зав'язі. Цвіте у квітні–травні. Розмножується насінням, дуже рідко зустрічалися випадки вегетативного розмноження. Росте поодинці, зрідка невеликими групами у світлих ялівцевих і листяних лісах, серед чагарників, на кам'янистих схилах, як правило, на валняному субстраті [1, 2]. *O. oestrifera* поширений на Кавказі та в Ірані, на території України трапляється у Криму [2].

У лабораторному експерименті з культурою тканин використовували культивовані на стерильних живильних середовищах експланти з вегетативних і генеративних органів, які було відібрано в період вегетації (листки, стебла), на початку цвітіння (пелюстки, піляки) та на 25-й день після запилення (зав'язі, насінні зачатки). Попередньо проводили поверхневу стерилізацію експлантів речовинами, підібраними для кожного типу експланту, після чого їх промивали стерильною дистильованою водою. Культивування тканин і органів проводили у фотолюмінності при 20–25 °C, 16-годинному фотoperіоді з освітленням 1000–3000 лк, 70% відносній вологості повітря та в терmostаті при 25 °C у відсутності освітлення.

**Методи якісного та кількісного аналізу фітогормонів.** Для визначення вмісту фітогормонів використовували листки, стебла, квітки та зав'язі *O. oestrifera*. Кількісний вміст інділлюптової (ІОК), абсцизової (АБК) кислот та цитокінінів (ЦТК) у тканинах після екстракції 80% етиловим спиртом, розділення та очищення проводили методом високоефективної рідинної хроматографії [3] на рідинному хроматографі Agilent 1200 LC з діодно-матричним детектором G 1315 B (США), колонка Eclipse XDB-C 18 2,1 × 150 мм, розмір часток 5 мм. Елюцію проводили у системі розчинників метанол : вода (37 : 63). Аналіз та обробку хроматограм виконували з програмним забезпеченням Chem Station, версія B.03.01 у режимі “on line”.

**Статистичне опрацювання отриманих результатів.** Фітогормони досліджували у трьох біологічних і трьох аналітичних повторностях, біометричні показники — у п'яти-десятикратній повторності. Одержані дані обробляли за допомогою комп'ютерної статистичної програми Excel ліцензійного пакета Microsoft Office 2007. Визначали значення середнього арифметичного, стандартної похибки, середнього квадратичного відхилення. Досто-

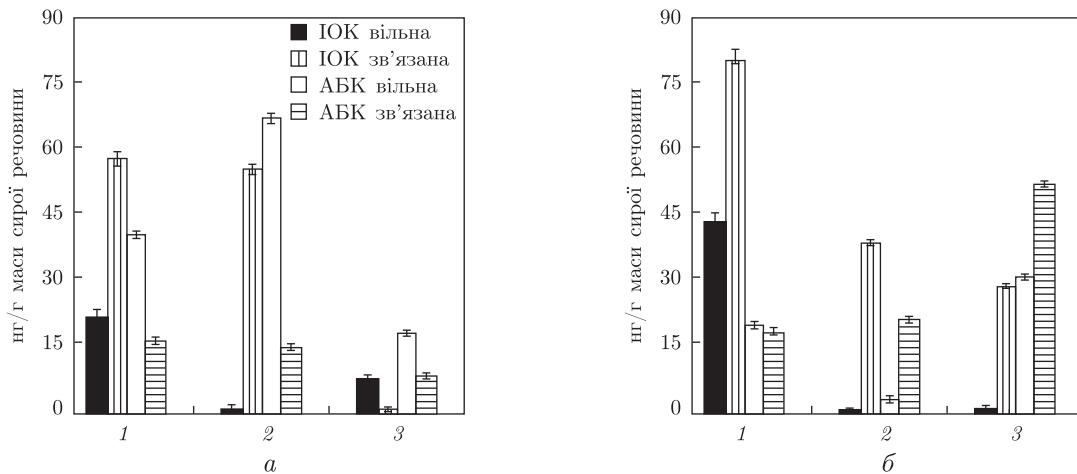


Рис. 1. Вміст IOK і ABK у квітках (1), листках (2), стеблах (3) *Ophrys oestrifera* у період цвітіння (а) та плodoутворення (б)

вірність різниці оцінювали за критерієм Стьюдента, використовуючи 5% рівень значущості ( $P \leq 0,05$ ).

**Результати та обговорення.** Одним із завдань дослідження було визначення вмісту і складу, а також співвідношень ключових фітогормонів у вегетативних та генеративних органах *O. oestrifera* на різних етапах онтогенезу.

У період цвітіння було встановлено варіабельність якісного та кількісного складу фітогормонів у вегетативних і генеративних органах. Квітки характеризувалися більшим вмістом зв'язаної форми IOK ( $54,8 \pm 2,7$  ng/g м. с. р.) порівняно з вільною ( $20,6 \pm 1,0$  ng/g м. с. р.) (рис. 1). Для ABK, навпаки, спостерігали вдвічі більший вміст вільної форми ( $38,5 \pm 1,9$  ng/g м. с. р.) порівняно зі зв'язаною ( $15,8 \pm 0,8$  ng/g м. с. р.). Для листків *O. oestrifera* був характерний підвищений вміст вільної форми ABK ( $63,8 \pm 3,2$  ng/g м. с. р.) при значному кількісному переважанні зв'язаної форми IOK ( $53,0 \pm 2,7$  ng/g м. с. р.). Зв'язування гормонів — це один із шляхів інактивації вільної форми, адже зв'язані форми в результаті ферментативного розщеплення можуть бути також джерелом вільних форм [4]. Для стебла відзначалися найменші показники кількості всіх форм IOK та ABK порівняно з іншими органами. Загальна кількість ЦТК ( $101,4 \pm 5,1$  ng/g м. с. р.) у стеблі *O. oestrifera* була значно вищою, ніж у листках ( $51,7 \pm 2,6$  ng/g м. с. р.) і майже дорівнювала їхній кількості в квітках ( $121,6 \pm 6,1$  ng/g м. с. р.) (рис. 2). В усіх органах *O. oestrifera* в період цвітіння відзначали значну кількість зеатинглюкозиду, який вважається неактивною формою ЦТК. Можна припустити, що за рахунок кон'югації відбувається нейтралізація надлишку ЦТК. Ізопентенилладенозин був виявлений лише у квітках, де був відсутній зеатинрибозид. Вважається, що основним інструментом регуляції рівня ЦТК є фермент цитокініоксидаза, який відповідає за їх деградацію і активність якого визначає розвиток вегетативних органів [5]. За іншими даними, вміст ендогенних ЦТК залежить і від активності інших ферментів, а саме глукозилтрансфераз та глукозидаз, які каталізують відповідно синтез і розпад глукозильних форм і таким чином нівелюють надлишок синтезованих *de novo* вільних ЦТК чи, навпаки, підвищують їх вміст за рахунок гідролізу зв'язаних [6, 7].

У період плodoутворення в якісному і кількісному складі ендогенних фітогормонів вегетативних і генеративних органів орхідей встановлено істотні зміни, що пов'язано з функ-

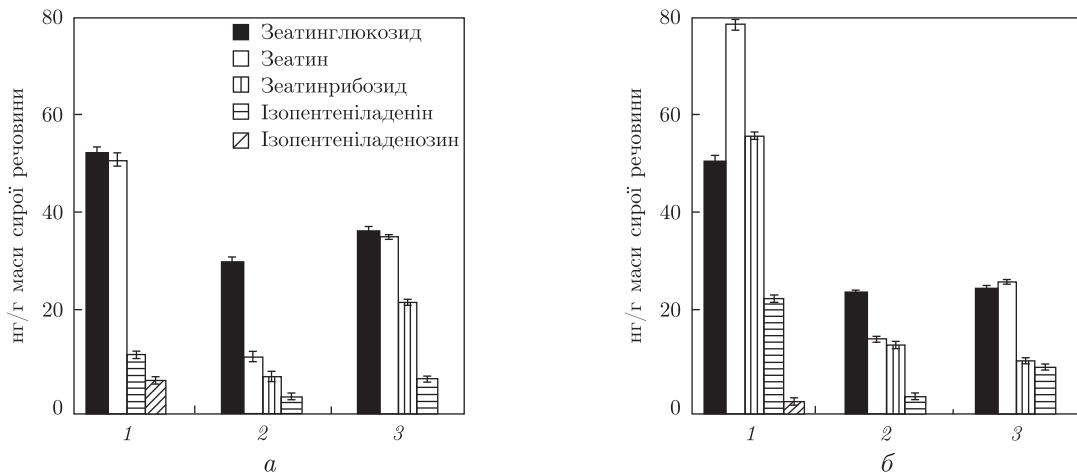


Рис. 2. Вміст ЦТК у квітках (1), листках (2), стеблах (3) *Ophrys oestrifera* у період цвітіння (а) та плодоутворення (б)

цією генетичного апарату рослинної клітини, з одного боку, і з процесами диференціювання і ростом самих клітин — з іншого. Генеративні органи *O. oestrifera* в період плодоутворення містили більшу кількість ІОК порівняно з іншими органами (див. рис. 1), при цьому зв'язаних форм було вдвічі більше ( $80,1 \pm 4,0$  нг/г м. с. р.), ніж вільних ( $43,4 \pm 2,2$  нг/г м. с. р.). Вегетативні органи містили незначну кількість вільних форм ІОК. У листках *O. oestrifera* при переході від цвітіння до плодоутворення спостерігали загальне зниження рівня ІОК і АБК, обумовлене завершенням ростових процесів і переходом до старіння [8]. При цьому в стеблах рівень АБК зростав.

Концентрація ЦТК в органах *O. oestrifera* істотно змінювалася після запилення квіток на початку плодоутворення (див. рис. 2). У вегетативних органах (листки, стебло) поступово знижувався рівень ЦТК, що, як відомо, є характерною ознакою зрілих тканин і супроводжує вікові зміни у рослин [9, 10]. У зрілих та старіючих листках спостерігали поступове зниження вільних і накопичення запасних форм глюкозидів ( $21,7 \pm 1,1$  нг/г м. с. р.). Паралельно зі зниженням рівня ЦТК у вегетативних органах він зростав у генеративних. Кількість зеатину ( $70,9 \pm 3,5$  нг/г м. с. р.) і зеатинрибозиду ( $54,9 \pm 2,7$  нг/г м. с. р.) у зав'язях *O. oestrifera* булавищою за інші форми ЦТК: підвищення їхнього вмісту могло відбуватися або за рахунок надходження від материнської рослини, або за рахунок автономного синтезу в самих зав'язях [11].

Аналізуючи отримані результати щодо вмісту індивідуальних компонентів гормонального комплексу в надземних органах *O. oestrifera* в процесі онтогенезу орхідних, можна зробити висновок про те, що підвищений вміст ЦТК та вільної форми ІОК корелював з інтенсивністю ростових процесів рослин. Отже, вперше показано, що в процесі онтогенезу відбуваються зміни вмісту ЦТК, ІОК та АБК в генеративних та вегетативних органах, а також варіюють співвідношення активних і зв'язаних форм фітогормонів. При переході до репродуктивного розвитку підвищується вміст ІОК та ЦТК у генеративних органах *O. oestrifera* та зниження їхнього вмісту — у вегетативних.

Наступним завданням дослідження було введення *O. oestrifera* в культуру *in vitro*. У дослідженнях використовували експланти з листків, стебел, пелюсток, зав'язей, насінніх зародків та піляків *O. oestrifera*. Враховуючи співвідношення ключових фітогормонів, екс-

планти відбирали на стадії онтогенезу, для якої характерним є найбільший вміст вільних форм ЦТК, ІОК, а найменшим — вільної форми АБК. Також необхідно враховувати співвідношення ІОК і АБК, ЦТК і АБК. Для листків і стебла такою стадією є вегетація, оскільки вегетативні органи в цей період характеризуються найвищим вмістом фітогормонів індольної природи та ЦТК. Хоча для листків характерним є підвищений вміст АБК, саме в цей період вони містили найвищий рівень ЦТК, які відіграють найважливішу роль у поділі клітин та калюсогенезі.

За результатами проведеного скринінгу ряду показників для введення в культуру *in vitro* було відібрано життєздатні експланти оптимального розміру, отримані зі стебла і зав'язі, насінніх зачатків та піляків, що зберігали стерильність та проліферували (табл. 1). Життєздатні експланти пелюсток та листків за даних умов не проліферували, тому для введення в культуру *in vitro* не використовувалися. Для кожного експланту підібрано свої стериленти при оптимальному режимі стерилізації.

Найважливішу роль в індукції поділу клітин експланту, утворенні калюсу та морфогенезі відіграють фітогормони, які є невід'ємним компонентом мікроклонального розмноження рослин. Як основні фактори дедиференціації використовували 2,4-Д, ІМК та 6-БАП у концентраціях від 0,5 до 3,0 мг/л. Підбір оптимальних концентрацій та співвідношень фітогормонів у живильному середовищі за даних умов культивування показав, що максимальна частота калюсогенезу спостерігається на живильних середовищах, у яких зберігається таке ж співвідношення ЦТК і ауксинів, як і для інтактного органа. З табл. 2 видно, що у *O. oestrifera* максимальна частота калюсогенезу відмічається при культивуванні на живильному середовищі з додаванням екзогенних ЦТК і ауксинів у співвідношенні 1,7, що є характерним для інтактних органів. При культивуванні на живильних середовищах з іншими кількісними співвідношеннями фітогормонів частота калюсогенезу була значно меншою і не перевищувала 10%.

Таблиця 1. Скринінг експлантів генеративних органів *Ophrys oestrifera* для введення в культуру *in vitro*

Критерії відбору	Інтактні органи рослин									
	Пелюстки				Піляки	Зав'язь				Насінні зачатки
	Розмір експланту, мм									
	5	10	15	20	N	5	10	15	20	N
Стерильність	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
Життєздатність	-	+	+	+	+	-	-	+	+	+
Проліферація	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+

Таблиця 2. Залежність калюсогенезу експлантів *Ophrys oestrifera* від співвідношення ендогенних та екзогенних фітогормонів (цитокініні і ауксинів)

Експлант	Цитокініни/ауксини		Частота калюсогенезу, %
	Ендогенні	Екзогенні	
Зав'язь	1,7	2,0	1,9 ± 0,1
		1,7	29,9 ± 1,5
		1,5	8,5 ± 0,4
Стебло	1,7	2,0	2,9 ± 0,1
		1,7	12,2 ± 0,6
		1,5	2,6 ± 0,1

Таким чином, у результаті проведених досліджень отримано калюсні культури зі стебла, зав'язей, насінніх зачатків та піляків *O. oestrifera*. Максимальна частота калюсогенезу спостерігалася при культивуванні експлантів зав'язей, насінніх зачатків і піляків (до 36%), а мінімальна — при культивуванні експлантів стебла (до 12%). Це, можливо, обумовлено підвищеним вмістом ендогенних фітогормонів, а саме ІОК та ЦТК, у генеративних органах порівняно з вегетативними, у яких було відмічено підвищений вміст АБК. Цей факт підтверджує залежність морфогенетичного потенціалу експланту від вмісту ендогенних фітогормонів.

Із експлантів зав'язей, насінніх зачатків та піляків отримано переважно морфогенні типи калюсу — компактні, вузловаті, щільні; калюси з експлантів стебла були переважно неморфогенні — м'які, нещільні, водянисті. Цитологічний аналіз цих калюсних культур показав ряд специфічних особливостей, до яких можна віднести значну структурну гетерогенність та наявність різних за морфологією типів утворень.

У калюсах зав'язей, насінніх зачатків та піляків виявлено дрібні клітини з великими ядрами, які локалізувалися групами та утворювали меристематичний осередок, поділ клітин якого призводив до утворення лігніфікованих елементів судин та трахеїд. Інший шлях морфогенезу в меристематичних осередках — це спонтанний ембріогенез. Калюсна клітина покривалася щільною оболонкою і відокремлювалася від оточуючих клітин, збільшувалася та змінювала забарвлення. Така клітина характеризувалася чітко спрямованим поділом, у результаті закладання орієнтованих клітинних перегородок утворювалася чотириклітинна структура (тетрада), всі клітини якої були розташовані лінійно, після чого формувався багатоклітинний ембріоїд.

Таким чином, для введення в культуру *in vitro* відібрано життєздатні експланти, отримані зі стебла, зав'язі, насінніх зачатків і піляків. Підібрано умови для отримання асептичної культури, живильні середовища з оптимальними концентраціями та співвідношенням фітогормонів. Встановлено, що максимальна частота калюсогенезу серед досліджених експлантів характерна для генеративних органів орхідних, що, можливо, обумовлено підвищеним вмістом ендогенних фітогормонів, а саме ІОК та ЦТК.

1. Собко В. Г. Науки заповідне зілля. — Київ: Фітосоціоцентр, 2005. — 452 с.
2. Червона книга України. Рослинний світ / Під ред. Я. П. Дідуха. — Київ: Глобалконсалтинг, 2009. — 900 с.
3. Методические рекомендации по определению фитогормонов/АН УССР. Ин-т ботаники им. Н. Г. Холодного. — Препр. — Київ, 1988. — 78 с.
4. Ситник К. М., Мусатенко Л. І., Генералова В. М. та ін. Фітогормональний комплекс первинного листка *Phaseolus vulgaris* L. за різних умов росту // Проблеми фітогормонології / Під ред. К. М. Ситника. — Київ: Фітосоціоцентр, 2007. — С. 81–122.
5. Bruegeure N., Jiano Sh., Hantke S. Cytokinin oxidase gene expression in maize is localized to the vasculature and is induced by cytokinins, abscisic acid and abiotic stress // Plant Physiol. — 2003. — **132**, No 3. — Р. 1228–1240.
6. Bajaguz A., Piotrowska A. Conjugates of auxin and cytokinin // Phytochemistry. — 2009. — **70**, No 8. — Р. 957–969.
7. Веденічева Н. П., Мусатенко Л. І. Локалізація і динаміка цитокінінів у період формування репродуктивних органів *Zea mays* L. // Укр. ботан. журн. — 2008. — **65**, № 6. — С. 896–902.
8. Umezawa T., Hizayama T., Kuromori T., Shinozaki K. The regulatory network of plant responses to abscisic acid // Advances in Botanical Research. — 2011. — **57**. — Р. 201–248.
9. Веденічева Н. П., Мусатенко Л. І. Участь цитокінінів у формуванні репродуктивних органів рослин з різним типом росту // Вісн. Харків. аграр. ун-ту. Сер. Біологія. — 2008. — Вип. 3 (15). — С. 15–23.
10. Іванова А. Б., Анцигина Л. Л., Ярин А. Ю. Современные аспекты изучения фитогормонов. Цитокинины // Цитологія. — 2001. — № 6. — С. 537–544.

11. Гусаковская М. А., Блинцов А. Н. Пространственно-временное распределение содержания зеатина и зеатинрибозида в период активности яйцеклетки в завязях растений с половым и апомиктическим типами репродукции // Физиология растений. – 2004. – 51, № 2. – С. 249–255.

Інститут ботаніки ім. М. Г. Холодного  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 18.06.2012

**Е. А. Шейко**, член-корреспондент НАН України **Л. І. Мусатенко**

**Значення фитогормонів *Ophrys oestrifera* M. Bieb. (сем. *Orchidaceae* Juss.) при введенні в культуру *in vitro***

Исследованы составляющие фитогормонального комплекса *Ophrys oestrifera* M. Bieb. на разных этапах онтогенеза и разработаны подходы введения их в культуру *in vitro*. Показано, что в процессе онтогенеза происходят изменения содержания цитокининов, индолилуксусной и абсцизовой кислот в вегетативных и генеративных органах *O. oestrifera*, а также варьируют соотношения свободных и связанных форм фитогормонов. При переходе к репродуктивному развитию содержание индолилуксусной кислоты и цитокининов повышается в генеративных органах и снижается — в вегетативных. Впервые установлена взаимосвязь интенсивности каллусогенеза из эксплантов вегетативных и генеративных органов *O. oestrifera* и соотношения составляющих фитогормонального комплекса на определенных этапах онтогенеза, что необходимо учитывать при разработке методов микроклонального размножения.

**E. A. Sheyko, Corresponding Member of the NAS of Ukraine L. I. Musatenko**

**The importance of phytohormones of *Ophrys oestrifera* M. Bieb. (fam. *Orchidaceae* Juss.) under the introduction into culture *in vitro***

*The components of the Ophrys oestrifera M. Bieb phytohormonal complex at the various stages of ontogenesis are studied, and the methods of their introduction into the culture in vitro are developed. It has been shown that, during ontogenesis, the cytokinin, IAA, and ABA contents between the organs of O. oestrifera change, and the ratio of active and bound phytohormone forms varies. During the transition to the reproductive development, the contents of IAA and cytokinins in the orchid generative organs increase and those in the vegetative organs decrease. The interrelation of the callusogenesis intensity of explants of the O. oestrifera vegetative and generative organs and the ratio of the phytohormonal complex components at the specified stages of ontogenesis is first found. This must be taken into account in the elaboration of methods of this species microclonal reproduction.*



УДК 537.8

О. С. Цибулін, Є. П. Сидорик, О. В. Брєєва, Л. Г. Бучинська,  
І. Л. Якименко

## Дозозалежний мутагенний ефект мікрохвильового випромінювання

(Представлено академіком НАН України В. Ф. Чехуном)

Показано, що дія радіовипромінювання стандарту GSM 900 МГц ( $0,21 \text{ мкВт/см}^2$  протягом 38 год, переривчасто) на перепеліні ембріони приводить до вірогідного ( $p < 0,001$ ) зростання кількості диференційованих пар сомітів у 38-годинних ембріонів порівняно з контролем. Опромінення ембріонів протягом 158 год (5 діб до та 38 год після початку інкубації) призводить до вірогідного ( $p < 0,05$ ) зменшення кількості диференційованих пар сомітів у 38-годинних ембріонів. Менша доза отромінення приводить до вірогідного ( $p < 0,001$ ) зменшення одно- та двониткових розривів ДНК, в той час як більша доза приводить до вірогідного ( $p < 0,001$ ) зростання рівня ушкоджень ДНК у клітинах 38-годинних ембріонів порівняно з контролем.

У травні 2011 р. Міжнародне агентство з дослідження раку, що є структурним підрозділом Всесвітньої організації охорони здоров'я, класифікувало електромагнітне випромінювання радіодіапазону як можливий канцероген для людини [1]. Це рішення, прийняте на підставі значного зростання ризику розвитку гліом при довготривалому користуванні стільниковими телефонами, певною мірою підVELO риску під дискусією щодо можливого впливу випромінювання систем мобільного зв'язку на здоров'я людини. Технологія мобільного зв'язку дала вагомий поштовх щодо розвитку нових комунікаційних технологій. В той же час сьогодні засоби мобільного зв'язку є найпотужнішим джерелом неіонізуючого випромінювання в оточуючому середовищі. При цьому самим поширенням стандартом мобільного зв'язку є стандарт GSM (Global System for Mobile communication), який застосовують понад 80% операторів в усьому світі. Частоти електромагнітних хвиль, що використовуються у стандарти GSM, становлять близько 850; 900; 1800 або 1900 МГц і відносяться до радіовипромінювання мікрохвильового (або надвисокочастотного) діапазону. Інформація передається шляхом модуляції частоти електромагнітної хвилі. У GSM стандарті реалізований принцип TDMA (Time Division Multiple Access), тобто надання кожному користувачеві доступу

© О. С. Цибулін, Є. П. Сидорик, О. В. Брєєва, Л. Г. Бучинська, І. Л. Якименко, 2013

до інтервалу частоти протягом короткого періоду часу (частота зміни каналу становить близько 217 Гц).

Потенційні ризики електромагнітного випромінювання стандарту GSM для здоров'я людини тісно пов'язані із сучасними підходами визначення безпечних рівнів неіонізуючого випромінювання. Так, згідно з рекомендаціями Міжнародної комісії із захисту від неіонізуючого випромінювання (ICNIRP) [2], міжнародні норми безпеки в цій галузі були прийняті на основі винятково теплових ефектів короткочасного впливу електромагнітного випромінювання на біологічні тканини. Однак значна частина епідеміологічних і експериментальних досліджень вказують на існування нетеплових ефектів мікрохвильового випромінювання у біологічних системах. Збільшення ризику онкозахворювань було продемонстровано після довгострокового або “інтенсивного” використання стільникового зв'язку [3].

У той же час деякі дослідження вказують на відсутність ризику розвитку пухлин при користуванні стільниковим зв'язком [4]. Останнє пояснюють методичними вадами при проведенні досліджень, але, на нашу думку, це можна пояснити залежністю біологічних ефектів від часу та дози опромінення. Особливо цікавими в цьому сенсі є експериментальні дані про виражену залежність мутагенного ефекту низькоінтенсивного мікрохвильового випромінювання від використаного рівня енергії мікрохвиль [5]. Зважаючи на те, що мутагенний ефект неіонізуючого випромінювання оцінюють як одну з ознак його потенційної канцерогенності, ці дані заслуговують на особливу увагу.

У зв'язку з цим актуальним є питання про мінімальний рівень енергії мікрохвиль, який може спричинити виражений негативний вплив на живі клітини, а також можливість експериментальним шляхом змінити напрям біологічного ефекту, використовуючи мінімальну інтенсивність мікрохвильового випромінювання. Для відповіді на це питання ми застосували експериментальну модель раннього розвитку ембріонів перепела японського (Japanese quail). Раніше нами була продемонстрована висока чутливість цієї моделі до низькоінтенсивного електромагнітного випромінювання [6]. В даній роботі ми дослідили можливість досягнення протилежних ефектів на сомітогенез шляхом варіювання тривалості впливу мікрохвильового випромінювання на ембріони. Також була проведена оцінка можливих мутагенних ефектів при різній тривалості опромінення ембріональних клітин мікрохвильовим випромінюванням.

Під час експериментів використовувалися свіжі інкубаційні яйця перепела японського. Для кожного експерименту формували дві групи яєць ( $n = 10$ ). Одна група піддавалася опроміненню, друга слугувала неопроміненим контролем. Ембріони розвивалися *in ovo* у лабораторному інкубаторі (ІЛУ-Ф-0.3, Росія). Металеве покриття інкубатора замінялося на пластикове для запобігання екрануванню та відбиття мікрохвильового випромінювання. Інкубація здійснювалася при оптимальних умовах для розвитку перепелиного ембріона: температура інкубації  $38,3 \pm 0,2$  °C, відносна вологість 60%. Яйця розміщували у горизонтальних лотках і перевертали тричі на день. Контрольну і дослідну групу ембріонів інкубували одночасно в одному інкубаторі та екранували одна від іншої декількома шарами алумінієвої фольги.

Як джерело електромагнітних хвиль 900 МГц GSM використовувався стандартний мобільний телефон (Nokia 3120), підключений до українського оператора мобільного зв'язку (Kyivstar). Для вимірювання інтенсивності електромагнітного випромінювання застосувався RF Field Strength Meter (Alfalab Inc, USA). Активація мобільного телефону здійснювалася за допомогою програми автодозвону (Autoringup, Russia). Дана програма забезпечує багаторазовий послідовний набір номера мобільного телефону після попереднього

“недозвону”. Дзвінок триває протягом 45 с, пауза між дзвінками — 15 с. Тобто, режим опромінення: 45 с — опромінення та 15 с — пауза. Під час спроби зв’язатися (не натискаючи кнопку “відповісти”) телефон генерує немодульоване мікрохвильове випромінювання частою 890–915 МГц із частотою зміни каналу 217 Гц. Стільниковий телефон розміщувався на пластиковій підставці на відстані 3 см від поверхні інкубаційних яєць дослідної групи. Середня інтенсивність мікрохвильового випромінювання на поверхні інкубаційного яйця становила  $0,21 \pm 0,014$  мкВт/см<sup>2</sup> під час дзвінка.

Було проведено дві серії експериментів. У першій серії ембріони дослідної групи опромінювалися протягом 38 год під час інкубації у режимі, як описано вище. У другій серії ембріони піддавалися 158-годинному опроміненню. Цей час включав 5 діб (120 год) опромінення ембріонів ін ово перед закладкою при кімнатній температурі та 38 год опромінення після початку інкубації. Необхідно відзначити, що у свіжому інкубаційному яйці ембріон перебуває на стадії гаструли і складається з кількох сотень клітин.

У першій серії експериментів мобільний телефон розміщувався безпосередньо в інкубаторі над інкубаційними яйцями дослідної групи, як описано вище. У другій серії експериментів перепелині яйця до інкубації опромінювали на лабораторному столі та продовжували в інкубаторі. Під час усіх експериментів з контрольними групами яєць проводилися аналогічні маніпуляції за винятком опромінення. Дослідні й контрольні групи протягом усього експерименту були екрановані одна від одної кількома шарами алюмінієвої фольги й розміщувалися на відстані кількох сантиметрів.

У дослідних і контрольних групах інкубаційних яєць під час опромінення контролювали температуру на поверхні яйця з точністю до 0,1 °C.

Одним із найбільш об’єктивних інтегральних показників раннього ембріонального розвитку птахів є кількість диференційованих пар сомітів. Ми застосовували метод підрахунку диференційованих пар сомітів, що сформувалися на 38-му годину інкубації. Аналіз проводився згідно з методикою, описаною раніше [7]. Зокрема, після 38 год інкубації розвиток ембріонів зупиняли шляхом охолодження яєць у холодній воді (10 °C). Після зняття шкаралупи та видалення білкової оболонки ембріон знімали з поверхні жовтка за допомогою кільця фільтрувального паперу. Ембріони ретельно промивали в охолодженному нейтральному фосфатному буфері. Підрахунок кількості диференційованих пар сомітів та візуальний аналіз відхилень розвитку ембріонів проводили за допомогою світлового мікроскопу без фіксації препарату. Якщо під час аналізу виявляли незапліднені яйця, їх виключали із подальшого статистичного аналізу.

Аналіз рівня пошкоджень ДНК в ембріональних клітинах виконували за допомогою лужного гель-електрофорезу поодиноких клітин (метод “ДНК-комет”) відповідно до методики [8] з деякими модифікаціями. Для приготування суспензії ембріональних клітин перепелиний ембріон після 38 год інкубації знімали з поверхні жовтка за допомогою паперового кільця. Після цього ембріон обережно відмивали у холодному PBS та знімали з паперового кільця. Суспензію ембріональних клітин отримували шляхом обережного піпетування цілого ембріона, що на той період розвитку сягав маси 7 мг, у відповідному об’ємі фосфатного буфера для досягнення кінцевої концентрації клітин близько  $5 \cdot 10^6$ /мл. Суспензія ембріональних клітин змішувалася з розплавленою 1%-ною легкоплавкою агарозою при 37 °C у співвідношенні 1 : 1 та наносилася на предметне скло в об’ємі 75 мкл (концентрація клітин  $1 \div 2 \cdot 10^5$  кл/мл). Після цього препарати охолоджувалися на льоду для затвердіння агарози. Далі препарати промивалися у фосфатному буфері, занурювалися у лізуючий розчин (2,5 М NaCl, 100 мМ EDTA, 10 мМ Tris base, 10% DMSO, 1%

Triton X-100, pH 10) та залишалися на 1 год при 4 °C. Після лізису препарати переносилися в камеру для горизонтального електрофорезу, витримувалися у лужному розчині (300 mM NaOH та 1 mM EDTA, pH 13) 30 хв. Потім проводився електрофорез у цьому ж розчині 20 хв при 0,8 В/см, 25 В, 300 mA. Препарати нейтралізували 0,4 M розчином TrisCl 10 хв, відмивали у дистилляті 2 рази по 5 хв, висушували при 37 °C та забарвлювали розчином SYBR Green I. Препарати аналізували за допомогою люмінісцентного мікроскопа (Carl Zeiss Fluoval, Germany), обладнаного відеокамерою для мікроскопічного аналізу (Digital Camera for Microscope DCM 500, China).

Зображення аналізували за допомогою пакета програм CometScore (TriTek Corp, USA). У кожному варіанті підраховували не менше 50 клітин. Рівень пошкодження ДНК визначали за відсотком ДНК у хвості комети або за параметром моменту хвоста, що є добутком довжини хвоста комети на відсотковий вміст ДНК у хвості.

Статистичний аналіз проводили, використовуючи критерій Стьюдента та вважаючи достовірною різницю з контролем  $*p < 0,05$ ,  $**p < 0,01$  та  $***p < 0,001$ .

Виявлено, що при дії мікрохвильового випромінювання стандарту GSM 900 МГц мобільного телефону середньої інтенсивності 0,21 мкВт/см<sup>2</sup> на перепеліні ембріони *in ovo* протягом 38 год спостерігалося зростання кількості диференційованих пар сомітів 38-годинних ембріонів порівняно з контрольною групою (табл. 1). Зростання інтенсивності сомітогенезу в дослідній групі було незначним (на 14,4%) але статистично вірогідним ( $p < 0,001$ ).

При збільшенні часу опромінення ембріонів до 158 год, що було досягнуто додатковим опроміненням ембріонів *in ovo* протягом 5 діб при кімнатній температурі перед початком інкубації, спостерігалося вірогідне зменшення кількості диференційованих пар сомітів у 38-годинних ембріонів порівняно з контрольною групою (табл. 1). Зміна інтенсивності сомітогенезу в II дослідній групі була знову незначною (на 14,6%) порівняно з II контрольною групою, але статистично вірогідною ( $p < 0,05$ ).

Необхідно відзначити однакову кількість диференційованих пар сомітів у 38-годинних ембріонів обох контрольних груп, де I група була сформована із свіжих інкубаційних яєць, а II група перед інкубацією зберігалася при кімнатній температурі протягом 5 діб. Це вказує на те, що 5-денне зберігання перепелиних яєць перед інкубацією фактично не вплинуло на життєздатність ембріонів, що відповідає стандартам інкубації. Відповідно, зменшення кількості диференційованих пар сомітів у опромінених ембріонів II дослідної групи було зумовлене дією мікрохвильового випромінювання.

Мікроскопічний аналіз не виявив морфологічних відхилень розвитку ні у контрольних, ні у дослідних групах ембріонів. Також не було виявлено різниці температури на поверхні яєць між контрольними та дослідними групами.

**Таблиця 1.** Вплив мікрохвильового випромінювання GSM 900 МГц на інтенсивність сомітогенезу 38-годинних перепелиних ембріонів

Групи	Режим опромінення		Доза опромінення, мДж/см <sup>2</sup>	Кількість диференційованих пар сомітів
	Загальний час опромінення, год	Середня інтенсивність, мкВт/см <sup>2</sup>		
Дослід I	38	0,21	21,55	$13,31 \pm 0,26^{***}$
Контроль I	—	—	—	$11,63 \pm 0,25$
Дослід II	158	0,21	89,59	$9,78 \pm 0,69^*$
Контроль II	—	—	—	$11,45 \pm 0,27$

\* $p < 0,05$ ; \*\*\* $p < 0,001$  порівняно з контролем.

Опромінення перепелиних ембріонів мікрохвильовим випромінюванням GSM 900 МГц протягом перших 38 год інкубації середньою інтенсивністю  $0,21 \text{ мкВт}/\text{см}^2$  приводило до статистично вірогідного ( $p < 0,001$ ) зниження одно- та двониткових розривів ДНК у клітинах 38-годинних ембріонів, що було виявлено методом “ДНК-комет”. Довжина хвоста та момент хвоста комет були вдвічі меншими у I дослідній групі порівняно з контрольною, а відсоток ДНК у хвості комети був на 24,5% меншим порівняно з контрольною групою (рис. 1, табл. 2).

Натомість, опромінення перепелиних ембріонів in ovo протягом 5 діб до початку та протягом першого періоду інкубації, всього впродовж 158 год мікрохвильовим випромінюванням GSM 900 МГц, призводило до вірогідного ( $p < 0,001$ ) зростання одно- та двониткових розривів ДНК у клітинах 38-годинних ембріонів. Показники довжини та моменту хвоста комет у клітинах II дослідної групи ембріонів були майже вдвічі вищі за відповідні показники II контрольної групи. Відсоток ДНК у хвості комет ембріональних клітин II дослідної групи був на 31,2% вищим порівняно з II контрольною групою ембріонів (табл. 2).

Отже, виявлено різноспрямований дозозалежний ефект опромінення перепелиних ембріонів in ovo мікрохвильовим випромінюванням GSM 900 МГц на інтенсивність сомітогенезу та рівень ушкодження ДНК ембріональних клітин.

З огляду на отримані дані слід наголосити, що глобальне поширення технології мобільного зв'язку протягом останніх десятиріч призвело до різкого зростання рівня електромагнітних полів мікрохвильового діапазону в оточуючому середовищі. Необхідно підкреслити, що сучасні міжнародні норми безпеки для мікрохвильового випромінювання базується виключно на теплових ефектах короткотривалого впливу на біологічні тканини [2]. З іншого боку, існує багато доказів нетеплових біологічних ефектів електромагнітного випромінювання радіодіапазону [9]. Саме тому здається логічним прийняття у багатьох країнах більш жорстких норм електромагнітної безпеки, ніж рекомендовані ICNIRP. В Україні, наприклад, дозволена густина енергії радіохвиль становить  $2,5 \text{ мкВт}/\text{см}^2$ , у Швейцарії —  $4 \text{ мкВт}/\text{см}^2$ , в Італії, Росії та Китаї —  $10 \text{ мкВт}/\text{см}^2$  порівняно з  $500\text{--}1000 \text{ мкВт}/\text{см}^2$ , що рекомендовані ICNIRP. Але навіть ці жорсткі норми часто не регулюють тривалість впливу радіохвиль та не враховують дозу електромагнітної енергії для оцінки ступеня ризику. Проте ці підходи можуть бути критичними для користувачів мобільного зв'язку, особливо молоді, яка буде піддаватися дії мікрохвильового випромінювання впродовж усього життя, іноді по декілька годин на добу. Важливість тривалості опромінення для біологічних ефектів радіочастот була продемонстрована у деяких дослідженнях і раніше [10]. Зауважимо, що виражені стимулюючі біологічні ефекти та навіть ефекти загоювання в мінімальних дозах радіохвиль були доведені ще багато років тому [9]. Це вказує на складність механізмів взаємодії низькоінтенсивного електромагнітного випромінювання радіодіапазону з біологічними об'єктами.

**Таблиця 2.** Вплив мікрохвильового випромінювання GSM 900 МГц на рівень ушкоджень ДНК у клітинах 38-годинних перепелиних ембріонів

Групи	Дослід I	Контроль I	Дослід II	Контроль II
Доза опромінення, мДж/см <sup>2</sup>	21,55	—	89,59	—
Довжина хвоста, мкм	$5,38 \pm 0,35^{***}$	$11,69 \pm 0,87$	$21,20 \pm 0,60^{***}$	$12,13 \pm 0,57$
ДНК у хвості, %	$19,16 \pm 0,88^{***}$	$25,38 \pm 1,35$	$29,24 \pm 0,68^{***}$	$22,32 \pm 0,76$
Момент хвоста	$1,90 \pm 0,27^{***}$	$5,55 \pm 0,69$	$8,55 \pm 0,39^{***}$	$4,52 \pm 0,38$

\*\*\*  $p < 0,001$  порівняно з контролем.

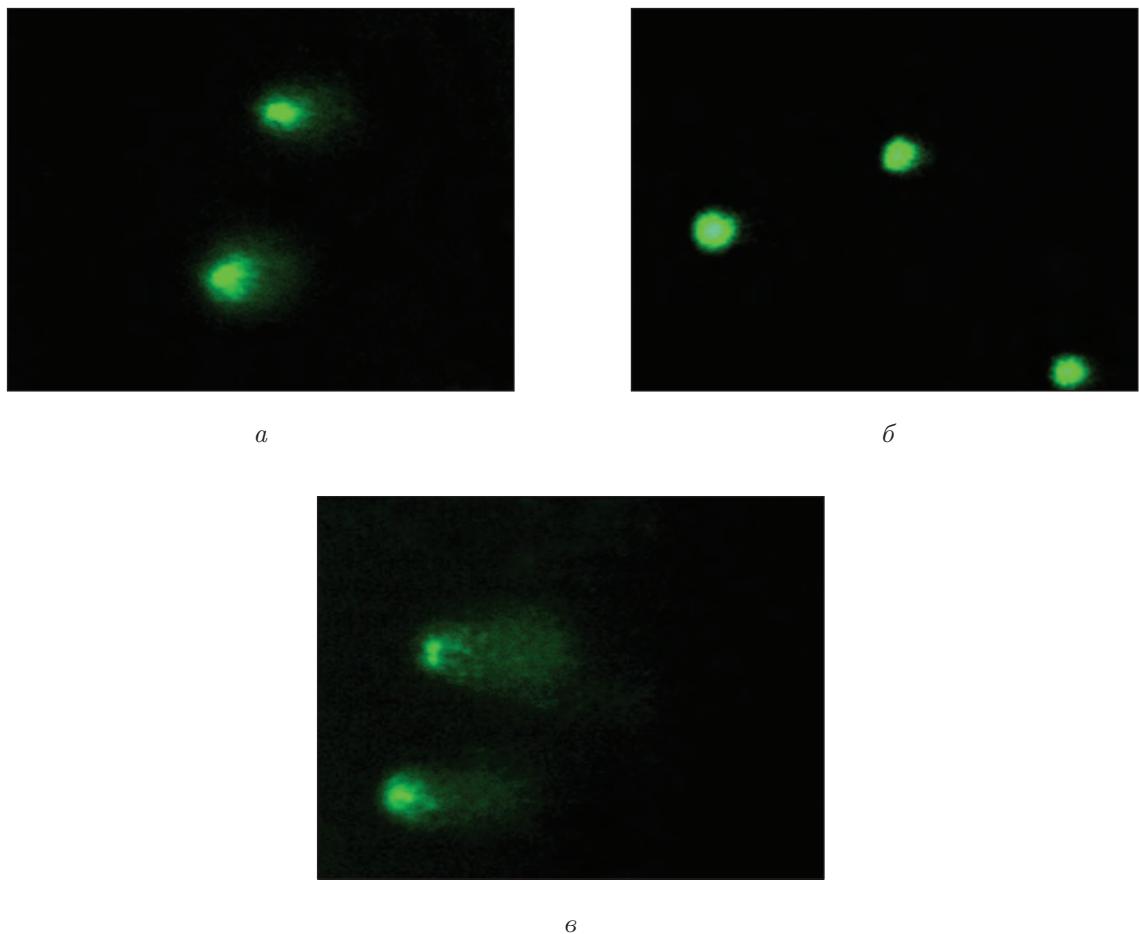


Рис. 1. Мікрофото ( $\times 40$ ) ДНК-комет 38-годинних перепелиних ембріонів: *а* — контроль; *б* — після опромінення *in ovo* мікрохвильовим випромінюванням GSM 900 МГц протягом 38 год інкубації; *в* — після опромінення *in ovo* мікрохвильовим випромінюванням GSM 900 МГц протягом 5 діб до 38 год інкубації

Раніше нами був продемонстрований м'який стимулюючий вплив на сомітогенез перепелиного ембріону певного режиму мікрохвильового опромінення GSM 900 МГц *in ovo* [6]. Ефект був виявлений при використанні інтенсивності мікрохвильового випромінювання 0,2 мВт/см<sup>2</sup>, що на чотири порядки менша, ніж рекомендована ICNIRP. Метою даного дослідження було встановлення можливості зміни напрямку (стимуляції або пригнічення) біологічного ефекту шляхом збільшення часу опромінення. Ми продемонстрували, що збільшення часу опромінення змінює напрям біологічного ефекту мікрохвильового випромінювання щодо інтенсивності сомітогенезу і, що найбільш важливо, призводить до вірогідного мутагенного ефекту, в той час як менша доза (менший час) опромінення не призводили до цього.

На сьогодні питання первинних механізмів біологічних ефектів низькоінтенсивного випромінювання інтенсивно вивчається та обговорюється. Значна кількість експериментальних досліджень вказують на участь активних форм кисню (АФК) у реалізації біологічних ефектів мікрохвильового випромінювання. При цьому і мітохондріальний, і NADH-оксидазний шляхи утворення АФК у клітині можуть бути активовані мікрохвильовим випромінюванням певних режимів [11, 12].

Експериментально доведено, що надлишкове утворення АФК внаслідок дії електромагнітного випромінювання радіодіапазону може призводити до окисного ушкодження ДНК [11] та інших негативних наслідків, аж до загибелі клітини [13].

Але не менш важливим є питання щодо можливих механізмів стимулюючих ефектів низькоінтенсивного мікрохвильового випромінювання, підтверджених у нашому дослідженні. Раніше нами був запропонований механізм гормезису для стимулюючих ефектів низькоінтенсивного мікрохвильового випромінювання [6]. Дійсно, якщо рівень потенційно небезпечних метаболічних змін у живих клітинах контролюється захисними системами (в тому числі антиоксидантною та детоксикуючою), це може привести до їх активації, в результаті чого й виникає певний стимулюючий ефект опромінення. Наприклад, ця концепція може бути залучена до пояснення зменшення ДНК-ушкоджень, виявлених у нашому дослідженні при меншій дозі мікрохвильового опромінення перепелиних ембріонів. Необхідно підкреслити, що раніше подібний дозозалежний ефект мікрохвильового опромінення був виявлений на ДНК лімфобластів, лише доза опромінення в дослідженні варіювалася інтенсивністю випромінювання [5].

Щодо експериментальної моделі, використаної в даному дослідженні, то ембріони птахів, у певному розумінні, є класичним модельним об'єктом багатьох досліджень, що мають на меті провести оцінку дії того або іншого фактора на розвиток тваринного організму [14]. Інтенсивна проліферація та активний метаболізм ембріональних клітин на ранніх етапах ембріогенезу робить їх надзвичайно чутливими до зовнішніх факторів різної природи, включаючи й мікрохвильове випромінювання. Активна проліферація ембріональних клітин, очевидно, також була причиною високого рівня ДНК-пошкоджень контрольних неопромінених ембріонів. При цьому нами продемонстровано, що час опромінення настільки ж важливий для біологічних ефектів низькоінтенсивного мікрохвильового випромінювання, як і інші параметри опромінення. Цей ефект необхідно врахувати при оцінці сучасних норм електромагнітної безпеки.

З іншого боку, отримані нами дані можуть бути корисними при розгляді біологічних ефектів мікрохвильового випромінювання щодо ембріонів людини. Адже поширення систем мобільного зв'язку у сучасному світі призводить до підвищених рівнів опромінення переважної кількості людей, включаючи вагітних жінок і ембріони людини. Сьогодні, наприклад,

деякі епідеміологічні дослідження демонструють зростання ризику повікових розладів у дітей при їх внутрішньоутробному опроміненні мікрохвильами [15].

В цілому, нами встановлено, що опромінення мікрохвильовим випромінюванням GSM 900 МГц стандартного мобільного телефону може викликати різноспрямовані ефекти на інтенсивність сомітогенезу та рівень пошкоджень ДНК в ембріональних клітинах залежно від часу опромінення. Отримані результати свідчать про необхідність подальшого ретельного вивчення можливих ефектів мікрохвильового випромінювання засобів мобільного зв'язку на біологічні системи, і, зокрема, на організм людини.

1. Baan R., Grosse Y., Lauby-Seretan B. et al. Carcinogenicity of radiofrequency electromagnetic fields // Lancet Oncol. – 2011. – **12**. – P. 624–626.
2. ICNIRP: Guidelines for limiting exposure to time-varying electric, magnetic and electromagnetic fields (up to 300 GHz) // Health Phys. – 1998. – **74**. – P. 494–522.
3. Hardell L., Carlberg M., Söderqvist F. et al. Long-term use of cellular phones and brain tumours: increased risk associated with use for > or =10 years // Occup Environ Med. – 2007. – **64**. – P. 626–632.
4. Cardis E., Deltour I., Vrijheid M. et al. Brain tumour risk in relation to mobile telephone use: results of the INTERPHONE international case-control study // Int J Epidemiol. – 2010. – **39**. – P. 675–694.
5. Phillips J. L., Ivaschuk O., Ishida-Jones T. et al. DNA damage in Molt – 4 T-lymphoblastoid cells exposed to cellular telephone radiofrequency fields in vitro // Bioelectrochemistry and Bioenergetics. – 1998. – **45**. – P. 103–110.
6. Tsybulin O., Sidorik E., Kyrylenko S. et al. GSM 900 MHz microwave radiation affects embryo development of Japanese quails // Electromagnetic Biology and Medicine. – 2012. – **31**. – P. 75–86.
7. Якименко І. Л., Хеншель Д., Сидорик Е. П. и др. Влияние электромагнитного излучения мобильного телефона на сомитогенез птицы // Доп. НАН України. – 2011. – **1**. – Р. 146–152.
8. Singh N. P., McCoy M. T., Tice R. R. et al. A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individual cells // Exp Cell Res. – 1988. – **175**. – P. 184–191.
9. Belyaev I. Dependence of non-thermal biological effects of microwaves on physical and biological variables: implications for reproducibility and safety standards // Eur. J. Oncol. Library. – 2010. – **5**. – P. 187–217.
10. Schwarz C., Kratochvil E., Pilger A. et al. Radiofrequency electromagnetic fields (UMTS, 1, 950 MHz) induce genotoxic effects in vitro in human fibroblasts but not in lymphocytes // Int. Arch. Occup. Environ. Health. – 2008. – **81**. – P. 755–767.
11. De Iuliis G. N., Newey R. J., King B. V. et al. Mobile phone radiation induces reactive oxygen species production and DNA damage in human spermatozoa in vitro // PLoS One. – 2009. – **4**. – P. e6446.
12. Friedman J., Kraus S., Hauptman Y. et al. Mechanism of short-term ERK activation by electromagnetic fields at mobile phone frequencies // Biochem J. – 2007. – **405**. – P. 559–568.
13. Bas O., Odaci E., Kaplan S. et al. 900 MHz electromagnetic field exposure affects qualitative and quantitative features of hippocampal pyramidal cells in the adult female rat // Brain Res. – 2009. – **1265**. – P. 178–185.
14. Henshel D. S., DeWitt J., Troutman A. Using chicken embryos for teratology studies // Curr Protoc Toxicol. – 2003. – Chapt. **13**. – P. Unit 13 14 11–19.
15. Divan H. A., Kheifets L., Obel C. et al. Prenatal and postnatal exposure to cell phone use and behavioral problems in children // Epidemiology. – 2008. – **19**. – P. 523–529.

Інститут експериментальної патології,  
онкології і радіобіології ім. Р.Є. Кавецького  
НАН України, Київ  
Білоцерківський національний аграрний університет

Надійшло до редакції 11.07.2012

**А. С. Цыбулин, Е. П. Сидорик, О. В. Бреева, Л. Г. Бучинская,  
И. Л. Якименко**

**Дозозависимый мутагенный эффект микроволнового излучения**

*Показано, что действие радиоизлучения стандарта GSM 900 МГц (0,21 мВт/см<sup>2</sup> на протяжении 38 ч, прерывисто) на перепелиные эмбрионы приводит к достоверному ( $p < 0,001$ ) увеличению количества дифференцированных пар сомитов у 38-часовых эмбрионов по сравнению с контролем. Облучение эмбрионов на протяжении 158 ч (5 сут до и 38 ч после начала инкубации) приводит к достоверному ( $p < 0,05$ ) уменьшению количества дифференцированных пар сомитов у 38-часовых эмбрионов. Меньшая доза облучения приводит к достоверному ( $p < 0,001$ ) уменьшению одно- и двунитевых разрывов ДНК, большая доза вызывает достоверное ( $p < 0,001$ ) увеличение уровня повреждений ДНК в клетках 38-часовых эмбрионов по сравнению с контролем.*

**O. S. Tsybulin, E. P. Sidorik, O. V. Brieiva, L. G. Buchynska, I. L. Yakymenko**

**Dose-dependent mutagenic effect of microwaves radiation**

*An exposure of quail embryos to GSM 900 MHz radiation with an average power density of  $0.21\mu W/cm^2$  discontinuously during 38 h, has led to a significant ( $p < 0.001$ ) increase of the number of differentiated somites in 38-h embryos as compared to the control. An exposure of quail embryos discontinuously during 158 h (5 days before and 38 h during the incubation) has led to a significant ( $p < 0.05$ ) decrease of the number of differentiated somite pairs in 38-h embryos. The lower dose of microwave irradiation has led to a significant ( $p < 0.001$ ) decrease in the level of DNA single and double strand breaks, while the higher dose has resulted in a significant increase ( $p < 0.001$ ) of DNA damages as compared to the control.*



УДК 519.6+546.3+576.345

Академік НАН України Ю.І. Кундієв, З.Р. Ульберг,  
член-кореспондент НАН України І.М. Трахтенберг,  
член-кореспондент НАН України І.С. Чекман, Т.Г. Грузіна,  
С.М. Дибкова, Л.С. Резніченко, М.Л. Марченко

## Проблема оцінки потенційних ризиків наноматеріалів та шляхи її вирішення

Узагальнено наукові розробки, які складають підґрунтя методичного забезпечення оцінки потенційних ризиків застосування наноматеріалів та створення одної системи прогнозно-аналітичного визначення їх біологічної безпеки та біосумісності. В основі системи тестування біобезпечності наноматеріалів лежать найбільш чутливі до токсичної дії характеристики живого організму — системні біомаркери. Апробована система методів тестування може скласти основу нормативно-методичної бази оцінки біобезпечного використання наноматеріалів у різних галузях діяльності людини.

Беззаперечним фактом науково-технічного прогресу в світі на сьогодні є визначальна роль наноматеріалів, які синтезуються різними методами і застосовуються в практичній діяльності людини. До наноматеріалів умовно відносять дисперсні матеріали, що містять структурні елементи, геометричні розміри яких, хоча б в одному вимірі, не перевищують 100 нм і мають якісно нові функціональні та експлуатаційні характеристики [1]. Наноматеріали характеризуються зовсім іншими фізико-хімічними властивостями та біологічним впливом, ніж речовини у звичайному фізико-хімічному стані, а тому такі структури повинні бути віднесені до нових видів матеріалів, визначення потенційного ризику яких для здоров'я людини та стану оточуючого середовища у всіх випадках є обов'язковим [2].

В країнах Європейського Союзу застосування наявних і новостворюваних наноматеріалів сувро контролюється та регулюється на законодавчому рівні. Використання наноматеріалів здійснюється лише за наявності рекомендацій, в основі яких лежать висновки і пропозиції Наукового комітету з виникнення та ідентифікації нових ризиків для здоров'я (SCENIHR) і Об'єднаного дослідницького центру (JRC). Вже до кінця 2014 р. планується

© Ю.І. Кундієв, З.Р. Ульберг, І.М. Трахтенберг, І.С. Чекман, Т.Г. Грузіна, С.М. Дибкова, Л.С. Резніченко, М.Л. Марченко, 2013

гармонізувати розроблені рекомендації з урахуванням науково-технічного прогресу в галузі створення і дослідження наноматеріалів [3].

Міжнародна організація із стандартизації (International Organization for Standardization (ISO)) створила “Технічний комітет 229 — нанотехнології” (ISO/TC 229) з метою розробки міжнародних стандартів термінології, номенклатури, метрології, специфікації, методології тестування, моделювання та імітації, а також для підготовки інструкцій для галузей охорони здоров'я та безпеки навколошнього середовища. Відзначається тенденція до об'єднання зусиль на міжнародному рівні щодо розробки комплексної системи методів виявлення наноматеріалів в об'єктах оточуючого середовища та оцінки їх впливів в умовах контролюваного та неконтрольованого потрапляння [4].

На сьогодні в Україні не існує єдиної стандартизованої системи методів оцінки біобезпеки наноматеріалів, не встановлено чітких критеріїв їх безпечності та біосумісності, не розроблені методи їх виявлення, ідентифікації і кількісного визначення в об'єктах навколошнього середовища, продовольчій сировині та харчових продуктах. Тому стає актуальною розробка, гармонізація та впровадження системи методів, алгоритму і нормативно-методичної документації щодо визначення потенційних ризиків впливу наноматеріалів на людину та навколошнє середовище для забезпечення єдиного, науково обґрунтованого підходу до оцінки безпеки наноматеріалів на етапах розробки, експертизи та сертифікації такої продукції.

У зв'язку з вищезазначеним у даній роботі здійснено узагальнення наукових розробок як підгрунтя для методичного забезпечення оцінки потенційних ризиків застосування наноматеріалів з метою створення єдиної системи прогнозно-аналітичного визначення їх біологічної безпеки та біосумісності. З огляду на широке застосування наночастинок металів у медицині, ветеринарії та промисловому виробництві, наведені в роботі результати стосуються саме цього виду наноматеріалів.

**Матеріали і методи дослідження.** Наночастинки металів (золота, срібла, міді, цинку, заліза, молібдену) отримували конденсаційним методом шляхом відновлення солей відповідних металів та методом ерозивно-вибухового диспергування [5].

Біологічний вплив наночастинок металів оцінювали з використанням культур бактерій штамів-пробіонтів — *Escherichia coli* Г35 № 1–413, *Enterococcus faecalis* Г35 № 4–410, *Lactobacillus acidophilus* АН-100, *Escherichia coli* М-17, *Bifidobacterium bifidum* та культур еукаріотичних клітин: СНО-К1 — клітин яєчника китайського хом'ячка (колекція Державного науково-контрольного інституту біотехнології та штамів мікроорганізмів, Київ), U937 — клітин гістіоцитарної лімфоми, перешеплюваної культури епідермоїдної карциноми гортані (HEp-2), перешеплюваної культури тестикул поросят, клітин лінії А-549 недріно-клітинного раку легені людини, лінії HaCaT імморталізованих нормальнích кератиноцитів людини, нормальніх фіробластів людини, лінії НерG2 епітеліальних клітин карциноми печінки людини, клітин лінії Colo-205 епітеліальної морфології колоректального раку людини, ембріональних клітин нирки людини лінії 29, нейробластів нейробластоми людини лінії IMR-32, клітин гліобластоми-астроцитоми людини лінії U-373 (колекція клітинних культур Інституту експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України, Київ).

В експериментах *in vivo* були використані лабораторні тварини (миші лінії Balb/C та шури лінії Vistar) з віварію Національного медичного університету ім. О. О. Богомольця (Київ). Досліди на тваринах проводили відповідно до “Європейської конвенції про захист хребетних тварин, що використовуються в експериментальних та інших наукових цілях”.

Оцінку потенційних ризиків наночастинок металів проводили за критеріями цитотоксичності *in vitro* з метилтіазолілтетразолієм, сульфородаміном В та барвником нейтральним червоним [6], генотоксичності *in vitro* та *in vivo* [7], мутагенності *in vitro* [8] та *in vivo* [9], стану мікрофлори шлунково-кишкового тракту *in vitro* [10], біохімічними тестами *in vitro* та *in vivo* [11] і визначали гостру загальнотоксичну дію за показником LD<sub>50</sub> [12].

Статистичний аналіз отриманих результатів здійснювали загальноприйнятими методами.

**Результати та їх обговорення.** У табл. 1 наведено перелік наночастинок металів різної природи та різних розмірів, синтезованих методом хімічної конденсації, які за результатами тестування їх потенційного ризику із застосуванням комплексної системи біомаркерів можна віднести до біологічно безпечних наноматеріалів.

Оцінка біологічної безпеки наночастинок металів, проведена із застосуванням системи методів, зазначених вище, засвідчила високий рівень прогностичності, адекватності та відтворюваності результатів аналізу. Встановлено, що виявлений рівень біобезпеки вивчених наночастинок металів є однаковим при використанні запропонованих фізіологічних, молекулярно-генетичних та біохімічних системних біомаркерів.

Тестування біобезпечності наночастинок металів різної природи та розміру виявило розмірну та концентраційну залежність їх токсичної дії [11]. Сучасні токсикологічні тести значною мірою базуються на використанні ліній клітин, оскільки загальновідомо, що дія хімічної речовини на живий організм проявляється на клітинному рівні. Науково обґрунтовано та експериментально доведено можливість, доцільність та ефективність застосування моделі культури клітин людини для визначення показників загальної токсичної дії в практиці токсикологічної оцінки наночастинок металів. Показано високу ефективність та інформативність цього методу [13].

В табл. 2 наведено показники токсичності наночастинок металів, отриманих методом ерозивно-вибухового диспергування, в експериментах *in vitro* та *in vivo*. Згідно з результатами аналізу та зіставлення даних експериментів, проведених *in vitro* в культурі клітин, *in vivo* на тваринах, і клінічної практики, показники токсичного впливу цих речовин *in vivo* порівнянні з EC<sub>50</sub> найбільш чутливих до дії досліджуваних сполук органоспецифічних клітин. Дослідження цитотоксичної дії наночастинок металів із застосуванням моделей культур клітин людини різного органного походження дає можливість прогнозувати особливості та рівень токсичної дії наночастинок металів для тварин і людини.

Отримані результати дають підстави рекомендувати до застосування в системі методів оцінки потенційних ризиків наноматеріалів метод клітинних моделей *in vitro*, завдяки яким можна швидко та достовірно з'ясовувати потенційні органи-мішені людини в умовах гострої експозиції наночастинками металів.

Маючи систему методів тестування біобезпеки наночастинок металів, надзвичайно важливим орієнтиром є адекватний алгоритм проведення оцінки їх потенційної небезпеки. Такий алгоритм повинен враховувати як контрольоване введення наноматеріалу в живий організм (у складі лікарських та профілактичних засобів, БАДів, харчових добавок), так і ймовірність неконтрольованого попадання наноматеріалу в організм людини (проникнення внаслідок забруднення оточуючого середовища).

В обох випадках першочерговим є ідентифікація наноматеріалів *in vitro* та *in vivo*. Наступним кроком повинна бути оцінка рівня потенційної небезпеки наноматеріалу з використанням системних біомаркерів, таких як: генотоксичність; мутагенність; цитотоксичність;

Таблиця 1. Біобезпечні наночастинки металів, отримані методом хімічної конденсації

Тип наночастинок металу	Форма	Розмір частинок, нм	Концентрація препаратів наночастинок металу, мкг/мл за металом	Спосіб введення наночастинок металу	LD <sub>50</sub>	Характеристика наночастинок металів за показниками біобезпечності, що визначаються в лабораторії ІБКХ
1	2	3	4	5	6	7
Наночастинки срібла	Сферична	30,50	1080	Перитонеальне (миші лінії BALB/c, середня маса 20 ± 2 г)	Самці: 34,53 ± 3,87 мг/кг; Самки: 22,17 ± 2,36 мг/кг; Комбінована: 28,35 мг/кг	Не генотоксичні, не цитотоксичні в концентрації <1,3 мкг/мл за металом, не мутагенні, не токсичні за біохімічними тестами, не впливають на нормофлуру кишечника в концентрації <3,5 мкг/мл за металом
Наночастинки золота	Сферична	30,45	38,6	— Внутрішньовенне (щури лінії Vistar, середня маса 200 ± 20 г) Підшкірне (морські свинки (мурчаки))	Експериментальні дані відсутні; LD <sub>50</sub> за даними літератури >1,5 г за металом/кг Дослідні тварини залишились живими та здоровими при внутрішньовенно-му введенні препарату в 1 мл препарату в концентрації 193 мкг/кг Дослідні тварини залишились живими та здоровими при підшкірному введенні 1 мл препарату у концентрації 3,86 та 1,93 мкг/мл за металом	Не генотоксичні, не цитотоксичні в концентрації <3,8 мкг/мл за металом, не мутагенні, не токсичні за біохімічними тестами, не впливають на нормофлуру кишечника в концентрації <3,5 мкг/мл за металом

Таблиця 1. Продовження

1	2	3	4	5	6	7
Наночастинки заліза ( $Fe^0$ )	Сферична	70, 300	20	Пероральне (миші лінії BALB/c, середня маса $20\pm2$ г)	>5 г за металом /кг	Не генотоксичні, не цитотоксичні в концентрації <50 мкг/мл за металом, не мутагенні, не токсичні за біохімі- чними тестами
Наночастинки заліза з аскорбіновою кислотою 1 : 1	Сферична	40	20	Пероральне (миші лінії BALB/c, середня маса $20\pm2$ г)	>5 г за металом /кг	Не генотоксичні, не цитотоксичні в концентрації <50 мкг/мл за металом, не мутагенні, не токсичні за біохімі- чними тестами
Наночастинки заліза з аскорбіновою кислотою 1 : 2	Сферична	40	200	Пероральне (миші лінії BALB/c, середня маса $20 \pm 2$ г)	>5 г за металом /кг	Не генотоксичні, не цитотоксичні в концентрації <50 мкг/мл за металом, не мутагенні, не токсичні за біохімі- чними тестами
Наночастинки міді	Сферична	40	32	Внутрішньовенне (миші лінії BALB/c, середня маса $20 \pm 2$ г)	>320 мг за металом /кг	Не генотоксичні, не цитотоксичні в концентрації <50 мкг/мл за металом, не мутагенні, не токсичні за біохімі- чними тестами
Наночастинки вісмуту	Сферична	40	2,4	Перитонеальне (миші лінії BALB/c, середня маса $20 \pm 2$ г)	>60 мг за металом /кг	Не генотоксичні, не цитотоксичні в концентрації <3,8 мкг/мл за мета- лом, не мутагенні, не токсичні за біо- хімічними тестами

Таблиця 2. Показники токсичності для наночастинок металів, отриманих методом ерозивно-вибухового диспергування: EC<sub>50</sub> (мг/л) для культур клітин людини *in vitro* та показники токсичності *in vivo*

Об'єкт тестування	Наночастинки металів		
	срібло	мідь	молібден
Лінія клітин HaCaT EC <sub>50</sub>	80 ± 4	30 ± 5	160 ± 5
Лінія клітин А-549, EC <sub>50</sub>	27 ± 5	11 ± 0,8	200 ± 5
Лінія клітин Colo-205, EC <sub>50</sub>	13 ± 1	22 ± 3	більше 200
Лінія клітин U-373, EC <sub>50</sub>	97 ± 4	40 ± 5	більше 200
Показники токсичності <i>in vivo</i>	10 мг/л*	7–15 мг/кг**	125–370 Мо мг/кг***

\*Небезпечна для здоров'я людини концентрація наночастинок срібла в повітрі за умов одноразової дії (IDLH — immediately dangerous for life or health concentration) за даними NIOSH (Національного інституту безпеки праці та охорони здоров'я США).

\*\*LD<sub>50</sub> для мишей при внутрішньоперitoneальному введені наночастинок міді з різними характеристиками поверхні від 33 до 100 нм за даними О. А. Богословської.

\*\*\*LD<sub>50</sub> для щурів за даними інформаційної системи з оцінки ризику Університету Теннесу (США).

фізіологічні системні біомаркери — гематологічні показники та стан мікрофлори шлунково-кишкового тракту; біохімічні системні біомаркери. Завдяки застосуванню такого алгоритму визначення потенційної небезпеки наноматеріалів встановлюють її рівень, що дає можливість намітити подальший об'єм нормативно-регламентованих токсикологічних досліджень.

Високий рівень потенційної небезпеки наноматеріалів визначається контролюваним чи можливим неконтрольованим попаданням наноматеріалу в організм людини, наявністю генотоксичної, мутагенної дії, негативним впливом на ключові біохімічні параметри та на фізіологічний стан живого організму загалом. Середній рівень потенційної небезпеки наноматеріалів передбачає відсутність генотоксичної, мутагенної дії та впливу на ключові біохімічні параметри і наявність негативної дії на загальний фізіологічний стан живого організму за умов контролюваного або неконтрольованого попадання наноматеріалу в організм людини. Низький рівень потенційної небезпеки наноматеріалів свідчить про відсутність генотоксичної, мутагенної дії, негативного впливу на ключові біохімічні параметри та на загальний фізіологічний стан живого організму.

Таким чином, за відсутності стандартизованих індикаторів токсичності наночастинок металів адекватна оцінка їх потенційного ризику можлива при застосуванні системи методів, в основі яких лежать найбільш чутливі до небезпечної дії характеристики живого організму — системні біомаркери. Апробована система методів тестування, узагальнена в даній роботі, може скласти основу нормативно-методичної бази оцінки біобезпечного використання наноматеріалів в Україні.

1. Колloidно-химические основыnanoнауки / Под. ред. А. П. Шпака, З. Р. Ульберг. – Киев: Академпераидика, 2005. – 466 с.
2. Чекман І. С., Сердюк А. М., Кундієв Ю. І., Трахтенберг І. М. та ін. Нанотоксикологія: напрямки досліджень (огляд) // Довкілля та здоров'я. – 2009. – 48, № 1. – С. 3–7.
3. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee Regulatory Aspects of Nanomaterials // Summary of legislation in relation to health, safety and environment aspects of nanomaterials, regulatory research needs and related measures, Brussels, 17.6. 2008.
4. Regulating nanomaterials: a Transatlantic Agenda // EERG BR 2009/02.

5. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии / Под ред. А. В. Перцова. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 128 с.
6. Трахтенберг I. M., Марченко М. Л., Безденежних Н. О., Кудрявець Ю. Й. Переваги методу дослідження токсичного впливу сполук важких металів в культурі клітин людини *in vitro* порівняно з традиційним методом *in vivo* на тваринах як більш достовірного та адекватного // Соврем. пробл. токсикології. – 2010. – № 2–3. – С. 69–73.
7. Патент України на корисну модель, МПК G 01 N 33/00 G 01 N 33/48. Способ оцінки генотоксичних властивостей наноматеріалів / С. М. Дибкова, О. В. Годовський, М. Є. Романько, Т. Г. Грузіна, З. Р. Ульберг та ін. – Заявл. 10.09.2009; Опубл. 25.03.2010, Бюл. № 6. – 10 с.
8. Дибкова С. М. Оцінка мутагенної дії наночастинок золота і срібла, перспективних у біотехнології та медицині // Вісн. пробл. біології та медицини. – 2011. – Вип. 3. – С. 32–34.
9. Оцінка мутагенності наноматеріалів: Метод. рекомендації. – Київ, 2011. – 24 с.
10. Дибкова С. М. Оцінка стану мікрофлори шлунково-кишкового тракту людини при дії наночастинок золота і срібла // Вісн. пробл. біології та медицини. – 2010. – Вип. 3. – С. 223–227.
11. Ульберг З. Р., Грузіна Т. Г., Дибкова С. М., Резниченко Л. С. Біобезпечні наночастинки металів в наномедицині та нанобіотехнології // Там само. – 2010. – Вип. 4. – С. 72–77.
12. Доклінічні дослідження лікарських засобів: Метод. рекомендації / За ред. О. В. Стефанова; Міністерство охорони здоров'я України. Державний фармакологічний центр. – Київ, 2001. – С. 390–392.
13. Трахтенберг I. M., Кудрявець Ю. Й., Марченко М. Л. та ін. Удосконалена модель мультиорганної системи токсичності ксенобіотиків на основі ко-культивування клітин людини *in vitro* // Соврем. пробл. токсикології. – 2011. – № 1–2. – С. 60–64.

*Державна установа “Інститут  
медицини праці НАН України”, Київ  
Інститут біоколоїдної хімії  
ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ  
Національний медичний університет  
ім. О. О. Богомольця, Київ*

*Надійшло до редакції 20.06.2012*

**Академик НАН України Ю. И. Кундиев, З. Р. Ульберг,  
член-корреспондент НАН України И. М. Трахтенберг,  
член-корреспондент НАН України И. С. Чекман, Т. Г. Грузина,  
С. Н. Дибкова, Л. С. Резниченко, М. Л. Марченко**

## **Проблема оценки потенциальных рисков наноматериалов и пути ее решения**

*Обобщены научные разработки, которые составляют основу методического обеспечения оценки потенциальных рисков применения наноматериалов и создания единой системы прогнозно-аналитического определения их биологической безопасности и биосовместимости. В основе системы тестирования биобезопасности наноматериалов лежат наиболее чувствительные к токсическому действию характеристики живого организма – системные биомаркеры. Апробированная система методов тестирования может составить основу нормативно-методической базы оценки биобезопасности применения наноматериалов в различных направлениях деятельности человека.*

Academician of NAS of Ukraine **Yu. I. Kundiyev, Z. R. Ulberg,**  
Corresponding Member of NAS of Ukraine **I. M. Trachtenberg,**  
Corresponding Member of NAS of Ukraine **I. S. Chekman, T. G. Gruzina,**  
**S. N. Dybkova, L. S. Rieznichenko, M. L. Marchenko**

### **Nanomaterials risk assessment' problem and methods of its solution**

*The paper summarizes scientific results constituting the basis of methodological guidelines for nanomaterials application, potential risks assessment, as well as the development of a unified system of their biosafety and biocompatibility analytical-prediction assessment. System biomarkers (characteristics of living organisms, which are most sensitive to the toxicological action) are the basis of a system for nanomaterials biosafety' testing. The approved system of testing methods can be the normative-methodological basis for the biosafety assessment of nanomaterials' application in various directions of human activity.*

**О. А. Танасієнко, Г. П. Потебня, З. М. Олевінська,  
член-кореспондент НАН України М. Я. Співак**

## **Індукція синтезу інтерферону, обумовлена лектином бактеріального походження**

*Вивчали вплив цитотоксичного лектину *Bacillus subtilis* B-7025 на продукцію сироваткового інтерферону (ІНФ) у інтактних тварин та в динаміці пухлинного росту у мишей з прищепленою саркомою 37. Показано, що введення мишиам-пухлиноносіям бактеріального лектину стимулює продукцію та вихід ІНФ у кров. У мишій дослідних груп рівень сироваткового ІНФ зростає уже в перші години після введення лектину, при цьому спостерігається пряма пропорційна залежність його титрів від застосованої дози препаратору. Максимальний показник титру ІНФ у мишій цих груп перевищує контрольні значення у тварин із пухлиною у 8–32 рази. Порівняння показників інтерферонового статусу з лейкоцитарною формулою крові виявило, що викликане лектином зростання рівня сироваткового ІНФ співвідноситься з підвищеннем у периферичній крові вмісту моноцитарних та гранулоцитарних клітин.*

Серед численних цитокінів, які здійснюють регуляторні функції організму, важливе місце займають інтерферони (ІНФ), які неспецифічно підвищують резистентність організму при вірусній інфекції, беруть участь у міжклітинних взаємодіях та збереженні гомеостазу організму. Важливу роль відіграє система ІНФ і в протипухлиному імунітеті. ІНФ здатний впливати на перебіг пухлинного процесу кількома шляхами: спрямлює пряму цитотоксичну дію на трансформовані клітини та активує у них апоптоз, викликає антипроліфераційний, диференціюючий та імунорегуляторний ефекти [1, 2], а також пригнічує реплікацію онкогенних вірусів [3]. Крім того, під впливом ІНФ відбувається прозапальна активація імунокомпетентних клітин [4], що надзвичайно важливо для онкологічних хворих, оскільки ця відповідь у них є зниженою.

Відомо, що інтерфероногенна активація в організмі може бути досягнута як за рахунок його екзогенного введення, так і в результаті стимуляції його синтезу. Досвід використання препаратів екзогенного ІНФ свідчить про їх ефективність при лікуванні ряду інфекційних та злюкісних захворювань [1–4]. Проте використання таких препаратів у клінічній практиці часто обмежується їх алергеністю, токсичністю, високою ціною. Подібних недоліків позбавлені ендогені ІНФ, продукція яких здійснюється за допомогою препаратів-індукторів [5]. Їх активність пов’язана не тільки з індукцією власного ІНФ, але й з імуностимулюючою та імунокорегуючою дією при імунодефіцитних станах, який часто виникає при злюкісному процесі. Активаторами синтезу імунного ІНФ можуть виступати Т-клітинні мітогени, специфічні антигени, лектини, бактеріальні мікроорганізми і віруси.

Синтез ІНФ в організмі можна активувати рослинними лектинами, які здатні стимулювати секрецію та вихід імунних ІНФ як у системі *in vitro*, так і *in vivo*. Такі властивості характерні зокрема для лектинів омели, які посилюють синтез ІНФ при інкубації їх з Т-лімфоцитами. Вважається, що синтез даного класу ІНФ під впливом лектинів опосередковує стимулюючу дію цитотоксичної активності природних кілерних клітин [6]. Лектини поси-

люють також продукцію ІНФ в культурі мононуклеарних клітин периферичної крові людини. Стимулюючий ефект на продукцію ІНФ при пухлинному рості виявляють лектини рослини *Arbus precatorius*, що було встановлено у мишей із лімфомою Дальтона [7]. ІНФ гальмує ангіогенез, що було використано в клініці для терапії таких злоякісних новоутворень, як рак нирки та сечового міхура [8].

Що стосується лектинів бактеріального походження, то літературні відомості з цього питання вкрай обмежені. Показано, що лектини *Bacillus subtilis* 668 здатні стимулювати продукцію ІНФ [9]. Нами із культуральної рідини продуктивного бактеріального штаму *B. subtilis* B-7025 виділений лектин, який виявляє цитотоксичність щодо пухлинних клітин різного гістогенезу та протективний протипухлинний ефект на мишиах з прищепленими пухлинами [10, 11]. Для даного бактеріального лектину показаний імуномодулюючий вплив на певні ланки імунної системи тварин [12, 13].

Метою даних досліджень було вивчення впливу цитотоксичного лектину (ЦЛ) *B. subtilis* B-7025 на продукцію сироваткового ІНФ крові інтактних тварин та в динаміці пухлинного росту мишей з прищепленою саркомою 37.

**Матеріали і методи.** У дослідах використовували мишей-самок лінії Balb/c віком 2–2,5 місяці, середньою масою 20–23 г розводки віварію Інституту експериментальної патології, онкології та радіобіології ім. Р.Є. Кавецького НАН України. Тварин утримували в стандартних умовах віварію з вільним доступом до води та корму. Як експериментальну модель пухлинного росту використовували саркому 37.

Сироватку крові, зібраної із хвостової вени тварин, отримували стандартним методом центрифугування при 1500 об/хв протягом 15 хв.

Титр ІНФ у крові визначали на первинній культурі мишачих фібробластів L-929 стандартним методом за гальмуванням цитопатичної дії вірусу везикулярного стоматиту (ВВС) [14]. Суспензію культури клітин у повному середовищі RPMI-1640 вносили в лунки 96-лункового планшета по 100 мкл. Клітини інкубували при 37 °C у водонасиченій атмосфері з постійним рівнем CO<sub>2</sub> (5%) протягом 18 год. Після цього в лунки із сироваткою експериментальних тварин (за винятком лунок “контроль клітин”) вносили по 100 мкл по-передньо відтитрованого ВВС у дозі ТЦД50/0,1 мл. У лунки контролю клітин вносили по 100 мкл середовища. Клітини інкубували протягом 24 год при 37 °C в атмосфері 5% CO<sub>2</sub> до повного прояву цитопатичної дії ВВС у лунках “контроль вірусу”. Облік результатів проводили в мікропланшетах під інвертованим мікроскопом. За титр сироваткового ІНФ вважали розведення, при якому спостерігався захист 50% клітин від цитопатичної дії ВВС [14].

Для дослідження впливу лектину *B. subtilis* B-7025 на продукцію сироваткового ІНФ у інтактних мишей та пухлиноносіїв застосовували дози препарату 2,5 та 5,0 мг/кг маси тварин. Лектин вводили на наступну добу після прищеплення пухлинних клітин. Рівень продукції раннього ІНФ визначали в динаміці через 1, 3, 6 та 24 год.

Статистичну обробку отриманих результатів проводили загальноприйнятими методами варіаційної статистики.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Вже протягом перших годин після введення лектину інтактним мишим титри сироваткового ІНФ в обох дослідних групах мишей, які отримували різні концентрації лектину, зростали. При цьому відмічено чітку закономірність між титрами ІНФ та застосованою дозою бактеріального лектину (рис. 1). На 1-шу годину після ін'єкції лектину інтактним мишим титр ІНФ в обох дослідних групах зростав у чотири рази порівняно з контролем. У групі мишей, яким вводили ЦЛ у дозі 5,0 мг/кг, на 3-тю годину цей показник досягав максимальних значень і відповідно у 16 і 8 разів

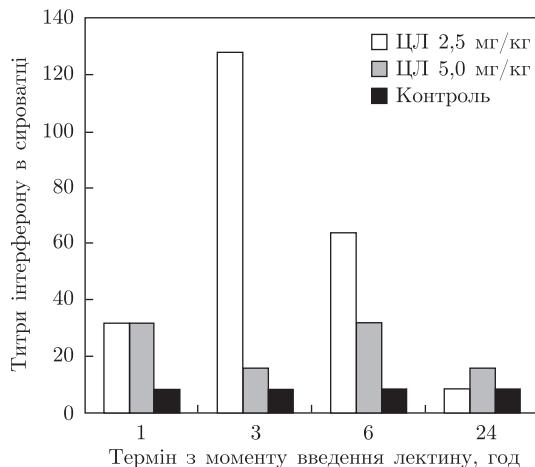


Рис. 1. Титри інтерферону в сироватці крові інтактних мишей при введенні різних концентрацій бактеріального лектину

перевищував значення титру ІНФ контролю та мишей, які отримували вдвічі нижчу дозу лектину. Однак, починаючи з 6-ї години після введення ЦЛ, рівень ІНФ у мишей обох дослідних груп поступово знижувався і на 24-ту годину практично досягав рівня контрольного показника.

При дослідженні впливу лектину на продукцію ІНФ у мишій із прищепленою саркомою 37 препарат вводили через добу після прищеплення пухлинних клітин. Необхідно відзначити, що прищеплення пухлинних клітин практично не призводило до активації синтезу ІНФ. Як видно з табл. 1, у мишій із пухлиною (ІІІ група) титр ІНФ на наступну добу після прищеплення пухлинних клітин збільшувався лише вдвічі порівняно з титром інтактних мишей (ІV група), а ще через добу він повертається до контрольних рівнів.

Натомість введення мишам-пухлиноносіям бактеріального лектину супроводжувалось значним підвищенням титрів ІНФ у крові. У мишей обох дослідних груп рівень сироваткового ІНФ зростав уже в перші години після введення ЦЛ. При цьому спостерігалась пряма пропорційна залежність титру ІНФ від дози введеного лектину. У мишей, які одержували дозу лектину 5 мг/кг маси, рівень ІНФ був найвищим протягом всього дослідженого періоду і досягав максимуму на 6-ту годину після введення лектину, не знижуючись навіть на 24-ту годину. Максимальний показник титру ІНФ у мишій цієї групи перевищував контрольні значення тварин із пухлиною в 32 рази. При застосуванні вдвічі меншої дози лектину на 3-тю год після його введення титр ІНФ також був вищим порівняно з контрольною групою. Однак вже через добу після введення лектину рівень ІНФ зменшувався майже до контрольних показників (див. табл. 1).

Важливо саме те, що активація лектином синтезу ІНФ у мишей з пухлиною перевищувала таку в інтактних мишей і на 6–24-ту годину досягала максимальних значень. Титри ІНФ у сироватці пухлиноносіїв перевищували такі в індукованих лектином інтактних мишей у 4 рази (256 проти 64). Це свідчить про те, що у мишій-пухлиноносіїв введення лектину більш виразно мобілізує імунну відповідь організму за рахунок синергічної дії лектину та різних типів клітин імунокомпетентних органів.

Оцінюючи показники інтерферонового статусу, слід враховувати, що при багатьох патологічних станах у периферичній крові може змінюватись кількість лейкоцитів. У зв'язку

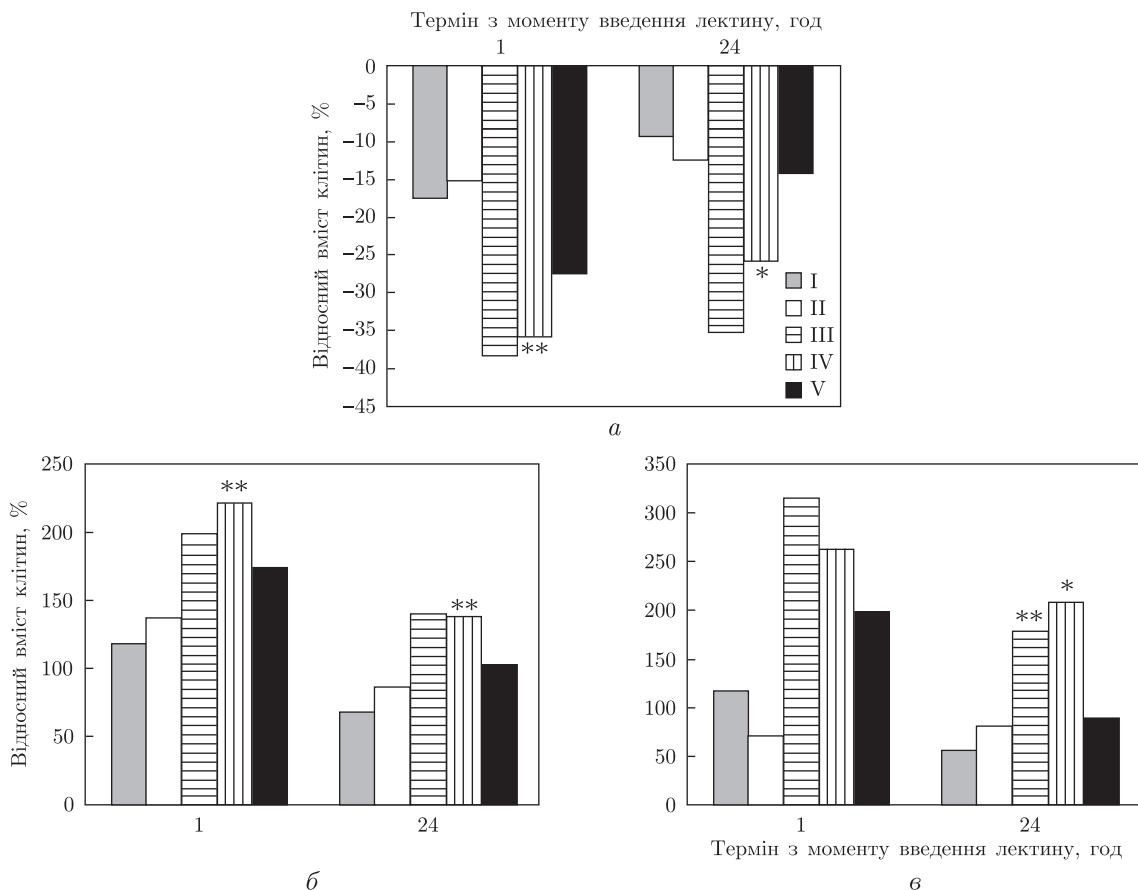


Рис. 2. Зміни лейкоцитарної формулі крові під впливом бактеріального лектину у мишей в нормі та з прищепленою саркомою 37 (а — лімфоцити, б — моноцити, в — гранулоцити).

I, II — групи мишей, яким вводили ЦЛ у дозі 2,5 та 5,0 мг/кг маси відповідно;  
III, IV — групи мишей, яким після прищеплення пухлини вводили ЦЛ у дозі 2,5 та 5,0 мг/кг маси відповідно;  
V — контрольні миши з прищепленою саркомою 37.

\* $p < 0,05$  порівняно з показниками V групи. \*\* $0,1 < p < 0,05$  порівняно з показниками V групи

з цим рекомендується проводити аналіз продукції ІНФ одночасно з оцінкою лейкоцитарної формулі крові [15]. Необхідно відзначити, що за даними гематограми у всіх дослідних групах загальне число лейкоцитів у крові зменшувалося вже на 1-шу годину після введення лектину до 35% порівняно з інтактним контролем, головним чином за рахунок зниження абсолютноного вмісту лімфоцитарних клітин (рис. 2). Їх низький рівень майже не змінювався і через 24 год після введення лектину. Водночас як абсолютний, так і відносний вміст

*Таблиця 1.* Титри ІНФ у сироватці крові мишей з прищепленою саркомою 37 при введенні різних концентрацій бактеріального лектину

Номер групи	Група	Доза лектину, мг/кг маси	Титр ІНФ через			
			1 год	3 год	6 год	24 год
I	ЦЛ	2,5	16	64	64	16
II	ЦЛ	5,0	128	128	256	256
III	Контроль <sub>пухл</sub>	—	16	16	8	8
IV	Контроль <sub>інт</sub>	—	8	8	8	8

моноцитів та гранулоцитарних клітин у периферичній крові тварин зростав. При введенні лектину після прищеплення пухлинних клітин кількість моноцитів на першу годину достовірно підвищувалася в 2 рази, а гранулоцитів — у 3 рази відносно інтактного контролю, причому високий рівень їх вмісту спостерігався і на 24-ту годину: у випадку моноцитів він все ще був достовірно вищим на 35% та удвічі вищим для гранулоцитів ( $p < 0,05$ ) порівняно з контрольними тваринами. Достовірної різниці між групами мишей із саркомою 37, що отримували різні дози лектину, не спостерігалося (див. рис. 2).

У інтактних мишей відзначалася подібна реакція, проте її рівень був нижчим порівняно з групами тварин із пухлиною. Достовірне подвоєння числа моноцитів та гранулоцитів у мишій I та II груп відмічалося при застосуванні різних доз ЦЛ. На 24-ту годину у мишій, яким вводили ЦЛ у дозі 2,5 мг/кг (I група) відносний вміст гранулоцитів та моноцитів зменшувався у два рази. При введенні ЦЛ у дозі 5,0 мг/кг (II група) кількість моноцитів зменшувалася на 50% від попередніх значень, тоді як кількість гранулоцитів залишалася на тому ж рівні (див. рис. 2). Результати досліджень свідчать про те, що зростання рівня сироваткового ІНФ, викликане бактеріальним лектином, чітко співвідноситься з підвищенням у периферичній крові вмісту моноцитарних та гранулоцитарних клітин.

Таким чином, позаклітинні цитотоксичні лектини з *B. subtilis* B-7025 є сильними індукторами синтезу природного ІНФ, який відіграє одну з ключових ролей у протипухлинному захисті організму.

1. Белоцкий С. М., Спивак Н. Я. Интерфероны: биологические и клинические эффекты. — Киев: Фитосоциоцентр, 2006. — 288 с.
2. Goodbourn S., Didcock L., Randall R. E. Interferons: cell signaling, immune modulation, antiviral response and virus countermeasures // J. Gen. Virol. — 2000. — **81**. — P. 2341–2364.
3. Воронцова А. Л., Кудрявец Ю. И. Интерферон как важный элемент оптимизации лечения онкологических больных // Онкология. — 2003. — **5**, № 2. — С. 155–160.
4. Лазаренко Л. Н., Спивак Н. Я., Михайлenco О. Н. и др. Папилломавирусная инфекция и система интерферона. — Киев: Фитосоциоцентр, 2008. — 288 с.
5. Малашенкова И. К., Тазулахова Е. Б., Дитковский Н. А. Интерфероны и индукторы их синтеза // Терапевт. архив. — 1998. — № 11. — С. 35–39.
6. Mueller E. A., Anderer F. A. Viscum album oligosaccharide activating human natural cytotoxicity is an interferon gamma inducer // Cancer Immunol. Immunother. — 1990. — **32**, No 4. — P. 221–227.
7. Bhutia S. K., Mallick S. K., Maiti T. K. In vitro immunostimulatory properties of Abrus lectins derived peptides in tumor bearing mice // Phytomedicine. — 2009. — **16**, No 8. — P. 776–782.
8. Воронцова А. Л., Безденеєвських Н. О., Жиличук В. Є., Кудрявець Ю. Й. Пригнічення інтерфероном-альфа експресії VEGF в пухлинних клітинах та його рівня в сироватці крові онкологічних хворих // Урологія. — 2009. — № 3. — С. 48–52.
9. Kishko Y. G., Vasilenko M. I., Podgorsky V. C., Kovalenko E. A. Lectin of *Bacillus subtilis* sp. as overinducer of g-interferonogenesis // Мікробіол. журн. — 1997. — **59**, No 6. — С. 20–26.
10. Потебня Г. П., Танасієнко О. А., Тітова Г. П. та ін. Спосіб підвищення протипухлинної резистентності організму // Патент на винахід № 93275, Україна. — 2011, Бюл. № 2.
11. Танасієнко О. А., Тітова Г. П., Рудик М. П., Потебня Г. П. Індукція протипухлинної резистентності у мишій цитотоксичним лектином бактеріального походження // Мікробіологія і біотехнологія. — 2010. — № 2. — С. 59–66.
12. Tanasiienko O. A., Ryduk M. P., Pozur V. V., Potebnya G. P. Influence of bacterial lectins on some reactions of nonspecific immunity in mice during tumor development // Exp. Oncol. — 2010. — **32**, No 4. — P. 254–257.
13. Танасієнко О. А., Рудик М. П., Тітова Г. П., Потебня Г. П. Вплив різних схем застосування бактеріальних лектинів на реакцію лімфоїдних органів мишей в процесі пухлинного росту // Доп. НАН України. — 2010. — № 11. — С. 162–172.
14. Современные методы диагностики вирусных респираторных инфекций и их терапии с использованием препаратов интерферона: Метод. рекомендации / Под. ред. А. Ф. Модзоловского, Н. С. Дяченко, Н. Я. Спивака. — Київ, 1994. — 18 с.

15. Григорян С. С., Иванова А. И., Еришов Ф. И. Определение интерферонового статуса в цельной крови у людей при массовых обследованиях. – Москва, 1989. – 23 с.

Інститут експериментальної патології,  
онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького

НАН України, Київ

Інститут мікробіології та вірусології  
ім. Д. К. Заболотного НАН України, Київ

Надійшло до редакції 26.06.2012

**О. А. Танасиенко, Г. П. Потебня, З. М. Олевинская,**  
член-корреспондент НАН Украины **Н. Я. Спивак**

### **Индукция синтеза интерферона, обусловленная лектином бактериального происхождения**

Изучали влияние цитотоксического лектина *Bacillus subtilis* B-7025 на продукцию сывороточного интерферона (ИНФ) у интактных животных и в динамике опухолевого роста у мышей с привитой саркомой 37. Показано, что введение мышам-опухоленосителям бактериального лектина стимулирует продукцию и выход ИНФ в кровь. У мышей опытных групп уровень сывороточного ИНФ увеличивается уже в первые часы после введения лектина, при этом наблюдается прямо пропорциональная зависимость его титров от использованной дозы препарата. Максимальный показатель титра ИНФ у мышей этих групп превышал таковой у животных с опухолью в 8–32 раза. При сравнении показателей интерферонового статуса с лейкоцитарной формулой крови установлено, что вызванное лектином увеличение уровня сывороточного ИНФ соотносится с повышением в периферической крови содержания моноцитарных и гранулоцитарных клеток.

**O. A. Tanasienko, G. P. Potebnya, Z. M. Olevinska,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. Ya. Spivak**

### **Induction of interferon synthesis caused by bacterial lectin**

We have investigated the effects of cytotoxic lectin *Bacillus subtilis* B-7025 on the serum interferon (INF) production in intact animals and the dynamics of tumor growth in mice inoculated with sarcoma 37. It is shown that the administration of bacterial lectin to tumor-bearing mice stimulates the INF production and its release into blood. We have observed a significant dose-dependent increase of the serum INF level in experimental mice since the first hours after the lectin's administration. The maximum serum INF titer of mice of these groups exceeded the control values by 8–32 times. It is shown also that an elevation of the serum INF level caused by lectin correlates with increasing the number of monocytes and granulocytes in peripheral blood.



ЕКОЛОГІЯ

УДК [504.05:(574.5+574)(556.55)](477.82)

Академік НАН України В. Д. Романенко, В. І. Щербак,  
В. М. Якушин, Н. В. Майстрова, Н. Є. Семенюк

**Екологічні наслідки антропогенного впливу  
на гідроекосистеми Шацького національного  
природного парку**

*Схарактеризовано екологічний стан та біорізноманіття озер Шацького національного природного парку. Класифікацію антропогенних загроз гідроекосистемам Шацького парку проведено за ступенем сформованості — на існуючі й потенційні та за походженням — на вітчизняні й транскордонні.*

Важливою стратегічною складовою природоохоронної політики, спрямованої на збереження та відновлення біорізноманіття та покращення екологічної ситуації в Україні, є створення Національних природних парків. Одним з таких природних резерватів, озерні й водно-болотні гідроекосистеми якого на сьогодення не мають аналогів у Східній і Центральній Європі, є Шацький національний природний парк (ШНПП). Парк створений у 1993 р. на площі 32515,0 га і на даний час його озерні, водно-болотні і суходольні екосистеми відіграють ключову роль у збереженні біологічного та ландшафтного різноманіття як Українського Полісся, так і прилеглих транскордонних територій.

Відповідно до рішення ЮНЕСКО з 2002 р. ШНПП надано статус біосферного резервату, а в 2011 р. ухвалено міждержавну угоду про створення трилатерального біосферного резервату “Західне Полісся”, до якого увійшли білоруські, польські та українські території, включаючи ШНПП.

Антропогенний вплив на транскордонні водні екосистеми, включаючи 23 Шацьких озер, частина яких (наприклад, Свіязь, Пулемецьке, Пісочне) є карстовими (тобто займають лійкоподібні провали у крейдяних породах), формується як в Україні, так і на території сусідніх держав.

Відповідно Конвенції щодо оцінки впливу на навколоішнє середовище в транскордонному контексті, прийнятій ООН 25.02.1991 р. і ратифікованої в Україні 19.03.1999 р., будь-яка середовищезмінна діяльність на транскордонних територіях може проводитись лише зі згоди громадськості сусідньої держави.

© В. Д. Романенко, В. І. Щербак, В. М. Якушин, Н. В. Майстрова, Н. Є. Семенюк, 2013

Метою даної роботи було вивчення наслідків антропогенного впливу на екологічний стан і біорізноманіття Шацьких озер.

Експертна оцінка на підставі наукових літературних даних, насамперед Інституту гідробіології НАН України, перші дослідження якого були виконані ще в 50–60 роках ХХ ст., у тому числі і власних напрацювань, дала змогу виділити основні антропогенні загрози, що впливають на гідроекосистеми ШНПП.

Загрози за ступенем сформованості можна класифікувати на існуючі та потенційні, а за походженням — на транскордонні й вітчизняні (тобто ті, що безпосередньо формуються на території України).

Існуючі транскордонні загрози включають:

1. Наслідки незавершених гідромеліоративних робіт і рекультивації водно-болотних угідь 60–80 років минулого століття на території Білорусі та України, що за радянських часів розглядалися як єдине ціле, а на сьогодні є самостійними державами, які впроваджують власну водогосподарську політику без загальної координації.

2. Надходження при відповідній метеорологічній ситуації атмосферних опадів зі значним вмістом сірки, азоту, фосфору, вуглецю, важких металів, органічних сполук, які переносяться вітром на акваторію Шацьких озер з промислових підприємств Центральної Європи [1].

3. Пролонговане забруднення водних екосистем радіонуклідами, що зумовлене наслідками аварії на Чорнобильській АЕС [2].

Існуючі вітчизняні загрози включають:

1. Інтенсифікацію рекреації, що проявляється в збільшенні кількості відпочиваючих у прибережних зонах озерних акваторій.

2. Надходження в озера слабко очищених комунально- побутових стічних вод.

3. Неконтрольоване використання сільським господарством різних видів мінеральних і органічних добрив, залишки яких змишаються в озера.

Внаслідок комплексного впливу рекреації і сільського господарства відбувається антропогенне евтрофування озерних екосистем шляхом підвищення вмісту у воді сполук азоту і фосфору, що викликає масовий розвиток синьозелених водоростей до ступеня “цвітіння” води з відповідним вторинним самозабрудненням водойм.

Вплив антропогенного евтрофування на біоту Шацьких озер розглянемо на прикладі фітопланктону, який є первинною ланкою потоків енергії у водоймах. За зовнішнім навантаженням біогенними елементами та відповідними змінами в структурно-функціональній організації фітопланктону озера були розділені на дві групи (рис. 1).

I група: озера, де надходження фосфору становить  $0,02\text{--}0,05 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{рік})$ , а азоту —  $0,27\text{--}1,06 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{рік})$ . Біомаса фітопланктону змінюється в межах від  $0,25$  до  $1,11 \text{ g}/\text{m}^3$ , а її структуру формують динофітові, діатомові й зелені водорости.

II група: озера, де навантаження біогенних елементів більше: фосфору  $0,17\text{--}0,55 \text{ g}/(\text{m}^3 \times \text{рік})$ ; азоту  $1,26\text{--}3,06 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{рік})$ . Надходження значної кількості біогенних елементів у водну товщу призводить до інтенсифікації первинної продукції фітопланктону та до зростання його біомаси. Так, в озерах II групи біомаса фітопланктону майже на порядок вища, ніж в озерах I групи ( $2,91\text{--}6,77 \text{ g}/\text{m}^3$ ), і, крім зелених і діатомових, значну роль відіграють синьозелені та евгленові водорости — типові індикатори антропогенного евтрофування.

До потенційних вітчизняних загроз слід віднести міднорудне родовище з високим вмістом у руді сполук міді, що розвідане в районі смт Ратне. Але на сьогодні промислова розробка цього родовища не проводиться.

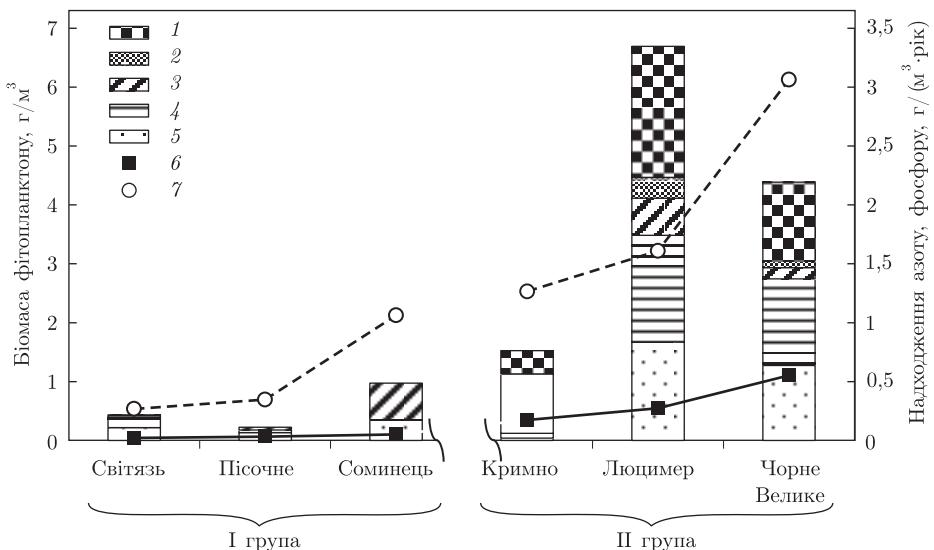


Рис. 1. Залежність структури біомаси літнього фітопланктону озер ШНПП (1–5) від надходження у водну товщу сполук азоту (6) і фосфору (7).

1 — *Cyanophyta*; 2 — *Euglenophyta*; 3 — *Dinophyta*; 4 — *Bacillariophyta*; 5 — *Chlorophyta*



Рис. 2. Карта-схема транскордонного розміщення Хотиславського кар'єру, згідно з [3]: 1 — державний кордон; 2 — Головний європейський вододіл Балтійського і Чорного морів; 3 — межа ШНПП; 4 — Хотиславське піщано-крейдяне родовище.

Цифри на схемі: I — оз. Світязь; II — оз. Пулемецьке; III — оз. Луки-Перемут; IV — оз. Пісочне; V — оз. Люцимер; VI — оз. Кримно

Істотну потенційну транскордонну загрозу екологічному стану і біорізноманіттю озерних екосистем ШНПП становить піщано-крейдяне родовище “Хотиславське”, що розташоване майже на кордоні з Україною в Малоритському районі Брестської області Білорусі (рис. 2).

За існуючими фрагментарними даними, а також офіційним документом — звітом, підготовленим Центральним науково-дослідним інститутом комплексного використання водних ресурсів у 2009 р. [3], проектна схема вертикального розрізу кар'єру є близькою до даних, наведених у табл. 1.

Розміщення кар'єру в безпосередній близькості від Головного європейського вододілу може призвести до того, що при його розробці в районі залягання карстових порід утво-

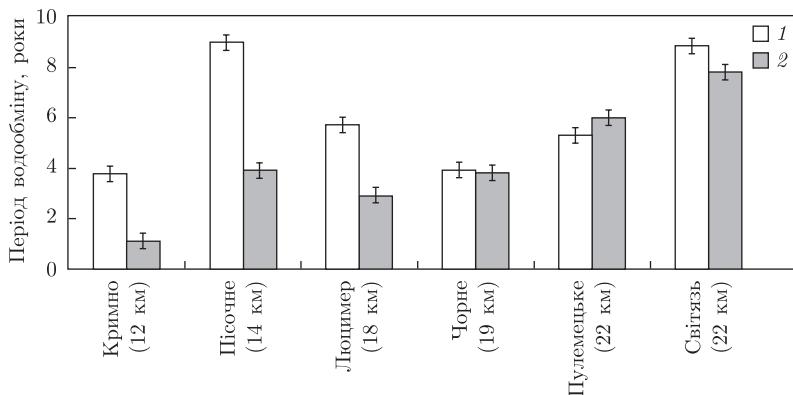


Рис. 3. Динаміка періоду водообміну озер SHNPP: 1 — станом на 1993 р., згідно з [5]; 2 — станом на 1997 р., згідно з [6]

риться депресійна воронка. Зона депресії підземних вод буде витягнутою вздовж долини Прип'яті. На території України в зону депресії потрапляють Шацькі озера [4].

Хотиславський кар’єр розкриває водоносні горизонти четвертинних і верхньокрейдових відкладень. Плановий водовідлив з кар’єру в перший рік експлуатації становив 10 тис. м<sup>3</sup>/доб, надалі його збільшувати до 50 тис. м<sup>3</sup>/доб [4]. Розробка кар’єру зумовлює необхідність утилізації значних об’ємів води. Вважаємо, що через викачування води з кар’єру розкриється тріщинуватість гірських порід, зросте швидкість фільтрації і збільшиться зона депресії, а це становить потенційну загрозу для гідроекосистем SHNPP насамперед для їх гідрологічного режиму. Проведені розрахунки (рис. 3) показали, що в озерах, розташованих найближче до Хотиславського кар’єру, зменшився період водообміну. Зокрема, в оз. Люцимер, розташованим на відстані 12 км від кар’єру, період водообміну скоротився з 5,71 до 2,90 років, в оз. Пісочне (14 км) — з 8,97 до 3,90 років, в оз. Кримно (18 км) — з 3,78 до 1,10 років. У той же час приплів води в озера за рахунок опадів практично не змінився і становив, наприклад, в оз. Кримно 0,70–0,88 млн м<sup>3</sup>/рік, в оз. Пісочне — 1,00–1,12 млн м<sup>3</sup>/рік.

Таким чином, отримані дані свідчать про напруженну екологічну ситуацію в SHNPP, тому екологічна політика в Україні має бути спрямована на охорону і збереження існуючої екологічної рівноваги озер — унікальних блакитних перлин Полісся. Пріоритетні антропогенні загрози біорізноманіттю і екологічному стану Шацьких озер можуть бути класифіковані на існуючі і потенційні, а також на вітчизняні і транскордонні. Важливою потенційною транскордонною загрозою є Хотиславське піщано-крейдяне родовище на території Білорусі. Через розробку кар’єру розкриється тріщинуватість гірських порід, зросте швидкість фільтрації і збільшиться зона депресії, що негативно вплине на гідрологічний режим, біорізноманіття та екологічний стан Шацьких озер.

Таблиця 1. Проектна схема вертикального розрізу Хотиславського кар’єру, згідно з [3]

Корисні копалини	Межі коливань, м	Середнє значення, м	Запаси, тис. м <sup>3</sup>
Торф	0,1–5,0	0,5	—
Пісок будівельний	0,1–17,0	15,0	26281,4
Пісок кварцовий	15,0–70,0	65,0	38816,0
Вапно			

1. Новиков Б. И., Сытник Ю. М., Осадчая Н. Н. и др. Тяжелые металлы в воде, донных отложениях и некоторых видах рыбы озер Шацкого национального природного парка // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Материалы V Междунар. науч.-практ. конф., 15–18 окт. 2008. – Семипалатинск, 2008. – Т. 1. – С. 348–361.
2. Волкова О. М. Техногенні радіонукліди у гідробіонтах водойм різного типу: Автореф. дис. ... д-ра біол. наук. – Київ, 2008. – 34 с.
3. Отчет о результатах проведения оценки воздействия на окружающую среду добычи мела на участке месторождения "Хотиславское" в Малоритском районе Брестской области. В 2 кн. Кн. 1. Оценка воздействия разработки месторождения мела "Хотиславское" (II очередь) на гидролого-гидрогеологические условия прилегающей территории. – Минск: РУП "ЦНИИКИВР", 2009. – 214 с.
4. Зузук Ф. В., Залеський І. І. Чи існує загроза існуванню екосистеми Шацького національного природного парку // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2007. – № 11. – Ч. 1. – С. 77–81.
5. Тимченко В. М., Якушин В. М., Олейник Г. Н. и др. Гидроэкологическая характеристика Шацких озер. – Киев, 1993. – 120 с. – Деп. в ВИНТИ 25.06.93, № 2188. – В – 93.
6. Наседкін І. Ю., Рябцева Г. П. Оцінка екологічної та гігієнічної стійкості озер Шацької групи за водобалансовими і гідрохімічними показниками // Екологія, водне господарство та проблеми водних ресурсів західного регіону України. – Луцьк: Надтир'я, 1997. – С. 50–58.

*Інститут гідробіології НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 09.07.2012*

**Академик НАН Украины В. Д. Романенко, В. И. Щербак, В. М. Якушин,  
Н. В. Майстрова, Н. Е. Семенюк**

### **Экологические последствия антропогенного влияния на гидроэкосистемы Шацкого национального природного парка**

*Охарактеризованы экологическое состояние и биоразнообразие озер Шацкого национального природного парка. Классификация антропогенных угроз гидроэкосистемам Шацкого парка проведена по степени сформированности — на существующие и потенциальные, а также по происхождению — на отечественные и трансграничные.*

**Academician of the NAS of Ukraine V. D. Romanenko, V. I. Scherbak,  
V. M. Iakushin, N. V. Maistrova, N. Ie. Semeniuk**

### **Ecological consequences of the human impact upon the Shatsk National Natural Park hydroecosystems**

*The ecological status and the biodiversity of lakes of the Shatsk National Natural Park are characterized. According to their degree of risk, the anthropogenic hazards for Shatsk park hydroecosystems have been divided into existent and possible ones and, according to their origin, into native and transboundary ones.*

## **Інформація для авторів журналу «Доповіді Національної академії наук України»**

Редакція журналу приймає для публікації повідомлення, що мають *мотивоване представлення* дійсного члена або члена-кореспондента НАН України з відповідної спеціальності. До статті додається супровідний лист організації, в якій виконано дослідження.

Журнал друкує не більше *трьох повідомлень одного автора* на рік. Повідомлення дійсних членів та членів-кореспондентів НАН України друкуються без обмежень.

У разі додаткового рецензування та переробки статті датою надходження вважається дата одержання редакцією її остаточного тексту. Прохання редакції про переробку не означає, що стаття прийнята до друку; після переробки вона знову розглядається редколегією. При відмові в публікації роботи редколегія залишає за собою право не повернати автору один екземпляр статті.

Повідомлення публікуються українською *або* російською мовою. Автор зазначає рубрику, в якій має публікуватися повідомлення, індекс за Універсальною десятковою класифікацією; в кінці повідомлення наводить повну назву організації, де виконане дослідження, свою поштову і *електронну* адресу та номер телефону. Кожний примірник повідомлення має бути підписаний автором.

Обсяг повідомлення не повинен перевищувати *шести сторінок журналу* (включаючи список літератури — до 15 поз., таблиці, рисунки — до 4).

Фізичні величини наводяться в одиницях СІ.

Наукова термінологія повинна відповідати «Російсько-українському словнику наукової термінології» (Київ: Наук. думка. — Т. 1–3. — 1994, 1996, 1998).

*Резюме* українською, російською та англійською мовами *подається на окремій сторінці* (обов'язково вказати написання прізвищ та назву статті трьома мовами).

Рукопис та рисунки (*на окремій сторінці*) слід надсилати у *двох екземплярах*. Текст має бути підготовлений методом комп'ютерного набору та роздрукований на білому папері через 1,5 інтервала на одній стороні аркуша, розмір шрифту 14 pt.

Електронну версію статті автор надсилає на вимогу редакції безпосередньо при підготовці відповідного номеру журналу до друку (термін узгоджується в редакції). Файл статті подається у форматі **LATEx2e** та з результатом трансляції у dvi- чи pdf-файл. Текст у файлі повинен точно відповідати надрукованому тексту. Рисунки потрібно записувати окремими файлами у вихідному форматі та у форматі .eps. Для імен файлів використовувати зрозумілі короткі назви, набрані *латинськими* літерами (для статті — прізвище першого автора, для рисунків — rys1, rys2 і т.д.). Статті, що не містять математичних формул, можна подавати в форматі **Word**.

*Список літератури* складається в порядку посилання в тексті; оформлення літературних джерел повинно відповідати вимогам журналу (див. списки літератури в останніх номерах журналу).

Коректура статей авторам не надсилається.

*Адреса редакції:* Україна, 01601, Київ, вул. Терещенківська, 3, тел. (044) 235-12-16

*Автор може передплатити номер журналу, в якому надруковано його статтю, у відділенні зв'язку «Укрпошти». Наш індекс 74137.*