



**ОПОВІДІ**  
НАЦІОНАЛЬНОЇ  
АКАДЕМІЇ НАУК  
УКРАЇНИ

2 • 2013

---

Науково-теоретичний журнал Президії Національної академії наук України

Заснований у 1939 р.

Виходить щомісяця

---

**РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ ЖУРНАЛУ**

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

© Національна академія наук України, 2013

# Зміст

---

## Математика

- Бабенко К. Є., Макаров В. Л., Ханко Р. С., Хлобистов В. В.* Про інтерполяцію функції двох змінних в обмеженій області за її значеннями на множині кривих, заданих параметрично ..... 7
- Билет В. В., Довгошей А. А.* Инфинитезимальная ограниченность метрических пространств и сильная односторонняя пористость ..... 13
- Кучук-Яценко С. В.* Відсутність арбітражу в динамічних економічних системах із заданими доходами ..... 19
- Линчук Ю. С.* Опис узагальнених власних значень і узагальнених власних елементів деяких класичних операторів ..... 25

## Інформатика та кібернетика

- Литвин О. М., Першина Ю. І.* Наближення розривних функцій розривними сплайнами на прямокутнику з однією криволінійною стороною ..... 30
- Семкин В. В., Чугай А. М.* Нормализованная  $\Phi$ -функция параллелепипеда и сфероцилиндра ..... 36
- Устименко В. А.* Об экстремальной теории графов и символьных вычислениях ..... 42

## Механіка

- Каминский А. А., Курчаков Е. Е.* О влиянии растяжения вдоль трещины в нелинейном упругом теле при наличии зоны предразрушения ..... 50
- Поляков В. Л.* Установившийся приток к дренажу в несвязном грунте с локально-упорядоченной структурой ..... 57

## Фізика

- Калион В. А., Таран Є. Ю., Дідківська О. М.* Математичне моделювання руху тривісного еліпсоїда в капілярі, що заповнений в'язкою рідиною ..... 65
- Коваль Ю. М., Мазанко В. Ф., Шматко І. О., Шматко О. А.* Стадійність коміркового розпаду пересичених твердих розчинів свинець–олово ..... 71

## Матеріалознавство

- Лазарев М. П., Бакай О. С.* Про первинні радіаційні ушкодження реакторних конструкційних матеріалів ..... 75

## Науки про Землю

- Белый Т. А.* Формирование стратификации облаков электрическим полем атмосферы .. 82
- Доценко С. Ф., Санникова Н. К. В.* Характеристики наката одиночной поверхностной волны на береговой откос ..... 86

Николаев И. Ю., Калашник А. А. Применение геоэлектрических методов в Кировоградском рудном районе центральной части Украинского щита для выявления зон натриевого метасоматоза с урановым оруденением ..... 92

Миронцов Н. Л. Численный метод решения прямой задачи импульсного индукционного каротажа ..... 95

## Хімія

Муць Н. М., Аксельруд Л. Г., Гладшевський Р. Є. Модульована структура сполуки  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$  ..... 100

Рябченко К. В., Яновська Е. С., Кичкирук О. Ю., Тьортих В. А. Адсорбційні властивості композита силікагель-поліанілін щодо катіонів перехідних металів ..... 107

Саберов В. Ш., Короткіх М. І., Глиняна Н. В., Кисельов А. В., Пехтерева Т. М., Раєнко Г. Ф., Попов А. Ф., О. Швайка П. Каталіз відновного дехлорування *n*-дихлоробензену карбеновими комплексами паладію ..... 112

Соболева С. Г., Андронати С. А., Карасева Т. Л., Костенко Е. А. Синтез и актопротекторные свойства производных 2-( $\beta$ -морфолино)этилмеркапто-1,6-дигидропириимидина ..... 119

Трохименко А. Ю., Запорожець О. А. Пряма та непряма твердофазна спектрофотометрична йодометрія для визначення форм йоду, окисників та відновників ..... 125

## Біологія

Водясова Е. А. Значения индекса отолитов у разновразмерных групп анчоуса *Engraulis encrasicolus* у берегов Крыма ..... 133

Межжерин С. В., Янович Л. Н., Жалай Е. И., Пампура М. М., Васильева Л. А. Репродуктивная изоляция двух викарных форм перловицы овальной *Unio crassus* Philipsson, 1788 (Bivalvia, Unionidae) с низким уровнем генетической дифференциации . 138

Петренко Н. С., Кришталь О. А. Вплив мутацій серину 275 з “лівого плавника” R2X3 рецептора на показники активації каналу та десенситизацію ..... 144

## Біохімія

Козеко Л. Е. Влияние гелданамицина на синтез белков теплового шока Hsp70 и Hsp90 в проростках *Arabidopsis thaliana* ..... 152

Рибченко Ж. І., Палладіна Т. О. Функціонування  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ -антипортерів плазматичних і вакуолярних мембран у рослинних клітинах за умов засоленого середовища та вплив на них біологічно активних препаратів ..... 158

## Медицина

Гуніна Л. М. Один з механізмів впливу рослинного адаптогену лимоннику китайського на фізичну працездатність спортсменів ..... 163

Кнышов Г. В., Зубков С. В., Настенко Е. А., Лебедева Е. О., Матвийчук А. О., Шардукова Ю. В. Моделирование профиля напряжений в стенках извитых коронарных артерий системы кровообращения человека ..... 169

<i>Орел В. Е., Шевченко А. Д., Дзятковська І. І., Ніколов М. О., Романов А. В., Рихальський А. Ю., Бурлака А. П., Лукін С. М., Дзятковська Н. М., Щепотін І. Б.</i>	
Порівняльний аналіз магнітних характеристик та протипухлинного ефекту нанокон- плексів з наночастинок оксидів заліза та доксорубіцину при радіочастотній гіпертермії карциносаркоми Уокер-256 .....	177

## Contents

---

### Mathematics

<i>Babenko Ch. Y., Makarov V. L., Chapko R. S., Khlobystov V. V.</i> On the interpolation of a function of two variables in a bounded domain from its values on a set of parametric curves .	7
<i>Bilet V. V., Dovgoshey O. A.</i> Infinitesimal boundedness of metric spaces and strong one-side porosity .....	13
<i>Kuchuk-Iatsenko S. V.</i> Arbitrage absence in economic dynamical systems with fixed gains ...	19
<i>Linchuk Yu. S.</i> Description of the extended eigenvalues and eigenvectors of some classical operators .....	25

### Informatics and cybernetics

<i>Lytvyn O. M., Pershina Y. I.</i> Approximation of discontinuous functions by discontinuous splines on a rectangle with one curvilinear side .....	30
<i>Semkin V. V., Chugay A. M.</i> The normalized $\Phi$ -function for a parallelepiped and a spherocylinder .....	36
<i>Ustimenko V. A.</i> On the extremal graph theory and symbolic computations .....	42

### Mechanics

<i>Kaminsky A. A., Kurchakov E. E.</i> On the influence of tension along the crack in a nonlinear elastic body in the presence of prefracture zone .....	50
<i>Polyakov V. L.</i> Steady-state groundwater flow to a drainage in noncohesive soil with locally ordered structure .....	57

### Physics

<i>Kalion V. A., Taran E. Yu., Didkivska O. M.</i> Mathematical modeling of the three-axial ellipsoid motion through a capillary filled with a viscous liquid .....	65
<i>Koval Yu. N., Mazanko V. F., Shmatko I. O., Shmatko O. A.</i> Staging of the cellular precipitation of supersaturated lead-tin solid solutions .....	71

### Materials science

<i>Lazarev N. P., Bakai A. S.</i> On the primary radiation damages of reactor structural materials	75
--	----

### Geosciences

<i>Belyi T. A.</i> The formation of a stratification of clouds by the electric field of the atmosphere	82
--	----

<i>Dotsenko S. F., Sannikova N. K. V.</i> Characteristics of the solitary surface wave run-up on a sloping beach .....	86
<i>Nikolaev I. Yu., Kalashnik H. A.</i> Application of geoelectrical methods in the Kirovograd ore region of the central part of the Ukrainian shield to identify the areas of sodium metasomatism with uranium mineralization .....	92
<i>Myrontsov M. L.</i> A numerical method for solution of the direct problem of pulse induction logging .....	95

## Chemistry

<i>Muts N. M., Aksehrud L. G.</i> Modulated structure of the compound (Tb <sub>0.70</sub> Zr <sub>0.30</sub> )(Al <sub>0.17</sub> Si <sub>0.83</sub> ) .....	100
<i>Ryabchenko K. V., Yanovska E. S., Kichkiruk O. Yu., Tertykh V. A.</i> Adsorption properties of the composite silica gel-polyaniline with respect to cations of transition metals .....	107
<i>Saberov V. S., Korotkikh M. I., Glinyanaya N. V., Kiselyov A. V., Pekhtereva T. M., Rayenko G. F., Popov A. F., Shvaika O. P.</i> Reductive dechlorination catalysis of <i>p</i> -dichlorobenzene by palladium carbene complexes .....	112
<i>Soboleva S. G., Andronati S. A., Karasyova T. L., Kostenko E. A.</i> Synthesis and actoprotective properties of 2-( <i>b</i> -morpholino)ethylmercapto-1,6-dihydropyrimidine derivatives .....	119
<i>Trohimenko A. Yu., Zaporozhets O. A.</i> Direct and indirect solid-phase spectrophotometric iodimetry for the determination of forms of iodine and oxidizing and reducing agents .....	125

## Biology

<i>Vodiasova E. A.</i> Values of index of otoliths from different size groups of anchovy <i>Engraulis encrasicolus</i> off the coast of the Crimea .....	133
<i>Mezhzherin S. V., Yanovych L. M., Zhalay Y. I., Pampura M. M., Vasileva L. A.</i> Reproductive isolation of two <i>Unio crassus</i> Philipsson, 1788 (Bivalvia, Unionidae) vicarious forms with low genetic differentiation level .....	138
<i>Petrenko N. S., Krishtal O. O.</i> Effect of serine 275 mutations from the “left flipper” of P2X3 receptor on the receptor activation and desensitization .....	144

## Biochemistry

<i>Kozeko L. Ye.</i> The influence of geldanamycin (GDA) on the synthesis of heat shock proteins 70 and 90 in <i>Arabidopsis thaliana</i> seedlings .....	152
<i>Rybchenko Zh. I., Palladina T. O.</i> Na <sup>+</sup> -H <sup>+</sup> -antiporters function in plant cell plasma and vacuolar membranes under salinity conditions and effect of biological active preparations ....	158

## Medicine

<i>Gunina L. M.</i> One of the mechanisms of influence of vegetable adaptogen <i>Shizandra chinensis</i> on the physical capacity .....	163
<i>Knyshev G. V., Zubkov S. V., Nastenko Ie. A., Lebedeva Ye. O., Matviichuk A. O., Shardukova Yu. V.</i> Modeling of the stress profile in the walls of tortuous coronary arteries in the human circulatory system .....	169

*Orel V. E., Shevchenko A. D., Dzyatkovskaya I. I., Nikolov N. A., Romanov A. V., Rihalsky A. Y., Burlaka A. P., Lukin S. N., Dzyatkovskaya N. N., Schepotin I. B.*  
Comparative analysis of magnetic properties and the antitumor effect of nanocomplexes from nanoparticles of iron oxides and doxorubicin during radiofrequency hyperthermia of Walker 256 carcinosarcoma ..... 177

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 11.02.2013. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 19,32. Обл.-вид. арк. 16.  
Тираж 240 прим. Зам. 3494. Ціна 28 грн.

---

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



УДК 519.6

К. Є. Бабенко, академік НАН України В. Л. Макаров, Р. С. Хапко,  
В. В. Хлобистов

## Про інтерполяцію функції двох змінних в обмеженій області за її значеннями на множині кривих, заданих параметрично

*Розглянуто задачу інтерполяції функції двох змінних в обмеженій області за відомими значеннями на множині кривих, які задані параметрично. За допомогою теорії операторного інтерполювання побудовано операторний поліном, який має відповідні інтерполяційні властивості. Наведено приклади чисельних експериментів.*

**1. Постановка задачі.** Питанню відновлення проміжних значень функції між відомими значеннями присвячено багато праць, основні інтерполяційні формули добре відомі та належним чином досліджені, особливо в одновимірному випадку. Але задача побудови ефективних алгоритмів відновлення значень невідомої функції в області за її значеннями на кривих у цій області належить до проблемних завдань. Основні труднощі при цьому викликані тим, що часто функція є відомою на певних лініях всередині області, а класичні інтерполянти, що застосовуються для наближення, задовольняють інтерполяційні умови лише на дискретному наборі вузлів.

Розв'язування задачі інтерполювання при заданні значень функції на лініях розглядалося в ряді робіт. Зокрема, в [1] запропоновано алгоритм, що використовує сингулярні інтеграли. В результаті отримано функцію, що має "кращі" порівняно з відновлюваною функцією диференціальні властивості. У роботі [2] для випадку прямих інтерполянт побудовано з використанням допоміжних функцій з компактними носіями, що задовольняють на заданих прямих інтерполяційні умови. У [3] подано розв'язок задачі без використання сингулярних інтегралів та допоміжних функцій. Цей розв'язок містить, як частинний випадок, формулу Даламбера.

Проблема побудови наближення функції двох змінних на основі відомих її значень на заданих лініях може бути вирішена також в рамках теорії  $R$ -функцій [4]. Цей спосіб було розвинено та використано при розв'язанні задачі за допомогою операторів інтерлінації [5]. Застосування цих методів у випадку довільних кривих, заданих параметрично, є проблематичним.

---

© К. Є. Бабенко, В. Л. Макаров, Р. С. Хапко, В. В. Хлобистов, 2013

У даній роботі пропонується принципово інший підхід, який ґрунтується на теорії поліноміального операторного інтерполювання, розвиненій в [6, 7]. Сформулюємо задачу інтерполювання в абстрактній постановці. Нехай задано оператор  $F: X \rightarrow Y$ , де  $X$  — передгільбертів простір і  $Y$  — лінійний простір. Нехай  $\gamma_k \in X$ ,  $k = 1, \dots, N$ , — задані елементи (вузли), на яких відомо значення  $f_k = F\gamma_k \in Y$ ,  $k = 1, \dots, N$ . Необхідно знайти наближення  $\tilde{F}$  для оператора  $F$ , для якого виконуються інтерполяційні умови  $\tilde{F}\gamma_k = F\gamma_k$ ,  $k = 1, \dots, N$ . Будемо шукати  $\tilde{F}$  у формі операторного полінома і поставлену задачу називатимемо *задачею поліноміального операторного інтерполювання*.

**2. Наближення на основі операторної інтерполяції.** Операторним поліномом степеня  $n$  називають оператор виду

$$P_n\gamma = \sum_{k=0}^n L_k\gamma^k,$$

де  $L_k\gamma^k = L_k(\gamma, \gamma, \dots, \gamma)$  і  $L_k(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_k)$  — неперервна симетрична  $k$ -лінійна операторна форма. Нехай  $\Gamma = \left\| \sum_{p=0}^n \{(\gamma_i, \gamma_j)^p\} \right\|_{i,j=1}^N$ ,  $0^0 = 1$  і  $\Gamma^+$  — псевдообернена матриця Мура-Пенроуза до  $\Gamma$ . В [7] встановлено вигляд інтерполяційних операторних поліномів.

**Теорема 1.** *Нехай виконується умова*

$$(I - \Gamma^+\Gamma)\vec{F} = \vec{0}, \quad (1)$$

де  $\vec{F} = (f_1, \dots, f_N)$  — заданий вектор. Тоді множина всіх інтерполяційних операторних поліномів для  $F$  з вузлами  $\gamma_k$ ,  $k = 1, \dots, N$ , описується формулою

$$F_n\gamma = P_n\gamma + \left\langle \vec{F} - \vec{P}_n, \Gamma^+ \left\| \sum_{p=0}^n (\gamma_i, \gamma_j)^p \right\|_{i=1}^N \right\rangle, \quad (2)$$

де  $P_n$  — довільний операторний поліном степеня  $n$  та  $\langle \vec{F}, \vec{\beta} \rangle = \sum_{k=1}^N f_k\beta_k$ ,  $\vec{\beta} \in \mathbb{R}^N$ .

Як бачимо з теореми 1, задача інтерполяції є розв'язною для будь-яких векторів  $\vec{F}$  у випадку невідродженості матриці  $\Gamma$ . Така ситуація названа в [7] *інваріантною розв'язністю*.

**Теорема 2.** *Нехай  $N \leq n + 1$  і вузли  $\gamma_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ , різні. Тоді операторна інтерполяційна задача в передгільбертовому просторі  $X$  інваріантно розв'язна.*

**Доведення.** Оскільки головний мінор другого порядку матриці  $(\Gamma_0 + \Gamma_1)$ , де  $\Gamma_k = \|\{(\gamma_i, \gamma_j)^k\}\|_{i,j=1}^N$ ,  $k = 0, 1$ , не дорівнює нулю, то  $\text{rg}(\Gamma_0 + \Gamma_1) \geq 2$ . Маємо

$$\text{rg}(\Gamma_0 + \Gamma_1) + n - 1 \geq 2 + n - 1 = n + 1 \geq N. \quad (3)$$

Відповідно до [6] нерівність (3) є достатньою умовою інваріантної розв'язності операторної інтерполяційної задачі. Теорема доведена.

Оскільки задача поліноміального операторного інтерполювання має безліч розв'язків, виберемо як  $\tilde{F}_n$  операторний поліном з множини (2) з  $P_n \equiv 0$ . Тоді  $\tilde{F}_n$  — поліном мінімальної норми на множині всіх інтерполянтів степеня  $n$  [7].

*Зауваження 1.* З теореми 2 та формули (1) безпосередньо випливає, що коли  $N \leq n + 1$ , то матриця  $\Gamma$  має обернену.



**Теорема 3.** *Нехай виконуються умови теореми 2. Тоді формула (2) ( $P_n \equiv 0$ ) перетворюється на формулу типу Лагранжа.*

**Доведення.** Формулу (2) перепишемо у вигляді

$$\tilde{F}_n \gamma = \left\langle \vec{F}, \Gamma^{-1} \left\| \sum_{p=0}^n (\gamma_i, \gamma)^p \right\|_{i=1}^N \right\rangle = \sum_{i=1}^N f_i \ell_i(\gamma), \quad (4)$$

де  $\ell_i$  — поліноми степеня  $n$  відносно скалярних добутків  $(\gamma_j, \gamma)^n$ . Оскільки операторна інтерполяційна задача інваріантно розв'язна (теорема 2), то

$$\tilde{F}_n \gamma_k = \sum_{i=1}^N f_i \ell_i(\gamma_k) = f_k, \quad k = 1, \dots, N, \quad (5)$$

для будь-яких  $f_i$ . Нехай вони лінійно незалежні. Тоді з (5) маємо

$$\sum_{i \neq k} f_i \ell_i(\gamma_k) + f_k [\ell_k(\gamma_k) - 1] = 0$$

і, як наслідок лінійної незалежності  $f_i$ , отримуємо

$$\ell_i(\gamma_k) = \delta_{ik},$$

де  $\delta_{ik}$  — символ Кронекера. Теорема доведена.

Очевидно, що функціонали  $\ell_i$  можна отримати, лише зробивши відповідні перетворення в (4).

**3. Частинні випадки.** Інтерес у цьому сенсі становить задача відшукування значень функції в обмеженій області на площині по її слідах на деяких замкнених кривих, розміщених всередині цієї області. Така проблема цікава як самостійне питання теорії наближень і є актуальною в прикладних застосуваннях. Зокрема, вона виникає при чисельному розв'язуванні граничних задач для еліптичних рівнянь зі змінними коефіцієнтами за допомогою граничних інтегральних рівнянь [8], при зведенні крайових задач до задач з нульовими граничними умовами [9], при аналізі ліній рівня полів різної фізичної природи тощо.

Нехай  $D \subset \mathbb{R}^2$  — обмежена область і нехай  $\gamma_0$  — границя області  $D$ . Позначимо через  $Q$  множину кривих, розміщених в області  $D$  і заданих параметрично (наприклад, рис. 1). Нехай  $\gamma_k \in Q$ ,  $k = 1, \dots, N$ ,  $N \in \mathbb{N}$  — фіксований набір кривих. Припустимо, що деяка дійснозначна достатньо гладка функція  $f$  визначена в області  $D$  і відомі її звуження (сліди) на кривих  $\gamma_k$ , тобто функції  $f_k = f|_{\gamma_k}$ ,  $k = 1, \dots, N$ . Нехай  $\gamma \in Q$  — деяка крива і необхідно побудувати наближення  $\tilde{f}|_{\gamma}$ , для якого виконуються інтерполяційні умови  $\tilde{f}|_{\gamma_k} = f_k$ ,  $k = 1, \dots, N$ .

Узагальнимо поставлену задачу в такому сенсі. Нехай  $Q \subset X$ , де  $X$  — множина всіх параметричних кривих, розміщених в  $\mathbb{R}^2$ . Будемо розуміти під сумою двох таких кривих криву, яка утворюється шляхом додавання відповідних координат точок кривих-доданків. Очевидно,  $X$  є лінійним простором і його можна зробити передгілбертовим, ввівши для кривих з параметричним поданням  $\gamma = \{x(t) = (x_1(t), x_2(t)), t \in [0, T]\}$  і  $\theta = \{y(t) = (y_1(t), y_2(t)), t \in [0, T]\}$  скалярний добуток, наприклад, за таким правилом

$$(\gamma, \theta) = \frac{1}{T} \int_0^T [x_1(t)y_1(t) + x_2(t)y_2(t)] dt. \quad (6)$$

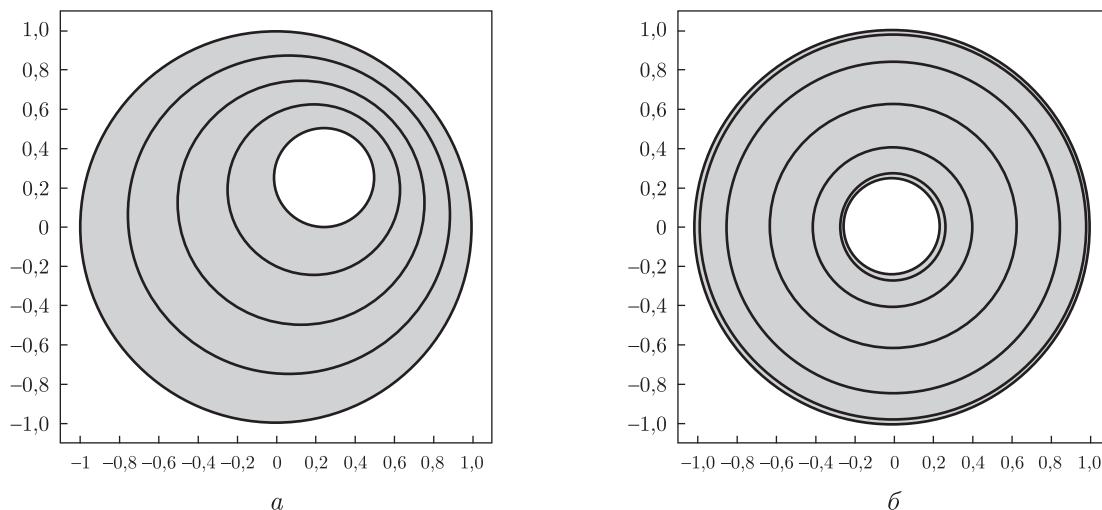


Рис. 1. Розміщення кривих-вузлів при  $R = 1$  і  $r = 0,25$ .  $a$  — криві-вузли при  $N = 5$  для множини  $Q_1$ ;  $b$  — криві-вузли при  $N = 5$  для множини  $Q_2$

Елементи  $\gamma_k \in Q$  будемо називати інтерполяційними вузлами. Позначимо  $Y$  — простір достатньо гладких функцій, визначених на кривих з  $X$ . Функція  $f: D \rightarrow \mathbb{R}$  визначає нелінійний оператор  $F: Q \subset X \rightarrow Y$ . Задача інтерполяції може бути переформульована в такий спосіб: знайти наближення  $\tilde{F}_n$  для оператора  $F$ , для якого  $\tilde{F}_n \gamma_k = F \gamma_k$ ,  $k = 1, \dots, N$ . Таким чином, проблема побудови інтерполяційного наближення функції  $f$  може бути вирішена за допомогою операторної інтерполяції, тобто наближення будується у вигляді (2) зі скалярним добутком (6).

Будемо розглядати випадок параметрично заданих замкнених кривих, тобто в (6)  $T = 2\pi$ .

Приклад 1. Нехай двозв'язна область  $D_1$  обмежена колом радіуса  $R$  з центром у початку координат і колом радіуса  $r < R$  з центром у точці  $(r, r)$ . Однопараметричне сімейство кривих  $Q_1$  утворюють кола

$$\gamma^{(1)}(\alpha) = \{x(t, \alpha) = (\alpha r + \varphi(\alpha) \cos t, \alpha r + \varphi(\alpha) \sin t), t \in [0, 2\pi]\},$$

де  $\varphi(\alpha) = \alpha r + (1 - \alpha)R$ ,  $\alpha \in [0, 1]$ . Розглянемо також двозв'язну область  $D_2$ , утворену двома концентричними колами з радіусами  $R$  і  $r$ ,  $R > r$ , і центрами у початку координат. Відповідне однопараметричне сімейство кривих  $Q_2$  утворюють концентричні кола

$$\gamma^{(2)}(\alpha) = \{x(t, \alpha) = \varphi(\alpha)(\cos t, \sin t), t \in [0, 2\pi]\}.$$

Виберемо в кожній з множин інтерполяційні криві-вузли (див. рис. 1)

$$\gamma_{k,1} = \gamma^{(1)}\left(\frac{k-1}{N-1}\right) \quad \text{і} \quad \gamma_{k,2} = \gamma^{(2)}\left(\frac{3}{8} \cos \frac{\pi(2k-1)}{2N} + \frac{5}{8}\right), \quad k = 1, \dots, N.$$

Нехай необхідно інтерполювати функції  $u_1(x) = \sin(x_1^2 + x_2)$  та  $u_2(x) = \exp(x_1 + x_2^2)$ ,  $x \in D$ . Як інтерполює на кривій  $\gamma$  з відповідної множини виберемо згідно з (2) функцію  $\tilde{u} = \tilde{F}_n \gamma$ . У табл. 1 наведено значення похибок

$$e_2 = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_r} \sum_{j=0}^{N_i-1} (u(x(t_j, c_i)) - \tilde{u}(x(t_j, c_i)))^2}$$

$$e_\infty = \max_{i=1, \dots, N_r, j=0, \dots, N_t-1} |u(x(t_j, c_i)) - \tilde{u}(x(t_j, c_i))|$$

для різної кількості вузлів інтерполяції  $N$ .

Обчислення здійснено в середовищі Matlab при  $t_j = 2\pi j/N_t$ ,  $c_i = (i-1)/(N_r-1)$ ,  $i = 1, \dots, N_r$ , з  $R = 1$  і  $r = 0,25$  та значеннями параметрів  $N_r = N_t = 64$ ,  $N = n + 1$ . Відзначимо, що похибки наближення за допомогою поліноміального операторного інтерполювання при порівняно невеликій кількості вузлів є доволі малими.

Наведемо вигляд інтерполянта для часткового випадку  $N = 2$  для множини кривих  $Q_2$

$$\tilde{F}_1 \gamma^{(2)} = f_1 \frac{\varphi(\alpha) - r}{R - r} + f_2 \frac{R - \varphi(\alpha)}{R - r}.$$

*Зауваження 2.* При  $N = n + 1$  у випадку однопараметричного сімейства кривих, залежних від параметра  $\alpha$ , де  $\alpha$  входить лінійно в рівняння кривих, функції  $\ell_i(\alpha)$  в (4) можна побудувати окремо як звичайні фундаментальні поліноми Лагранжа  $n$ -го степеня.

*Приклад 2.* Нехай область  $D$  обмежена кривою  $\gamma_0 = \{x_0(t) = (0,2 \cos t, 0,4 \sin t + 0,3 \sin^2 t), t \in [0, 2\pi]\}$ . Виберемо однопараметричне сімейство кривих в області  $D$  у вигляді

$$\gamma(\alpha) = \{x(t, \alpha) = \alpha x_0(t), t \in [0, 2\pi]\}, \quad \alpha \in (0, 1],$$

і визначимо інтерполяційні криві-вузли

$$\gamma_k = \gamma \left( 0,5 \left( \cos \frac{\pi(2k-1)}{2N} + 1 \right) \right), \quad k = 1, \dots, N.$$

Розглядається наближення функцій  $u_1$  і  $u_2$ , аналогічних наведеним у попередньому прикладі. В табл. 2 наведено результати чисельних експериментів при різній кількості вузлів  $N$ .

Зауважимо, що отримані результати можуть бути узагальнені на випадок задач інтерполяції за відомими слідами на параметрично заданих поверхнях в  $\mathbb{R}^3$  або гіперповерхнях в  $\mathbb{R}^d$ ,  $d > 3$ .

Таблиця 1. Похибки при різних значеннях  $N$  для прикладу 1

$N$	Інтерполяція на множині $Q_1$				Інтерполяція на множині $Q_2$			
	Функція $u_1$		Функція $u_2$		Функція $u_1$		Функція $u_2$	
	$e_2$	$e_\infty$	$e_2$	$e_\infty$	$e_2$	$e_\infty$	$e_2$	$e_\infty$
3	0,497673	0,036489	1,582603	0,115820	0,782693	0,091018	2,365314	0,275488
5	0,011288	0,001084	0,040102	0,004513	0,033600	0,005426	0,167213	0,025642
7	0,000310	0,000047	0,000985	0,000150	0,002963	0,000555	0,009050	0,001656
9	0,000004	0,000001	0,000022	0,000004	0,000046	0,000010	0,000391	0,000082
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000004	0,000001	0,000015	0,000003

Таблиця 2. Похибки при різних значеннях  $N$  для прикладу 2

$N$	Функція $u_1$		Функція $u_2$	
	$e_2$	$e_\infty$	$e_2$	$e_\infty$
3	0,026327	0,001695	0,154409	0,014053
5	0,000035	0,000003	0,050000	0,008143
7	0,0	0,0	0,000024	0,000002
9	0,0	0,0	0,000001	0,0

1. *Стейн Н.* Сингулярные интегралы и дифференциальные свойства функций. – Москва: Мир, 1973. – 342 с.
2. *Миранда К.* Уравнения с частными производными эллиптического типа. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1957. – 255 с.
3. *Литвин О. М., Рвачов В. Л.* Класична формула Тейлора і її узагальнення та застосування. – Київ: Наук. думка, 1973. – 122 с.
4. *Рвачев В. Л.* Теория R-функций и некоторые ее приложения. – Киев: Наук. думка, 1979. – 193 с.
5. *Литвин О. М.* Інтерлінація функцій та деякі її застосування. – Харків: Основа, 2002. – 544 с.
6. *Макаров В. Л., Хлобыстов В. В.* Основы теории полиномиального операторного интерполирования. – Киев: Институт математики НАН Украины, 1998. – 278 с.
7. *Макаров В. Л., Хлобыстов В. В., Янович Л. А.* Интерполирование операторов. – Киев: Наук. думка, 2000. – 407 с.
8. *Бабенко К., Хапко Р.* Про чисельне розв'язування однієї прямої задачі ЕІТ методом граничних інтегральних рівнянь // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Прикл. математика та інформатика. – 2012. – Вип. 18. – С. 22–30.
9. *Ладыженская О. А.* Краевые задачи математической физики. – Москва: Наука, 1973. – 408 с.

*Українська інженерно-педагогічна академія, Харків  
 Інститут математики НАН України, Київ  
 Львівський національний університет  
 ім. Івана Франка*

*Надійшло до редакції 19.07.2012*

**К. Е. Бабенко, академик НАН Украины В. Л. Макаров, Р. С. Хапко,  
 В. В. Хлобыстов**

**Об интерполяции функции двух переменных в ограниченной области по ее значениям на множестве кривых, заданных параметрически**

*Рассмотрена задача интерполяции функции двух переменных в ограниченной области по известным значениям на множестве кривых, которые заданы параметрически. С помощью теории операторного интерполирования построен операторный полином, владеющий соответствующими интерполяционными свойствами. Приведены примеры численных экспериментов.*

**C. Y. Babenko, Academician of the NAS of Ukraine V. L. Makarov, R. S. Chapko,  
 V. V. Khlobystov**

**On the interpolation of a function of two variables in a bounded domain from its values on a set of parametric curves**

*We consider the interpolation problem for a function of two variables in a bounded domain from the given values on a set of curves with parametric representation. On the basis of the theory of operator interpolation, the operator polynomial, which has corresponding interpolation properties, is constructed. The examples of numerical experiments are presented.*

В. В. Билет, А. А. Довгошей

## Инфинитезимальная ограниченность метрических пространств и сильная односторонняя пористость

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

*Введен класс вполне сильно пористых множеств, являющийся собственным подклассом локально сильно пористых подмножеств  $\mathbb{R}$ . Найдены характеристические свойства вполне сильно пористых множеств, что позволило дать необходимые и достаточные условия равномерной ограниченности всех пространств, предкасающихся к заданному метрическому пространству в фиксированной точке и имеющих правильную нормировку.*

Понятия предкасательного и касательного пространств для общего метрического пространства были введены в [1] (см. также [2]) с целью определения обобщенного дифференцирования на метрических пространствах без линейной структуры. Ряд результатов, описывающих взаимосвязь свойств предкасательных и касательных пространств со свойствами исходного метрического пространства получены в работах [3–6]. В частности, в [3] было доказано, что ограниченные сепарабельные касательные пространства к метрическому пространству  $(X, d)$  в точке  $p \in X$  существуют тогда и только тогда, когда множество расстояний

$$S_p(X) := \{d(x, p) : x \in X\} \quad (1)$$

является сильно пористым в 0. Отметим также, что условие звездности пространств, предкасательных к подмножествам на плоскости, естественным образом связано с некоторым 0–1 законом для пористости (подробно см. в [7]). В 2010 г. профессор О. Мартио предположил, что при “правильном” масштабировании совокупная ограниченность всех пространств, предкасательных к метрическому пространству  $(X, d)$  в точке  $p \in X$ , должна быть эквивалентна какому-то виду сильной пористости множества  $S_p(X)$  в нуле. Это предположение и послужило начальной точкой настоящей работы. Теорема 4, приведенная ниже, подтверждает справедливость предположения О. Мартио.

Напомним необходимые определения.

Пусть  $(X, d)$  — метрическое пространство и пусть  $p$  — точка из  $X$ . Зафиксируем некоторую последовательность  $\tilde{r}$  положительных вещественных чисел  $r_n$ , стремящихся к нулю. Назовем  $\tilde{r}$  *нормирующей* последовательностью. Будем обозначать через  $\tilde{X}$  множество всех последовательностей точек из  $X$ .

**Определение 1.** Две последовательности  $\tilde{x}, \tilde{y} \in \tilde{X}$ ,  $\tilde{x} = \{x_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  и  $\tilde{y} = \{y_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ , взаимно стабильны относительно нормирующей последовательности  $\tilde{r} = \{r_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ , если существует конечный предел

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{d(x_n, y_n)}{r_n} := \tilde{d}_{\tilde{r}}(\tilde{x}, \tilde{y}). \quad (2)$$

Семейство  $\tilde{F} \subseteq \tilde{X}$  самостабилиное, если любые две последовательности  $\tilde{x}, \tilde{y} \in \tilde{F}$  взаимно стабильны,  $\tilde{F} \subseteq \tilde{X}$  — максимальное самостабилиное, если  $\tilde{F}$  самостабилиное и для произвольной  $\tilde{z} \in \tilde{X} \setminus \tilde{F}$  существует  $\tilde{x} \in \tilde{F}$  такая, что  $\tilde{x}$  и  $\tilde{z}$  не взаимно стабильны.

В силу леммы Цорна, для каждой нормирующей последовательности  $\tilde{r} = \{r_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  существует максимальное самостабилиное семейство  $\tilde{X}_{p, \tilde{r}}$  такое, что постоянная последовательность  $\tilde{p} = \{p, p, \dots\} \in \tilde{X}_{p, \tilde{r}}$ .

Рассмотрим функцию  $\tilde{d}_{\tilde{r}}: \tilde{X}_{p, \tilde{r}} \times \tilde{X}_{p, \tilde{r}} \rightarrow \mathbb{R}$ . Очевидно,  $\tilde{d}_{\tilde{r}}$  симметрична и неотрицательна. Кроме того, из неравенства треугольника для  $d$  имеем  $\tilde{d}_{\tilde{r}}(\tilde{x}, \tilde{y}) \leq \tilde{d}_{\tilde{r}}(\tilde{x}, \tilde{z}) + \tilde{d}_{\tilde{r}}(\tilde{z}, \tilde{y})$  для всех  $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$  из  $\tilde{X}_{p, \tilde{r}}$ . Следовательно,  $(\tilde{X}_{p, \tilde{r}}, \tilde{d}_{\tilde{r}})$  — псевдометрическое пространство.

Определим отношение эквивалентности  $\sim$  на  $\tilde{X}_{p, \tilde{r}}$  как  $\tilde{x} \sim \tilde{y}$  тогда и только тогда, когда  $\tilde{d}_{\tilde{r}}(\tilde{x}, \tilde{y}) = 0$ . Обозначим через  $\Omega_{p, \tilde{r}}^X$  множество всех классов эквивалентности на  $\tilde{X}_{p, \tilde{r}}$ , порожденных отношением  $\sim$ . Для  $\alpha, \beta \in \Omega_{p, \tilde{r}}^X$  положим  $\rho(\alpha, \beta) = \tilde{d}_{\tilde{r}}(\tilde{x}, \tilde{y})$ , где  $\tilde{x} \in \alpha$  и  $\tilde{y} \in \beta$ , тогда  $\rho$  — метрика на  $\Omega_{p, \tilde{r}}^X$ . Переход от псевдометрического пространства  $(\tilde{X}_{p, \tilde{r}}, \tilde{d}_{\tilde{r}})$  к метрическому пространству  $(\Omega_{p, \tilde{r}}^X, \rho)$  будем называть *метрической идентификацией*  $(\tilde{X}_{p, \tilde{r}}, \tilde{d}_{\tilde{r}})$ .

**Определение 2.** Пространство  $(\Omega_{p, \tilde{r}}^X, \rho)$  называется предкасательным к  $X$  в точке  $p$  относительно нормирующей последовательности  $\tilde{r}$ .

Пусть  $E \subseteq \mathbb{R}^+ = [0, \infty)$ . Напомним определение правосторонней пористости множества  $E$  в точке 0 (см., например, [8, с. 184]).

**Определение 3.** Правосторонней пористостью множества  $E$  в точке 0 называется величина

$$p^+(E, 0) := \limsup_{h \rightarrow 0^+} \frac{\lambda(E, 0, h)}{h},$$

где  $\lambda(E, 0, h)$  — длина наибольшего открытого подинтервала  $(0, h)$ , не содержащего точек из  $E$ . Множество  $E$  называется сильно пористым справа в точке 0, если  $p^+(E, 0) = 1$ .

Сравнение различных видов пористости и краткий обзор результатов можно, например, найти в [9].

Пусть  $\tilde{\tau} = \{\tau_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  — последовательность вещественных чисел. Будем говорить, что  $\tilde{\tau}$  — почти убывающая последовательность, если  $\tau_{n+1} \leq \tau_n$  для всякого достаточно большого  $n$ . Обозначим через  $\tilde{E}_0^d$  множество почти убывающих последовательностей  $\tilde{\tau}$  таких, что  $\lim_{n \rightarrow \infty} \tau_n = 0$  и  $\tau_n \in E \setminus \{0\}$  для всякого  $n \in \mathbb{N}$ . Через  $\text{Ext } E$  и  $\text{ас } E$  будем обозначать соответственно внешность и совокупность всех предельных точек множества  $E \subseteq \mathbb{R}^+$  относительно стандартной топологии на  $\mathbb{R}^+$ .

Пусть  $\tilde{I}_E^d$  — множество последовательностей  $\{(a_n, b_n)\}_{n \in \mathbb{N}}$  открытых интервалов  $(a_n, b_n) \subseteq \mathbb{R}^+$ , обладающих следующими свойствами:

всякое  $a_n$  является строго положительным;

последовательность  $\{a_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  является почти убывающей;

всякий интервал  $(a_n, b_n)$  является связной компонентой  $\text{Ext } E$ , т. е.  $(a_n, b_n) \cap E = \emptyset$ , но для всякого  $(a, b) \supseteq (a_n, b_n)$  справедлива следующая импликация

$$((a, b) \neq (a_n, b_n)) \Rightarrow ((a, b) \cap E \neq \emptyset);$$

выполняются предельные соотношения  $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0$  и  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{b_n - a_n}{b_n} = 1$ .

На множестве последовательностей строго положительных чисел определим отношение эквивалентности  $\asymp$ . Пусть  $\tilde{a} = \{a_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  и  $\tilde{\gamma} = \{\gamma_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ , тогда  $\tilde{a} \asymp \tilde{\gamma}$ , если существует константа  $c \geq 1$  такая, что

$$\frac{1}{c}a_n \leq \gamma_n \leq ca_n \quad (3)$$

для достаточно больших  $n \in \mathbb{N}$ .

**Определение 4.** Пусть  $E \subseteq \mathbb{R}^+$  и  $\tilde{\gamma} \in \tilde{E}_0^d$ . Множество  $E$  назовем  $\tilde{\gamma}$ -сильно пористым, если существует последовательность  $\{(a_n, b_n)\}_{n \in \mathbb{N}} \in \tilde{I}_E^d$  такая, что  $\tilde{\gamma} \asymp \tilde{a}$ , где  $\tilde{a} = \{a_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ . Множество  $E$  назовем вполне сильно пористым (в точке 0), если  $E$  является  $\tilde{\gamma}$ -сильно пористым для всякого  $\tilde{\gamma} \in \tilde{E}_0^d$ .

Совокупность всех вполне сильно пористых (в нуле) подмножеств  $\mathbb{R}^+$  будем в дальнейшем обозначать через ВСП.

**Вполне сильно пористые множества.**

**Определение 5.** Множество  $E \subseteq \mathbb{R}^+$  назовем равномерно сильно пористым (в точке 0), если существуют константа  $c \geq 1$  такая, что для всякой последовательности  $\tilde{\gamma} \in \tilde{E}_0^d$  существует  $\{(a_n, b_n)\}_{n \in \mathbb{N}} \in \tilde{I}_E^d$  и  $n(\tilde{\gamma}) \in \mathbb{N}$  такие, что двойное неравенство (3) выполняется при всех  $n \geq n(\tilde{\gamma})$ .

Если  $E$  является равномерно сильно пористым, то  $E$  — ВСП-множество. Как будет видно из теоремы 1, приведенной ниже, обратное утверждение также верно.

Определим отношение предпорядка  $\preceq$  на множестве  $\tilde{I}_E^d$ .

**Определение 6.** Пусть  $\tilde{A} := \{(a_n, b_n)\}_{n \in \mathbb{N}} \in \tilde{I}_E^d$  и  $\tilde{L} := \{(l_n, m_n)\}_{n \in \mathbb{N}} \in \tilde{I}_E^d$ . Тогда  $\tilde{A} \preceq \tilde{L}$ , если существуют натуральное число  $N_1 = N_1(\tilde{A}, \tilde{L})$  и функция  $f: \mathbb{N}_{N_1} \rightarrow \mathbb{N}$ , где  $\mathbb{N}_{N_1} := \{N_1, N_1 + 1, \dots\}$  такие, что  $a_n = l_{f(n)}$  для всякого  $n \in \mathbb{N}_{N_1}$ . Элемент  $\tilde{L} \in \tilde{I}_E^d$  является универсальным, если  $\tilde{A} \preceq \tilde{L}$  для всякого  $\tilde{A} \in \tilde{I}_E^d$ .

*Замечание 1.* Универсальность элемента  $\tilde{L} \in \tilde{I}_E^d$  может быть выражена иначе. Обозначим через  $\text{Com}$  множество связанных компонент  $\text{Ext } E$ . Элемент  $\tilde{L} \in \tilde{I}_E^d$  является универсальным тогда и только тогда, когда для всякого  $\tilde{A} \in \tilde{I}_E^d$  существуют  $N_1 \in \mathbb{N}$  и  $f: \mathbb{N}_{N_1} \rightarrow \mathbb{N}$  такие, что диаграмма

$$\begin{array}{ccc} \mathbb{N}_{N_1} & \xrightarrow{\text{in}} & \mathbb{N} \xrightarrow{\tilde{A}} \text{Com} \\ & \searrow f & \nearrow \tilde{L} \\ & & \mathbb{N} \end{array}$$

коммутативна. Здесь  $\text{in}$  — естественное включение  $\mathbb{N}_{N_1}$  в  $\mathbb{N}$ ,  $\text{in}(k) = k$ .

Используя известные рассуждения из теории упорядоченных множеств, получаем, что  $\preceq$  порождает отношение эквивалентности  $\equiv$  на  $\tilde{I}_E^d$ , если положить

$$(\tilde{A} \equiv \tilde{T}) \Leftrightarrow (\tilde{A} \preceq \tilde{T} \text{ и } \tilde{T} \preceq \tilde{A}).$$

Переходя к фактормножеству, индуцированному отношением  $\equiv$ , получаем частично упорядоченное (ч. у.) множество. Множество  $(\tilde{I}_E^d, \preceq)$  имеет универсальный элемент тогда и только тогда, когда полученное ч. у. множество имеет наибольший элемент.

Пусть  $\tilde{L} = \{(l_n, m_n)\}_{n \in \mathbb{N}} \in \tilde{I}_E^d$  — универсальный элемент. Определим величину

$$M(\tilde{L}) := \limsup_{n \rightarrow \infty} \frac{l_n}{m_{n+1}}. \quad (4)$$

**Теорема 1.** Пусть  $E \subseteq \mathbb{R}^+$  — сильно пористое справа в нуле множество и пусть  $0 \in \text{ас } E$ . Следующие утверждения эквивалентны.

- (i)  $E$  является ВСП-множеством.
- (ii) Множество  $(\tilde{I}_E^d, \preceq)$  содержит универсальный элемент  $\tilde{L}$  такой, что  $M(\tilde{L}) < \infty$ .
- (iii)  $E$  является равномерно сильно пористым множеством.

Следующая теорема описывает структуру множеств  $E \subseteq \mathbb{R}^+$ , для которых существует универсальный элемент  $\tilde{L} \in \tilde{I}_E^d$ .

**Теорема 2.** Пусть  $E \subseteq \mathbb{R}^+$  — сильно пористое справа в нуле множество и пусть  $0 \in \text{ас } E$ . Множество  $(\tilde{I}_E^d, \preceq)$  содержит универсальный элемент тогда и только тогда, когда существует константа  $c > 1$  такая, что для всякого  $K > 1$  существует  $t > 0$ , для которого из неравенств  $t > a$  и  $b/a > c$  следует неравенство  $b/a > K$  для всякого  $(a, b) \in \text{Com}$ .

Пусть  $A$  и  $B$  — некоторые подмножества  $\mathbb{R}^+$ . Будем писать  $A \sqsubseteq B$ , если существует  $t = t(A, B) > 0$  такое, что  $A \cap (0, t) \subseteq B \cap (0, t)$ . Следующая теорема дает конструктивное описание ВСП-множеств.

**Теорема 3.** Пусть  $E \subseteq \mathbb{R}^+$ . Тогда  $E$  является ВСП-множеством тогда и только тогда, когда существуют  $q > 1$  и строго убывающая последовательность  $\{x_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ ,  $x_n > 0$ ,  $n \in \mathbb{N}$ , такие, что  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{x_{n+1}}{x_n} = 0$  и  $E \sqsubseteq W(q)$ , где  $W(q) := \bigcup_{n \in \mathbb{N}} (q^{-1}x_n, qx_n)$ .

**Равномерная ограниченность предкасательных пространств.** Пусть  $\mathfrak{F} = \{(X_i, d_i, p_i) : i \in I\}$  — семейство метрических пространств с отмеченными точками  $p_i$ . Положим

$$R^*(\mathfrak{F}) := \sup_{i \in I} \sup_{x \in X_i} d_i(x, p_i), \quad R_*(\mathfrak{F}) := \inf_{i \in I} \inf_{x \in X_i \setminus \{p_i\}} d_i(x, p_i),$$

где  $\inf_{x \in X_i \setminus \{p_i\}} d_i(x, p_i) = \infty$ , если  $X_i \setminus \{p_i\} = \emptyset$ .

Будем говорить, что семейство  $\mathfrak{F}$  является *равномерно ограниченным*, если  $R^*(\mathfrak{F}) < \infty$ . Очевидно, что при  $R_*(\mathfrak{F}) > 0$  точка  $p_i$  есть изолированная точка пространства  $(X_i, d_i)$  и

$$\{x \in X_i : d_i(x, p_i) < r\} = \{p_i\} \tag{5}$$

для любого  $i \in I$  при  $r \leq R_*(\mathfrak{F})$ , причем при  $r > R_*(\mathfrak{F})$  равенство (5) не верно для некоторого  $i \in I$ .

По аналогии с равномерной ограниченностью введем следующее:

**Определение 7.** Будем говорить, что семейство  $\mathfrak{F}$  метрических пространств  $X_i$  с отмеченными точками  $p_i$  равномерно дискретно в отмеченных точках, если  $R_*(\mathfrak{F}) > 0$ .

Выделим теперь последовательности, дающие “правильное” масштабирование, из множества всех нормирующих последовательностей.

**Определение 8.** Пусть  $(X, d, p)$  — метрическое пространство с отмеченной точкой  $p \in X \cap \text{ас } X$ . Нормирующая последовательность  $\tilde{r} = \{r_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  называется правильной, если существует  $\tilde{x} = \{x_n\}_{n \in \mathbb{N}} \in \tilde{X}$  такая, что последовательность  $\{d(x_n, p)\}_{n \in \mathbb{N}}$  почти убывающая и

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{d(x_n, p)}{r_n} = 1.$$

Пусть  $\Omega_{\tilde{r}}^X(\mathbf{n})$  — множество предкасательных пространств  $\Omega_{p, \tilde{r}}^X$  с правильными нормирующими последовательностями  $\tilde{r}$ . Отметим, что каждое предкасательное пространство



$\Omega_{p,\tilde{r}}^X$  имеет естественную отмеченную точку, а именно ту, в которую переходит постоянная последовательность  $(p, p, \dots, p, \dots) \in \tilde{X}_{p,\tilde{r}}$  при отображении метрической идентификации. Следующая теорема дает, в частности, критерий совокупной ограниченности всех пространств, принадлежащих  $\Omega_p^X(\mathbf{n})$ .

**Теорема 4.** Пусть  $(X, d)$  — метрическое пространство с отмеченной точкой  $p \in X \cap \text{ас}X$ . Следующие три утверждения эквивалентны.

- (i) Семейство  $\Omega_p^X(\mathbf{n})$  является равномерно ограниченным.
- (ii) Множество  $E := S_p(X)$  является **ВСП**-множеством.
- (iii) Семейство  $\Omega_p^X(\mathbf{n})$  равномерно дискретно в отмеченных точках.

Кроме того, если  $\Omega_p^X(\mathbf{n})$  является равномерно ограниченным, то  $R^*(\Omega_p^X(\mathbf{n})) = M(\tilde{L})$  и  $R_*(\Omega_p^X(\mathbf{n})) = 1/M(\tilde{L})$ , где величина  $M(\tilde{L})$  определена равенством (4).

Заметим, что если вместо  $\Omega_p^X(\mathbf{n})$  рассмотреть семейство всех пространств, предкасающихся к  $X$  в точке  $p$ , то равномерная ограниченность такого семейства равносильна изолированности точки  $p$  в  $X$ .

1. *Dovgoshey O., Martio O.* Tangent spaces to metric spaces // Reports in Math. — Helsinki Univ., 2008. — Vol. 480. — 20 p.
2. *Dovgoshey O., Martio O.* Tangent spaces to general metric spaces // Rev. Roum. Math. Pures Appl. — 2011. — **56**, No 2. — P. 137–155.
3. *Abdullayev F., Dovgoshey O., Küçükaslan M.* Compactness and boundedness of tangent spaces to metric spaces // Beitr. Algebra Geom. — 2010. — **51**, No 2. — P. 547–576.
4. *Abdullayev F., Dovgoshey O., Küçükaslan M.* Metric spaces with unique pretangent spaces. Conditions of the uniqueness // Ann. Acad. Sci. Fenn. Math. — 2011. — **36**, No 2. — P. 353–392.
5. *Bilet V., Dovgoshey O.* Metric betweenness, Ptolemaic spaces and isometric embeddings of pretangent spaces in  $\mathbb{R}$  // J. Math. Sci., New York. — 2012. — **182**, No 1. — P. 22–36.
6. *Dordovskiy D.* Metric tangent spaces to Euclidean spaces // Ibid. — 2012. — **179**, No 2. — P. 229–244.
7. *Abdullayev F., Dovgoshey O., Küçükaslan M.* Tangent metric spaces to starlike sets on the plane // J. Nonlinear Convex Anal. (принято в печать).
8. *Thomson B. S.* Real Functions, Lecture Notes in Mathematics. — Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer, 1985. — 229 p.
9. *Zajiček L.* Porosity and  $\sigma$ -porosity // Real Anal. Exch. — 1988. — **13**. — P. 314–350.

Институт прикладной математики  
и механики НАН Украины, Донецк

Поступило в редакцию 03.07.2012

**В. В. Білет, О. А. Довгоший**

## **Інфінітезимальна обмеженість метричних просторів та сильна однобічна пористість**

*Введено клас сповна сильно пористих множин, що є власним підкласом локально сильно пористих підмножин  $\mathbb{R}$ . Знайдено характеристичні властивості сповна сильно пористих множин, що дозволило надати необхідні та достатні умови рівномірної обмеженості усіх просторів, переддотичних до заданого метричного простору у фіксованій точці і які мають правильне нормування.*

V. V. Bilet, O. A. Dovgoshey

### **Infinitesimal boundedness of metric spaces and strong one-side porosity**

*We define the class of completely strongly porous sets which is a proper subclass of local strongly porous subsets of  $\mathbb{R}$ . Some characteristic properties of completely strongly porous sets are found. These properties allow us to give the necessary and sufficient conditions of uniform boundedness of the property normalized pretangent spaces to a given metric space at a marked point.*

С. В. Кучук-Яценко

## Відсутність арбітражу в динамічних економічних системах із заданими доходами

(Представлено академіком НАН України М. О. Перестюком)

*В моделі економіки обміну знайдено необхідні та достатні умови строгої додатності розв'язків рівнянь економічної рівноваги. Встановлено нерівності знизу для всіх рівноважних цінових векторів. Сформульовано теорему про існування економічної динаміки. Наведено необхідні та достатні умови відсутності арбітражних можливостей для економічних агентів.*

На практиці важливою задачею є відшукування умов відсутності часового та просторового арбітражу у вигляді сукупності обмежень на такі макроекономічні параметри, як ціна грошей і ціни товарів. Існуючі моделі встановлюють умови неарбітражності в термінах мартигальних мір (див. [1–5]). Проте на практиці математичні моделі, що описують еволюцію цін активів, невідомі. Тому побудова моделей загального вигляду і відшукування умов, за яких арбітражні можливості відсутні, є актуальною проблемою.

У даній роботі описується побудова неарбітражної економічної динаміки для випадку, коли стратегія поведінки споживача не залежить від цінового вектора. Така модель є надто важливою тому, що задача відшукування рівноважного цінового вектора у кожному періоді функціонування економічної системи зводиться до розв'язання системи лінійних рівнянь (див. [6, 7]).

**Попередні результати.** Досліджуємо економічну модель обміну з пропорційним споживанням і заданими доходами. У кожному період функціонування економіки споживача описуємо деяким вектором попиту, що заданий на деякому ймовірнісному просторі. З іншого боку, кожен споживач має деякий набір товарів, який він бажає обміняти на інший набір, що визначається його вектором попиту. Крім того, кожен споживач має заданий додатний дохід.

Розглядатимемо систему рівнянь

$$\sum_{i=1}^l C_{ki} \frac{\langle b_i, p \rangle + D_i}{\langle C_i, p \rangle} = \psi_k, \quad k = \overline{1, n}, \quad (1)$$

розв'язки якої описують стан рівноваги в таких економічних системах, де  $C = |C_{ki}|_{k=1, i=1}^{n, l}$ ,  $B = |b_{ki}|_{k=1, i=1}^{n, l}$  є невід'ємними матрицями,  $C_i = \{C_{ki}\}_{k=1}^n$  і  $b_i = \{b_{ki}\}_{k=1}^n$ ,  $i = \overline{1, l}$ , — невід'ємні вектори, побудовані за цими матрицями відповідно,  $\psi = \{\psi_k\}_{k=1}^n$  — строго додатний вектор,  $D_i > 0$ ,  $i = \overline{1, l}$ . Припускати також, що мають місце нерівності

$$\sum_{k=1}^n C_{ki} > 0, \quad \sum_{k=1}^n b_{ki} > 0, \quad i = \overline{1, l}, \quad \sum_{i=1}^l C_{ki} > 0, \quad k = \overline{1, n}. \quad (2)$$

Нижче наведено формулювання теореми 5.2.8 з [6, 7], яка встановлює необхідні та достатні умови існування строго додатного розв'язку системи рівнянь (1).

**Теорема 1.** *Нехай  $\psi = \{\psi_k\}_{k=1}^n$  — строго додатний вектор, а  $i$ -й споживач має невід'ємний вектор запасу товарів  $b_i = \{b_{ki}\}_{k=1}^n$  та кошти  $D_i > 0$ ,  $i = \overline{1, l}$ . Необхідними та достатніми умовами існування строго додатного розв'язку системи рівнянь (1) стосовно вектора  $p \in R_+^n$  є умови:*

1) вектор  $\psi = \{\psi_k\}_{k=1}^n$  належить внутрішності невід'ємного конуса, утвореного векторами  $C_i = \{C_{ki}\}_{k=1}^n$ ,  $i = \overline{1, l}$ , тобто

$$\psi = \sum_{i=1}^l y_i C_i, \quad y_i > 0, \quad i = \overline{1, l}; \quad (3)$$

2) вектор  $D = \{D_i\}_{i=1}^l$  належить внутрішності невід'ємного конуса, утвореного векторами  $d_k = \{-b_{ki} + y_i C_{ki}\}_{i=1}^l$ ,  $k = \overline{1, n}$ .

Надалі вважатимемо, що достатні умови теореми 1 виконуються. Оцінку знизу для компонент цінового вектора отримаємо, застосувавши теореми 6.1.1, 6.1.2 з [6, 7].

Перед тим як сформулювати основний результат цієї частини, наведемо коротке доведення необхідності умов теореми 1. Нехай існує строго додатний вектор  $p_0$ , який є розв'язком системи рівнянь (1). Введемо позначення

$$y_i = \frac{\langle b_i, p \rangle + D_i}{\langle C_i, p \rangle}, \quad i = \overline{1, l}. \quad (4)$$

Внаслідок виконання нерівностей (2) і строгої додатності компонент вектора  $D$  маємо  $y_i > 0$ ,  $i = \overline{1, l}$ , та справедлива рівність (3). З рівностей (4) отримуємо систему рівностей

$$\langle -b_i + y_i C_i, p_0 \rangle = D_i, \quad i = \overline{1, l}, \quad (5)$$

з якої і випливає умова 2) теореми 1 через строго додатність вектора  $p_0$ .

Припускаємо, що виконуються умови (2).

**Теорема 2.** *Нехай  $\psi = \{\psi_k\}_{k=1}^n$  — строго додатний вектор, а  $i$ -й споживач має невід'ємний вектор запасу товарів  $b_i = \{b_{ki}\}_{k=1}^n$  та кошти  $D_i > 0$ ,  $i = \overline{1, l}$ , і виконуються такі умови:*

1) вектор  $\psi = \{\psi_k\}_{k=1}^n$  належить внутрішності  $r$ -вимірного невід'ємного конуса, утвореного векторами  $C_i = \{C_{ki}\}_{k=1}^n$ ,  $i = \overline{1, l}$ , тобто

$$\psi = \sum_{i=1}^l y_i C_i, \quad y_i > 0, \quad i = \overline{1, l};$$

2) вектор  $D = \{D_i\}_{i=1}^l$  належить внутрішності  $r_1$ -вимірного невід'ємного конуса, утвореного векторами  $d_k = \{-b_{ki} + y_i C_{ki}\}_{i=1}^l$ ,  $k = \overline{1, n}$ ;

3) існує підсистема  $r$  лінійно незалежних векторів множини векторів  $\{C_i, i = \overline{1, l}\}$  таких, що вектор  $\psi$  належить внутрішності конуса, утвореного цією підсистемою векторів;

4) існує підсистема  $r_1$  лінійно незалежних векторів множини векторів  $\{d_k = -b_k + y_i C_{ki}, k = \overline{1, n}\}$  таких, що вектор  $D = \{D_i\}, i = \overline{1, l}$ , належить внутрішності конуса, утвореного цією підсистемою векторів.

Тоді існує такий набір векторів  $f_k^1$ ,  $k = \overline{1, l}$ , що справедливі такі твердження:

1) існує  $n - r_1 + 1$  лінійно незалежних невід'ємних розв'язків системи рівнянь (5)  $z_k^1$  таких, що множину строго додатних розв'язків системи рівнянь (5) задає формула

$$p = \sum_{m=r_1}^n \gamma_m^1 z_m^1,$$

де

$$z_m^1 = \{\langle D, f_1^1 \rangle - \langle d_m, f_1^1 \rangle p_m^*, \dots, \langle D, f_{r_1}^1 \rangle - \langle d_m, f_{r_1}^1 \rangle p_m^*, 0, \dots, p_m^*, 0, \dots, 0\}, \quad m = \overline{r_1+1, n},$$

$$z_{r_1}^1 = \{\langle D, f_1^1 \rangle, \dots, \langle D, f_{r_1}^1 \rangle, 0, \dots, 0\},$$

$$p_m^* = \begin{cases} \min_{s \in K_m} \frac{\langle D, f_s^1 \rangle}{\langle d_m, f_s^1 \rangle}, & K_m = \{s, \langle d_m, f_s^1 \rangle > 0\}, \\ 1, & \langle d_m, f_s^1 \rangle \leq 0, \quad \forall s = \overline{1, r_1}, \end{cases}$$

а компоненти вектора  $\{\gamma_m^1\}_{m=r_1}^n$  задовольняють умови

$$\sum_{m=r_1}^n \gamma_m^1 = 1, \quad \gamma_m^1 > 0, \quad m = \overline{r_1, n},$$

$$\sum_{m=r_1+1}^n \langle d_m, f_i^1 \rangle p_m^* \gamma_m^1 < \langle D, f_i^1 \rangle, \quad i = \overline{1, r_1};$$

2) існує строго додатний вектор  $p$ , який є розв'язком системи рівнянь 1 і для компонент якого виконуються нерівності

$$\begin{cases} p_i \geq \gamma_{r_1}^1 \langle D, f_i^1 \rangle, & i = \overline{1, r_1}, \\ p_i \geq \gamma_i^1 p_i^*, & i = \overline{r_1+1, n}. \end{cases} \quad (6)$$

**Постановка задачі.** Припустимо, що економічна система функціонує протягом  $N$  періодів,  $N < \infty$ . У  $t$ -му періоді функціонування економіки вектори попиту  $C_i^t(\omega) = \{C_{ki}^t(\omega)\}_{k=1}^n$ ,  $i = \overline{1, l}$ , задаються на імовірнісному просторі  $\{\Omega, \mathcal{F}, P\}$ . Також припустимо, що рівні споживання у  $t$ -му періоді задано деяким випадковим вектором

$$y^t(\omega) = \{y_i^t(\omega)\}_{i=1}^l,$$

всі компоненти якого є строго додатними, тобто  $y_i^t(\omega) > 0$ . Цей вектор називатимемо вектором ступенів задоволення потреб споживача (див. [6, 7]). Таким чином, вектор пропозиції в  $t$ -му періоді задається формулою

$$\psi^t(\omega) = \sum_{i=1}^l C_i^t(\omega) y_i^t(\omega).$$

Нижче наведено теорему, що встановлює достатні умови існування економічної динаміки і яка є наслідком попередніх результатів.

**Теорема 3.** Нехай множина векторів  $C_i^t(\omega)$ ,  $i = \overline{1, l}$ , які є стовпчиками матриці  $C^t(\omega) = \|C_{ki}^t(\omega)\|_{k=1, i=1}^{n, l}$ , задовольняє нерівності

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n C_{ki}^t(\omega) > 0, \quad i = \overline{1, l}, \quad \sum_{i=1}^l C_{ki}^t(\omega) > 0, \quad k = \overline{1, n}, \quad t = \overline{1, N}, \\ C_{ks}^t(\omega) \geq 0, \quad k = \overline{1, n}, \quad s = \overline{1, l}, \quad t = \overline{1, N}. \end{aligned} \quad (7)$$

Нехай  $\psi^t = \{\psi_k^t(\omega)\}_{k=1}^n$ ,  $t = \overline{1, N}$ , – строго додатний вектор, а  $i$ -й споживач має невід’ємний вектор запасу товарів  $b_i^t = \{b_{ki}^t(\omega)\}_{k=1}^n$  та кошти  $D_i^t(\omega) > 0$ ,  $i = \overline{1, l}$ ,  $t = \overline{1, N}$ . Необхідними та достатніми умовами існування з імовірністю 1 строго додатного розв’язку системи рівнянь

$$\sum_{i=1}^l C_{ki}^t(\omega) \frac{\langle b_i^t, p^t \rangle + D_i^t}{\langle C_i^t(\omega), p \rangle} = \psi_k^t(\omega), \quad k = \overline{1, n}, \quad t = \overline{1, N}, \quad (8)$$

стосовно цінового вектора  $p^t \in R_+^n$  є умови:

1) вектор  $\psi^t = \{\psi_k^t(\omega)\}_{k=1}^n$  належить внутрішності  $r$ -вимірного невід’ємного конуса, утвореного векторами  $C_i^t = \{C_{ki}^t(\omega)\}_{k=1}^n$ ,  $i = \overline{1, l}$ , тобто

$$\psi^t = \sum_{i=1}^l y_i^t(\omega) C_i^t(\omega), \quad y_i^t > 0, \quad i = \overline{1, l}, \quad t = \overline{1, N}; \quad (9)$$

2) вектор  $D^t = \{D_i^t\}_{i=1}^l$  належить внутрішності  $r_1$ -вимірного невід’ємного конуса, утвореного векторами  $d_k^t = \{-b_{ki}^t + y_i^t(\omega) C_{ki}^t(\omega)\}_{i=1}^l$ ,  $k = \overline{1, n}$ ,  $t = \overline{1, N}$ .

Припустимо, що в  $t$ -му періоді функціонування економічної системи  $k$ -та компонента  $\bar{p}_k^t$  випадкового рівноважного цінового вектора  $\bar{p}^t$  визначає ціну  $k$ -го товару,  $k = \overline{1, n_t}$ . Вважатимемо, що перша компонента  $\bar{p}_1^t$  цього вектора визначає рівноважну ціну грошей, а  $\psi_1^t(\bar{p}^t)$  визначає пропозицію грошей в  $t$ -му періоді функціонування економічної системи. Припустимо також, що короткий продаж товарів можливий тільки в межах кожного періоду функціонування економічної системи.

На імовірнісному просторі  $\{\Omega, \mathcal{F}, \bar{P}\}$ , де еволюція цін на товари задається теоремою 3, визначимо еволюцію цін підмножини  $n_0 \leq n_t$ ,  $N_0 \leq t \leq N_1$ , товарів за правилом

$$S_t = \{\bar{p}_{i_1}^t, \dots, \bar{p}_{i_{n_0}}^t\}, \quad N_0 \leq t \leq N_1, \quad i_k < i_{k+1}, \quad k = \overline{1, n_0 - 1}. \quad (10)$$

Введемо еволюцію неризикового активу правилом

$$B_t = \prod_{i=N_0}^t (1 + p_1^i), \quad t = \overline{N_0, N_1}, \quad (11)$$

де  $p_1^t$  – рівноважна ціна грошей в  $t$ -му періоді функціонування економічної системи.

**Означення 1.** Економічну динаміку, означену в теоремі 3, називатимемо неарбітражною, якщо для будь-якої підмножини множини товарів, визначеної індексами  $i_1, \dots, i_{n_0}$  і довільними числами  $1 \leq N_0 < N_1 \leq N$ , для еволюції цін активів, заданої законом (10), та

еволюції неризикового активу, заданої законом (11), множина самофінансованих арбітражних стратегій без коротких продажів між періодами функціонування економічної системи є порожньою.

Сформулюємо тепер загальні умови відсутності арбітражу в динамічних системах без коротких продажів.

**Теорема 4.** *Нехай на ймовірнісному просторі  $\{\Omega, \mathcal{F}, P\}$  з фільтрацією  $\mathcal{F}_n$ ,  $n = \overline{1, N}$ , задано випадкову еволюцію неризикового активу законом  $B_n$ ,  $n = \overline{1, N}$ , так, що виконуються умови: існує невід'ємна константа  $D < \infty$  така, що  $1 \leq B_n \leq D$ ,  $n = \overline{1, N}$ ,  $\omega \in \Omega$ , і нехай еволюція цін  $p_0 \geq 1$  ризикових активів задається правилом  $S_n = \{S_n^i\}_{i=1}^{n_0}$ ,  $n = \overline{1, N}$ . Якщо*

$$\left\{ \frac{S_n}{B_n}, \mathcal{F}_n \right\}, \quad n = \overline{1, N},$$

*є супермартингалом, то множина самофінансованих арбітражних стратегій без коротких продажів порожня.*

Як і раніше, припускаємо, що перша компонента цінового вектора  $p^t = \{p_i^t\}_{i=1}^{n_t}$  визначає вартість грошей в  $t$ -му періоді функціонування економічної системи.

**Теорема 5.** *Економічна динаміка, означена в теоремі 3, є неарбітражною, якщо за ймовірністю 1 виконуються нерівності*

$$\overline{p}_k^{t+1} \leq \overline{p}_k^t (1 + f^{t+1}(\overline{p}_1^{t+1})), \quad k = \overline{2, n_t}, \quad t = \overline{1, N},$$

де  $\overline{p}^t = \{\overline{p}_k^t\}_{k=1}^{n_t}$  – рівноважний ціновий вектор в  $t$ -му періоді функціонування економічної системи,  $f^t(x)$ ,  $t = \overline{1, N}$ , – множина невід'ємних функцій, що задовольняють умову  $0 \leq f^t(x) \leq x$ ,  $t = \overline{1, N}$ .

Позначимо

$$r_0^t = r_0^t(\omega) = \min_i \psi_i^t(\omega), \quad R_0^t = R_0^t(\omega) = \max_i \psi_i^t(\omega), \quad A^t = A^t(\omega) = \sum_{i=1}^n p_i^t(\omega) \psi_i^t(\omega),$$

$$l_0^t = l_0^t(\omega) = \min_{i=1, r_1^t} \{\gamma_{r_1^t}^{1,t} \langle D^t, f_i^{1,t}(\omega) \rangle\}, \quad l_1^t = l_1^t(\omega) = \min_{i=r_1^t+1, n} \{\gamma_i^{1,t} p_i^{*,t}\},$$

де  $f_i^{1,t}$  і  $\gamma_i^{1,t}$  визначені теоремою 2 у періоді  $t$ . Вважається, що умови теореми 2 виконуються в кожному періоді  $t = \overline{1, N}$ . Виконуються нерівності

$$p_i^t(\omega) \leq \frac{A^t(\omega)}{r_0^t(\omega)}, \quad p_i^t(\omega) \geq \min_{j=1,2} \{l_j^t(\omega)\}, \quad i = \overline{1, n}.$$

**Теорема 6.** *Нехай множина векторів  $C_i^t(\omega)$ ,  $i = \overline{1, l}$ , що є стовпчиками матриці  $C^t(\omega) = \|C_{ki}^t(\omega)\|_{k=1, i=1}^{n, l}$ , задовольняє нерівності (7) і нехай вектори*

$$y^t(\omega) = \{y_i^t(\omega)\}_{i=1}^l, \quad b_i(\omega) = \{b_{ki}(\omega)\}_{k=1}^n, \quad D_i(\omega) > 0, \quad i = \overline{1, l},$$

*є строго додатними для всіх  $\omega \in \Omega$ . Нехай у кожному періоді  $t$  виконуються умови теореми 2 з ймовірністю 1. Економічна динаміка, означена в теоремі 3, неарбітражна, якщо нерівності*

$$\frac{A^{t+1}}{r_0^{t+1}} \leq \min_{j=1,2} \{l_j^t(\omega)\} \left( 1 + \delta \min_{j=1,2} \{l_j^{t+1}(\omega)\} \right), \quad t = \overline{1, N}, \quad (12)$$

*виконуються з ймовірністю 1 для деякого  $0 < \delta < 1$ .*

**Доведення.** Якщо виконуються нерівності (12), то нерівності

$$p_i^{t+1} \leq p_i^t(1 + \delta p_1^{t+1}), \quad i = \overline{2, n}, \quad (13)$$

виконуються з імовірністю 1 згідно з теоремою 2. Застосовуючи теорему 5, з  $f^t(x) = \delta x$ ,  $0 < \delta < 1$ , отримуємо доведення теореми.

1. Harrison J. M., Kreps D. M. Martingales and arbitrage in multiperiod securities markets // J. Econ. Theory. – 1979. – **20**. – P. 381–408.
2. Harrison J. M., Pliska S. R. Martingales and stochastic integrals in the theory of continuous trading // Stochast. Process. and Appl. – 1981. – **2**, No 3. – P. 215–260.
3. Dalang R. S., Morton A., Willinger W. Equivalent martingale measures and no-arbitrage in stochastic securities models // Stochast. and Stochast. Rep. – 1990. – **29**, No 2. – P. 185–201.
4. Ширяев А. Н. Основы стохастической финансовой математики: В 2 т. – Москва: Фазис, 1998. – Т. 2. – 544 с.
5. Gonchar N. S. Mathematical model of stock market // Cond. Matt. Phys. – 2000. – **3**, No 3(23). – P. 461–496.
6. Гончар М. С. Математичні основи інформаційної економіки. – Київ: Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова, 2007. – 464 с.
7. Gonchar N. S. Mathematical foundations of information economics. – Kyiv: Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, 2008. – 468 p.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 17.05.2012

**С. В. Кучук-Яценко**

### **Отсутствие арбитража в динамических экономических системах с заданными доходами**

*В модели экономики обмена найдены необходимые и достаточные условия строгой положительности решений уравнений экономического равновесия. Получены неравенства снизу для всех равновесных ценовых векторов. Сформулирована теорема существования экономической динамики. Даны необходимые и достаточные условия отсутствия арбитражных возможностей для экономических агентов.*

**S. V. Kuchuk-Iatsenko**

### **Arbitrage absence in economic dynamical systems with fixed gains**

*The necessary and sufficient conditions of the strict positiveness of equilibrium price vectors are found for the exchange economy model. For all solutions of the set of equations of equilibrium, the inequalities from below are established. The theorem of existence for the economy dynamics is stated. The sufficient conditions of the absence of space and time arbitrage opportunities for economic agents are presented.*



## Опис узагальнених власних значень і узагальнених власних елементів деяких класичних операторів

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

*В класі лінійних неперервних операторів, що діють у просторах аналітичних функцій, одержано опис узагальнених власних значень та узагальнених власних елементів оператора диференціювання, оператора інтегрування, оператора зсуву та оператора Поппе.*

Нехай  $G$  — довільна область комплексної площини. Через  $\mathcal{H}(G)$  позначимо простір усіх аналітичних в області  $G$  функцій, що наділений топологією компактної збіжності [1], а символом  $\mathcal{L}(\mathcal{H}(G))$  — множину всіх лінійних неперервних операторів, що діють в  $\mathcal{H}(G)$ . Нехай  $A$  — деякий оператор з класу  $\mathcal{L}(\mathcal{H}(G))$ . Комплексне число  $\lambda$  називається узагальненим власним значенням оператора  $A$ , якщо існує ненульовий оператор  $T \in \mathcal{L}(\mathcal{H}(G))$ , для якого виконується рівність

$$AT = \lambda TA.$$

При цьому оператор  $T$  називається узагальненим власним елементом оператора  $A$ , що відповідає власному значенню  $\lambda$ . Відзначимо, що в роботах [2–4] викладені основи узагальненої спектральної теорії операторів. В [5–7] одержано опис узагальнених власних значень операторів інтегрування в деяких банахових просторах.

У цьому повідомленні описано узагальнені власні значення і відповідні узагальнені власні елементи деяких класичних операторів у просторі  $\mathcal{H}(G)$  для довільної області  $G$  комплексної площини.

**1. Опис узагальнених власних значень оператора диференціювання.** Число  $\lambda = 0$  є узагальненим власним значенням оператора диференціювання  $\mathcal{D}$  у просторі  $\mathcal{H}(G)$  і множина відповідних узагальнених власних елементів оператора диференціювання збігається з множиною всіх лінійних неперервних функціоналів на просторі  $\mathcal{H}(G)$ . Опишемо всі інші узагальнені власні значення оператора диференціювання.

**Теорема 1.** *Нехай  $G$  — довільна опукла область в  $\mathbb{C}$ . Для того щоб ненульове комплексне число  $\lambda$  було узагальненим власним значенням оператора диференціювання в просторі  $\mathcal{H}(G)$ , необхідно і достатньо, щоб множина  $M = \left\{ t \in \mathbb{C} : t + G \subset \frac{1}{\lambda}G \right\}$  була відмінною від порожньої. Якщо  $M \neq \emptyset$ , то множина відповідних узагальнених власних елементів оператора диференціювання описується формулою*

$$(Tf)(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma_n} \psi(t - z) f(\lambda t) dt, \quad (1)$$

де  $f \in \mathcal{H}(G)$ ,  $z \in G_n$ , а функція  $\psi$  є аналітичною в деякій області  $K$ , яка містить нескінченно віддалену точку і така, що  $\mathbb{C} \setminus K$  є підмножиною множини  $M$ .

Множина  $G_n$  та контур  $\gamma_n$  в (1) вибираються за означенням локально аналітичної при  $t \in \frac{1}{\lambda}(\mathbb{C}G)$  та  $z \in G$  функції  $\psi(t - z)$  [8].

Наведемо деякі застосування цієї теореми.

1. Нехай  $G = \mathbb{C}$ . Тоді множина узагальнених власних значень оператора диференціювання в просторі цілих функцій  $\mathcal{H}(\mathbb{C})$  збігається з множиною усіх комплексних чисел. При цьому множина всіх узагальнених власних елементів оператора диференціювання, що відповідають ненульовому узагальненому власному значенню  $\lambda$ , описується формулою

$$(Tf)(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \lambda^n f^{(n)}(\lambda z), \quad (2)$$

де  $(a_n)_{n=0}^{\infty}$  — послідовність комплексних чисел, яка задовольняє умову  $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{n!|a_n|} < \infty$ .

2. Нехай  $G_R = \{z \in \mathbb{C} : |z| < R\}$ ,  $0 < R < \infty$ . Тоді множина узагальнених власних значень оператора диференціювання в просторі  $\mathcal{H}(G_R)$  збігається з множиною  $\lambda \in \mathbb{C} : |\lambda| \leq 1$ . При цьому множина всіх узагальнених власних елементів оператора диференціювання, що відповідають ненульовому узагальненому власному значенню  $\lambda$ , описується формулою (2), де  $(a_n)_{n=0}^{\infty}$  — послідовність комплексних чисел, яка задовольняє умову  $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{n!|a_n|} \leq \frac{1 - |\lambda|}{|\lambda|} R$ .

3. Нехай  $G = \{z \in \mathbb{C} : \text{Im } z > 0\}$ . Тоді множина узагальнених власних значень оператора диференціювання у відповідному просторі  $\mathcal{H}(G)$  збігається з множиною усіх дійсних невід'ємних чисел. При цьому множина всіх узагальнених власних елементів оператора диференціювання, що відповідають узагальненому власному значенню  $\lambda \in (0, +\infty)$ , описується формулою (1), в якій  $M = \{t \in \mathbb{C} : \text{Im } t \geq 0\}$ .

4. Нехай  $G = \{z \in \mathbb{C} : -h < \text{Im } z < h\}$ ,  $h > 0$ . Тоді множина узагальнених власних значень оператора диференціювання у відповідному просторі  $\mathcal{H}(G)$  збігається з множиною усіх дійсних чисел відрізка  $[-1, 1]$ . При цьому  $M = \mathbb{R}$ .

**2. Опис узагальнених власних значень оператора зсуву.** Через  $E_h$ ,  $h \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$ , позначимо оператор зсуву, який лінійно та неперервно діє в просторі цілих функцій  $\mathcal{H}(\mathbb{C})$  за правилом  $(E_h f)(z) = f(z + h)$ .

**Теорема 2.** Для того щоб комплексне число  $\lambda$  було узагальненим власним значенням оператора  $E_h$  у просторі  $\mathcal{H}(\mathbb{C})$ , необхідно і достатньо, щоб  $\lambda \neq 0$ . Якщо  $\lambda \neq 0$ , то відповідні узагальнені власні елементи оператора  $E_h$  у просторі  $\mathcal{H}(\mathbb{C})$  описуються формулою

$$(Tf)(z) = \exp\left(\frac{\ln \lambda}{h} z\right) \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(z) f^{(n)}(z),$$

де  $(\psi_n(z))_{n=0}^{\infty}$  — послідовність цілих функцій, які періодичні з періодом  $h$  і задовольняють умову

$$\forall r < \infty, \quad \overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{n! \max_{|z| \leq r} |\psi_n(z)|} < \infty.$$

**3. Опис узагальнених власних значень оператора Помм'є.** Нехай область  $G$  комплексної площини містить початок координат. Оператор Помм'є  $\Delta$  лінійно і неперервно діє в  $\mathcal{H}(G)$  за правилом  $(\Delta f)(z) = (f(z) - f(0))/z$  при  $z \neq 0$  і  $(\Delta f)(0) = f'(0)$ .

**Теорема 3.** Нехай  $G$  — однозв'язна область в  $\mathbb{C}$ ,  $0 \in G$ . Для того щоб комплексне число  $\lambda$  було узагальненим власним значенням оператора Помм'є  $\Delta$ , необхідно і достатньо, щоб  $\lambda G \subset G$ . При виконанні цієї умови узагальнені власні елементи оператора  $\Delta$ , що відповідають узагальненому власному значенню  $\lambda$ , описуються формулою

$$(Tf)(z) = L \left( \frac{\lambda z f(\lambda z) - \zeta f(\zeta)}{\lambda z - \zeta} \right),$$

де  $L$  — довільний лінійний неперервний функціонал на просторі  $\mathcal{H}(G)$ .

**4. Опис узагальнених власних значень узагальнених зсувів, породжених оператором Помм'є.** Для числа  $h \in G \setminus \{0\}$  через  $T_h$  позначатимемо оператор узагальненого зсуву, який породжений оператором Помм'є і лінійно та неперервно діє в  $\mathcal{H}(G)$  за правилом

$$(T_h f)(z) = \frac{z f(z) - h f(h)}{z - h}$$

при  $z \neq h$  і  $(T_h f)(h) = f(h) + h f'(h)$  [9].

**Теорема 4.** Нехай  $G$  — довільна однозв'язна область комплексної площини і  $h \in G$ , причому  $h \neq 0$ . Для того щоб ненульове комплексне число  $\lambda$  було узагальненим власним значенням оператора  $T_h$  у просторі  $\mathcal{H}(G)$ , необхідно і достатньо, щоб  $\lambda h / (\lambda - 1) \notin G$  і  $\psi(G) \subset G$ , де  $\psi(z) = hz / (\lambda h + z - \lambda z)$ . При виконанні цих умов множина узагальнених власних елементів  $T$  оператора  $T_h$  описується формулою

$$(Tf)(z) = \varphi(z) L \left[ \frac{(\psi(z) - h) f(\psi(z)) - (\zeta - h) f(\zeta)}{\psi(z) - \zeta} \right],$$

де  $\varphi(z) = h / (\lambda h + z - \lambda z)$ , а  $L$  — довільний лінійний неперервний функціонал на просторі  $\mathcal{H}(G)$ .

Зауважимо, що число  $\lambda = 0$  є узагальненим власним значенням оператора  $T_h$  у просторі  $\mathcal{H}(G)$  тоді і тільки тоді, коли  $0 \notin G$ . У випадку  $0 \notin G$  множина узагальнених власних елементів оператора  $T_h$  у просторі  $\mathcal{H}(G)$ , які відповідають  $\lambda = 0$ , описується формулою  $T = (h/z) L$ , де  $L$  — довільний лінійний неперервний функціонал на просторі  $\mathcal{H}(G)$ .

**5. Опис узагальнених власних значень оператора інтегрування.** Нехай  $G$  — зіркова відносно початку координат область в  $\mathbb{C}$ . Через  $\mathcal{J}$  позначимо вольтерівський оператор інтегрування, який діє в  $\mathcal{H}(G)$  за правилом

$$(\mathcal{J}f)(z) = \int_0^z f(t) dt,$$

причому інтегрування здійснюється по відрізьку, що з'єднує точки 0 та  $z$ .

**Теорема 5.** Нехай  $G$  — довільна зіркова відносно початку координат область в  $\mathbb{C}$ . Для того щоб комплексне число  $\lambda$  було узагальненим власним значенням оператора інтегрування  $\mathcal{J}$  в  $\mathcal{H}(G)$ , необхідно і достатньо, щоб  $G \subset \lambda G$ . При виконанні цієї умови множина всіх узагальнених власних елементів оператора  $\mathcal{J}$ , що відповідають узагальненому власному значенню  $\lambda$ , визначається формулою

$$(Tf)(z) = \frac{d}{dz} \left( \int_0^z \varphi(z-t) f\left(\frac{t}{\lambda}\right) dt \right), \quad (3)$$

де  $\varphi$  — довільна функція з простору  $\mathcal{H}(G)$ .

Подібним чином описуються узагальнені власні значення оператора інтегрування в інших просторах аналітичних функцій.

Нехай  $D = \{z \in \mathbb{C} : |z| < 1\}$  і  $n$  — деяке натуральне число. Через  $C^{(n)}(\overline{D})$  позначимо банахів простір усіх аналітичних на множині  $D$  і  $n$ -кратно неперервно диференційованих на  $\overline{D}$  функцій з нормою

$$\|f\|_n = \max\{\max_{z \in \overline{D}} |f(z)|, \max_{z \in \overline{D}} |f'(z)|, \dots, \max_{z \in \overline{D}} |f^{(n)}(z)|\}.$$

Цей простір та його узагальнення описані в [10].

**Теорема 6.** Для того щоб комплексне число  $\lambda$  було узагальненим власним значенням оператора інтегрування в просторі  $C^{(n)}(\overline{D})$ , необхідно і достатньо, щоб  $|\lambda| \geq 1$ . При виконанні цієї умови множина узагальнених власних елементів оператора інтегрування в просторі  $C^{(n)}(\overline{D})$ , що відповідають узагальненому власному значенню  $\lambda$ , описується формулою (3), в якій  $\varphi$  — довільна функція з простору  $C^{(n)}(\overline{D})$ .

Зазначимо, що в теоремі 2 [5] стверджується, що множина узагальнених власних значень оператора інтегрування в просторі  $C^{(n)}(\overline{D})$  збігається з множиною  $\mathbb{C} \setminus \{0\}$ . Як випливає з теоремами 6, це твердження є неправильним. При помилковому доведенні в [5] того, що кожне комплексне число  $\lambda$ , яке задовольняє умову  $0 < |\lambda| < 1$ , є узагальненим власним значенням оператора інтегрування в просторі  $C^{(n)}(\overline{D})$ , задача про знаходження ненульових розв'язків операторного рівняння  $\mathcal{I}T = \lambda T \mathcal{I}$  зведена до опису розв'язків деякого допоміжного операторного рівняння. В [5] стверджується без обґрунтування, що це рівняння має ненульові розв'язки. Як випливає з теоремами 6, це не так.

Подібним чином, як це зроблено в теоремах 1–5, описуються також узагальнені власні значення і відповідні узагальнені власні елементи в просторах  $\mathcal{H}(G)$  оператора множення на незалежну змінну, оператора узагальненого інтегрування Гельфонда–Леонт'єва  $\mathcal{J}_{\rho, \mu}$  [11] та оператора узагальненого диференціювання Гельфонда–Леонт'єва  $\mathcal{D}_{\rho, \mu}$  [12].

1. Köthe G. Dualität in der Funktionentheorie // J. reine und angew. Math. – 1953. – **191**. – S. 30–49.
2. Cowen C. C. Commutants and the operator equations  $AX = \lambda XA$  // Pacif. J. Math. – 1979. – **80**, No 2. – P. 337–340.
3. Biswas A., Lambert A., Petrovic S. Extended eigenvalues and the Volterra operator // Glasgow Math. J. – 2002. – **44**, No 3. – P. 521–534.
4. Biswas A., Petrovic S. On extended eigenvalues of operators // Integral Equations and Operator Theory. – 2006. – **55**, No 2. – P. 233–248.
5. Караев М. Т. О некоторых применениях обыкновенного и обобщенного произведений Дюамеля // Сиб. мат. журн. – 2005. – **46**, № 3. – С. 553–566.
6. Караев М. Т. On extended eigenvalues and extended eigenvectors of some operator classes // Proc. Amer. Math. Soc. – 2006. – **134**. – P. 2383–2392.
7. Gurdal M. On the extended eigenvalues and extended eigenvectors of shift operator on the Wiener algebra // Appl. Math. Lett. – 2009. – **22**, No 11. – P. 1727–1729.
8. Коробейник Ю. Ф. Об одном классе линейных операторов // Годишн. Висш. техн. учебни завед. Математика. – 1973. – **9**, № 3. – С. 23–33.
9. Линчук Ю. С. Деякі властивості операторів, що пов'язані з узагальненим зсувом, породженим оператором Помм'є // Мат. вісн. НТШ. – 2005. – **2**. – С. 114–122.
10. Bland W. J., Feinstein J. F. Completions of normed algebras of differentiable functions // Stud. Math. 2005. – **170**. – P. 89–111.
11. Dimovski I. H. Convolutional calculus. – Dordrecht: Kluwer, 1990. – 208 p.

12. Линчук Н. Е. Представление коммутантов оператора обобщенного интегрирования Гельфонда–Леонтьева // Изв. Высш. учеб. заведений. Математика. – 1985. – № 5. – С. 72–74.

Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича

Надійшло до редакції 21.06.2012

**Ю. С. Линчук**

**Описание обобщенных собственных значений и обобщенных собственных элементов некоторых классических операторов**

*В классе линейных непрерывных операторов, действующих в пространствах аналитических функций, получено описание обобщенных собственных значений и обобщенных собственных элементов оператора дифференцирования, оператора интегрирования, оператора сдвига и оператора Поммье.*

**Yu. S. Linchuk**

**Description of the extended eigenvalues and eigenvectors of some classical operators**

*Description of the extended eigenvalues and eigenvectors of a linear differentiation operator, integration operator, shift operator, and the Pommier operator acting in the spaces of analytic functions is obtained.*



УДК 519.6

О. М. Литвин, Ю. І. Першина

## Наближення розривних функцій розривними сплайнами на прямокутнику з однією криволінійною стороною

(Представлено академіком НАН України І. В. Сергієнком)

*Наводиться метод побудови розривних інтерполяційних та апроксимаційних сплайнів для наближення розривних функцій, область визначення яких розбивається на криволінійні трапеції. Причому побудовані розривні сплайни включають в себе, як частинний випадок, класичні неперервні сплайни.*

Задача наближення неперервних функцій неперервними сплайнами від однієї та декількох змінних досить повно описана в багатьох роботах вітчизняних та зарубіжних дослідників (див., наприклад, [1]). На практиці використання кусково-аналітичних наближень, заданих різними формулами (поліномами відповідного степеня) в точках кожного елемента розбиття області наближення, інколи дає змогу знайти велику кількість невідомих параметрів. Це привело до появи неконформних елементів в методі скінченних елементів [2]. Аналогічна задача досліджувалася в роботах Б. А. Попова [3] та інших авторів, де розглядалися наближення неперервних та неперервно-диференційованих функцій за допомогою розривних сплайнів у чебишовській нормі (рівномірне наближення). В роботі [4] була розглянута апроксимація розривних розв'язків (функцій однієї змінної) диференціальних рівнянь за допомогою розривного методу Гальоркіна, а в [5] — розривний метод Гальоркіна для еліптичної крайової задачі з використанням двовимірних неузгоджених сіток. Цей метод дозволяє враховувати неконформність елементів, причому він забезпечує неперервність розв'язку, хоча від базисних функцій узгодженості не вимагає.

Таким чином, у вказаних роботах досліджувалося наближення неперервних функцій за допомогою неперервних та розривних сплайнів або наближення розривних функцій неперервними. Але загальної теорії таких наближень не існує. В даній роботі ми пропонуємо таку загальну теорію побудови розривних сплайнів, множина яких, як частинний випадок, включає множину неперервних сплайнів, що можуть мати розриви першого роду в заданих точках або на заданій множині ліній — границь елементів.

---

© О. М. Литвин, Ю. І. Першина, 2013

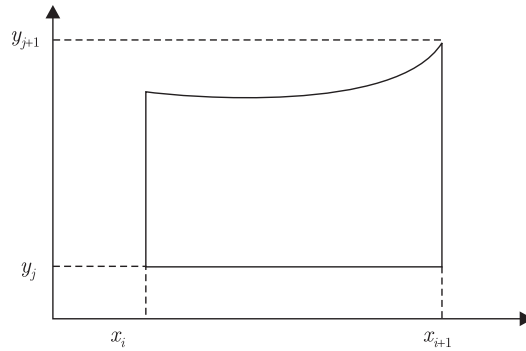


Рис. 1. Зображення одного з можливих криволінійних трапецевидних елементів з прямими кутами у вузлах  $(x_i, y_j)$

Задачі наближення розривних функцій виникають частіше, ніж задачі наближення неперервних функцій. Наприклад, в методах комп'ютерної томографії на даний час не достатньо вивчене питання щодо використання інформації про внутрішню структуру тіла людини (різні органи мають свою форму та щільність тканин). Отже, актуальними є розробка та дослідження теорії наближення розривних функцій за допомогою розривних функцій.

У роботі [6] запропоновано метод наближення розривних функцій двох змінних розривними інтерполяційними білінійними сплайнами, а в [7] — інтерлінаційними розривними сплайнами на ректангульованій області визначення. Були також побудовані розривні інтерлінаційні сплайни для наближення функцій двох змінних, область визначення яких розбивається на прямокутні трикутники [8].

Нижче вперше будуються та досліджуються інтерполяційні та апроксимаційні розривні сплайни для наближення розривних функцій з областю визначення, що розбивається на криволінійні трапеції (прямокутники з однією криволінійною стороною).

**Постановка задачі.** Нехай задано розривну функцію двох змінних  $f(x, y)$  в області  $D = [0, 1]^2$ . Вважатимемо, що область  $D$  розбита на криволінійні трапеції. Ці елементи не вкладаються один в один, і їх сторони не перетинаються. Функція  $f(x, y)$  має розриви першого роду на границях між цими елементами. Метою роботи є побудова та дослідження операторів розривної кусково-поліноміальної інтерполяції та апроксимації, які в кожному елементі розбиття є операторами поліноміальної інтерполяції або апроксимації функції  $f(x, y)$ .

**Побудова розривного сплайн-інтерполянта.** Нехай задано криволінійну трапецію (рис. 1)

$$\text{TR}_{ij} = \{x_i < x < x_{i+1}, y_j < y < g_{j+1}(x)\}, \quad g_{j+1}(x) = ax^2 + bx + c.$$

Вважаємо, що на кожній із сторін заданої трапеції функція  $f(x, y)$  може мати розриви першого роду, причому у вузлах заданого елемента функція набуває таких значень:

$$\begin{aligned} C_{ij}^1 &= f(x_i + 0, y_j + 0), & C_{ij}^2 &= f(x_{i+1} - 0, y_j + 0), \\ C_{ij}^3 &= f(x_i + 0, g_{j+1}(x_i) - 0), & C_{ij}^4 &= f(x_{i+1} - 0, g_{j+1}(x_{i+1}) - 0). \end{aligned}$$

**Визначення.** Будемо називати розривним інтерполяційним поліноміальним сплайном в області  $TP_{ij} \subset D$  таку функцію:

$$S(x, y) = s_{ij}(x, y) = C_{ij}^1 \frac{x - x_{i+1}}{x_i - x_{i+1}} \frac{y - g_{j+1}(x)}{y_j - g_{j+1}(x)} + C_{ij}^2 \frac{x - x_i}{x_{i+1} - x_i} \frac{y - g_{j+1}(x)}{y_j - g_{j+1}(x)} + \\ + C_{ij}^3 \frac{x - x_{i+1}}{x_i - x_{i+1}} \frac{y - y_j(x)}{g_{j+1}(x) - y_j} + C_{ij}^4 \frac{x - x_i}{x_{i+1} - x_i} \frac{y - y_j(x)}{g_{j+1}(x) - y_j}. \quad (1)$$

**Теорема 1.** Якщо  $f(x, y)$  має розриви першого роду у деяких точках  $(x_i, y_j)$  та  $f(x, y) \in C^{(r,r)}(TP_{ij})$ ,  $i = \overline{1, n}$ ,  $j = \overline{1, m}$ ,  $r = 1, 2$ , то залишок наближення функції  $f(x, y)$  сплайном вигляду (1) на кожній криволінійній трапеції матиме вигляд

$$RS(x, y) = R_1 R_2 f(x, y) + \frac{x - x_{i+1}}{x_i - x_{i+1}} R_1 f(x_i, y) + \frac{x - x_i}{x_{i+1} - x_i} R_1 f(x_{i+1}, y) + \\ + \frac{y - g_{j+1}(x)}{y_j - g_{j+1}(x)} R_2 f(x, y_j) + \frac{y - y_j}{g_{j+1}(x) - y_j} R_2 f(x, g_{j+1}(x)),$$

$$R_1 f(x, y) = \int_{y_j}^{g_{j+1}(x)} f^{(0,r)}(x, \eta) G1(x, y, \eta) d\eta, \quad x \in [x_i, x_{i+1}],$$

$$R_2 f(x, y) = \int_{x_i}^{x_{i+1}} f^{(r,0)}(\xi, y) G2(x, \xi) d\xi, \quad y \in [y_j, g_{j+1}(x)],$$

$$G1(x, y, \eta) = \begin{cases} \frac{y - g_{j+1}(x)}{y_j - g_{j+1}(x)} \frac{(y_j - \eta)^{r-1}}{(r-1)!}, & y_j \leq \eta \leq y \leq g_{j+1}(x), \\ -\frac{y - y_j}{g_{j+1}(x) - y_j} \frac{(g_{j+1}(x) - \eta)^{r-1}}{(r-1)!}, & y_j \leq y \leq \eta \leq g_{j+1}(x), \end{cases}$$

$$G2(x, \xi) = \begin{cases} \frac{x - x_{i+1}}{x_i - x_{i+1}} \frac{(x_i - \xi)^{r-1}}{(r-1)!}, & x_i \leq \xi \leq x \leq x_{i+1}, \\ -\frac{x - x_i}{x_{i+1} - x_i} \frac{(x_{i+1} - \xi)^{r-1}}{(r-1)!}, & x_i \leq x \leq \xi \leq x_{i+1}. \end{cases}$$

**Теорема 2.** Оцінка похибки наближення функції  $f(x, y)$  побудованим розривним інтерполяційним сплайном  $S(x, y) = s_{ij}(x, y)$  на кожній криволінійній трапеції має вигляд

$$|f(x, y) - S(x, y)| \leq Q,$$

$$Q = \| f^{(2,2)}(x, y) \|_{L_\infty[x_i, x_{i+1}] \times [y_j, g_{j+1}(x)]} \frac{(\Delta_x)^2}{64} \max\{(\Delta_{1y})^2, (\Delta_{2y})^2\} + \\ + \max \left\{ \| f^{(0,2)}(x_i, y) \|_{L_\infty[y_j, g_{j+1}(x)]} \frac{(\Delta_{1y})^2}{8}, \| f^{(0,2)}(x_{i+1}, y) \|_{L_\infty[y_j, g_{j+1}(x)]} \frac{(\Delta_{2y})^2}{8} \right\} + \\ + \max \left\{ \| f^{(2,0)}(x, y_j) \|_{L_\infty[x_i, x_{i+1}]} \frac{(\Delta_x)^2}{8}, \| f^{(2,0)}(x, g_{j+1}(x)) \|_{L_\infty[x_i, x_{i+1}]} \frac{(\Delta_x)^2}{8} \right\}.$$

$$\Delta_x = x_{i+1} - x_i, \quad \Delta_{1y} = g_{j+1}(x_i) - y_j, \quad \Delta_{2y} = g_{j+1}(x_{i+1}) - y_j.$$



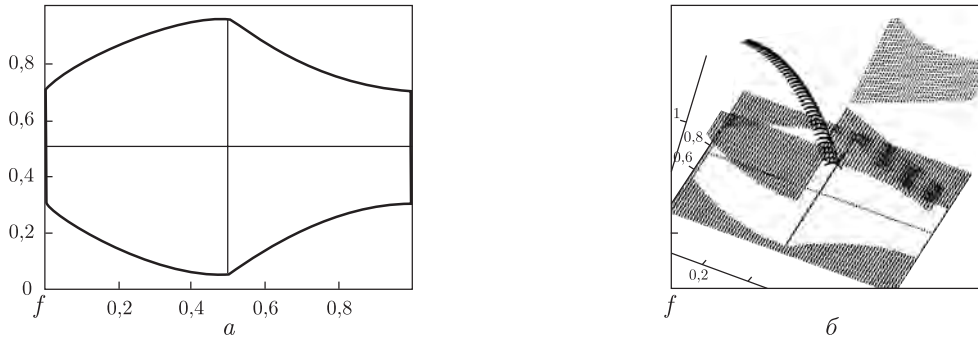


Рис. 2. Графічне зображення: а — області визначення функції  $f(x, y)$ ; б — функції  $f(x, y)$

### Побудова розривного сплайн-апроксиманта.

**Визначення.** Будемо називати розривним апроксимаційним поліноміальним сплайном в області  $\text{TP}_{ij} \subset D$  функцію (1), в якій коефіцієнти  $C_{ij}^k$ ,  $i = \overline{1, n}$ ,  $j = \overline{1, m}$ ,  $k = \overline{1, 4}$ , сплайна  $S(x, y)$  знаходяться методом найменших квадратів з умови

$$\iint_{\text{TP}_{ij}} (f(x, y) - S(x, y))^2 dx dy \rightarrow \min_C. \quad (2)$$

**Теорема 3.** Для оператора наближення розривної функції  $f(x, y) \in C^{(2,2)}(\text{TP}_{ij})$  розривним апроксимаційним сплайном  $S(x, y)$  вигляду (1), побудованим за допомогою методу найменших квадратів, на кожному елементі розбиття  $\text{TP}_{ij}$ ,  $i = \overline{1, n}$ ,  $j = \overline{1, m}$ , справедлива така оцінка:

$$\|S(x, y)\|_\infty \leq \max\{|f(x_i, y_j)|, |f(x_{i+1}, y_j)|, |f(x_i, g_{j+1}(x_i))|, |f(x_{i+1}, g_{j+1}(x_{i+1}))|\} + Q,$$

де  $Q$  визначається в теоремі 2.

Приклад. Нехай функція задана на одиничному квадраті  $[0, 1] \times [0, 1]$

$$f(x, y) = \begin{cases} x + y, & 0,5 < x < 1, & 0,5 < y < (x - 1)^2 + 0,7; \\ 1,5 - 4x^2 - y^2, & 0 < x < 0,5, & 0,5 < y < -(x - 0,5)^2 + 0,95; \\ 0,5, & 0 < x < 0,5, & (x - 0,5)^2 + 0,05 < y < 0,5; \\ 1 - x + y^2, & 0,5 < x < 1, & -(x - 1)^2 + 0,3 < y < 0,5. \end{cases}$$

Тобто на лініях фігури, зображеної на рис. 2, а, функція  $f(x, y)$  має розриви першого роду. Нехай задано лінії:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0, & x_2 &= 0,5, & x_3 &= 1, \\ y_1 &= 0, & y_2^1 &= (x - 0,5)^2 + 0,05, & y_2^2 &= -(x - 1)^2 + 0,3, \\ y_3 &= 0,5, & y_3^1 &= (x - 1)^2 + 0,7, & y_3^2 &= -(x - 0,5)^2 + 0,95. \end{aligned}$$

Вони розбивають область визначення функції  $f(x, y)$  на вісім трапецевидних елементів з однією криволінійною стороною в кожному елементі.

Спочатку побудуємо розривний інтерполяційний сплайн вигляду (1) (його графік наведено на рис. 3, а). Визначимо максимальне відхилення наближуваної функції  $f(x, y)$  від побудованого сплайну  $S(x, y)$ :  $\max |f(x, y) - S(x, y)| \approx 0,3$ .

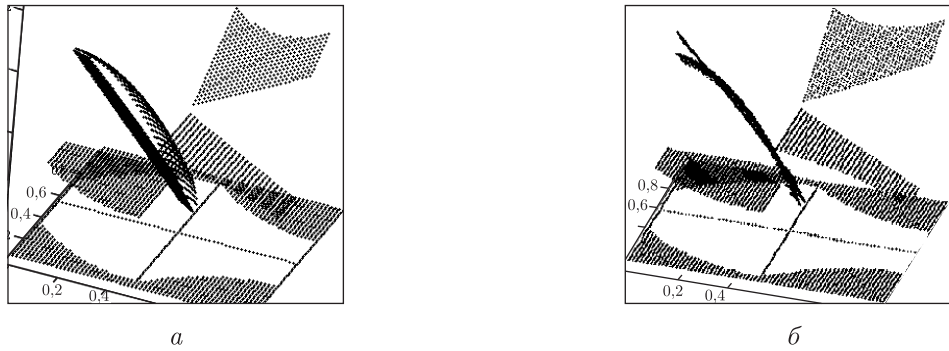


Рис. 3. Графічний вигляд розривного інтерполяційного (а) і апроксимаційного (б) сплайнів (темне забарвлення) та заданої функції (світле забарвлення)

Тепер побудуємо розривний апроксимаційний сплайн за формулами (1), коефіцієнти якого знаходяться з умови (2). Графічне зображення цього сплайну подано на рис. 3, б. Визначимо максимальне відхилення наближуваної функції  $f(x, y)$  від побудованого сплайну  $S(x, y)$ :  $\max |f(x, y) - S(x, y)| \approx 0,08$ .

Як бачимо, побудований розривний апроксимаційний сплайн наближує розривну функцію краще, ніж інтерполяційний. Побудовані розривні сплайни точно наближують ту частину функції, де вона є постійною або лінійною, що і підтверджує викладену вище теорію.

Таким чином, в роботі пропонується метод побудови розривного інтерполяційного та апроксимаційного лінійного сплайнів для наближення функції з розривами першого роду та область визначення яких розбита на криволінійні трапеції. Причому побудовані розривні сплайни включають в себе, як частинний випадок, класичні неперервні сплайни першого степеня на заданій сітці вузлів.

1. Корнейчук Н. П. Сплайны в теории приближения. – Москва: Наука, 1984. – 352 с.
2. Сьярле Ф. Метод конечных элементов для эллиптических задач / Пер. с англ. Б. И. Квасова. – Москва: Мир, 1980. – 512 с.
3. Попов Б. А. Равномерное приближение сплайнами. – Киев: Наук. думка, 1989. – 272 с.
4. Петровская Н. Б. Аппроксимация разрывных решений для одного класса схем высокого порядка. – Математ. моделирование. – 2005. – **17**, № 1. – С. 79–92.
5. Arnold D. N. et al. Unified analysis of discontinuous Galerkin methods for elliptic problems // SIAM J. Numer. Anal. – 2002. – **39**, No 5. – P. 1749–1779.
6. Литвин О. М., Першина Ю. І. Побудова кусково-білінійних сплайнів для наближення функцій з розривами першого роду у вузлах ректангуляції двовимірної області // Тавр. вісн. інформатики та математики. – 2011. – № 1. – С. 63–72.
7. Литвин О. Н., Першина Ю. И. Приближение разрывной функции двух переменных с помощью разрывных сплайнов двух переменных (прямоугольные элементы) // Компьютерная математика. – 2011. – № 1. – С. 96–105.
8. Литвин О. М., Першина Ю. І. Приближение разрывных функций двух переменных с разрывами первого рода на линиях триангуляции двумерной области // Управляющие системы и машины. – 2011. – No 5. – С. 34–47.

О. Н. Литвин, Ю. И. Першина

**Приближение разрывных функций разрывными сплайнами  
на прямоугольнике с одной криволинейной стороной**

*Приведен метод построения разрывных интерполяционных и аппроксимационных сплайнов для приближения разрывных функций, область определения которых разбивается на криволинейные трапеции. Причем построенные сплайны включают в себя, как частный случай, классические непрерывные сплайны.*

O. M. Lytvyn, Y. I. Pershina

**Approximation of discontinuous functions by discontinuous splines  
on a rectangle with one curvilinear side**

*A method of construction of discontinuous interpolation and approximation splines for the approximation of the discontinuous functions whose domain of definition is divided into curvilinear trapezoids is presented. The constructed discontinuous splines include classical continuous splines as a special case.*

В. В. Семкин, А. М. Чугай

## Нормализованная $\Phi$ -функция параллелепипеда и сфероцилиндра

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Г. Стояном)

*Построена нормализованная  $\Phi$ -функция для параллелепипеда и сфероцилиндра. Данная  $\Phi$ -функция может быть использована для построения математической модели задачи компоновки объектов с учетом заданных расстояний между ними.*

Интенсивное развитие математических методов решения экстремальных задач обусловили успехи в поиске оптимальных решений задач геометрического проектирования [1]. Одним из важных направлений развития исследуемого класса задач является построение их математических моделей и разработка методов их решения. Особый интерес представляют задачи нерегулярного размещения трехмерных геометрических объектов, в которых производится поиск оптимального расположения объектов в некоторой области пространства при соблюдении ограничений на положение этих объектов. Данные ограничения задаются обычно в виде минимальных или максимальных допустимых расстояний между геометрическими объектами и между геометрическими объектами и границей области размещения.

Целью данной работы является построение нормализованной  $\Phi$ -функции [2] для параллелепипеда и сфероцилиндра, которая является основным инструментом при построении математических моделей задач упаковки рассматриваемых объектов.

Пусть задан параллелепипед

$$P = \{(x, y, z) \in R^3 : -a \leq x \leq a, -b \leq y \leq b, -c \leq z \leq c\}$$

и сфероцилиндр  $S$ , образованный объединением цилиндра

$$C = \{(x, y, z) \in R^3 : x^2 + y^2 \leq r^2, -h \leq z \leq h\}$$

и двух сферических сегментов высотой  $w_j > 0$ , отсекаемых от шаров

$$O_j = \{(x, y, z) \in R^3 : x^2 + y^2 + z^2 \leq \rho_j^2\},$$

где  $\rho_j = (r^2 + w_j^2)/(2w_j)$ ,  $j = 1, 2$ . Также обозначим  $\tau_j = \rho_j - w_j \geq 0$ ,  $j = 1, 2$  (рис. 1).

Для параллелепипеда и сфероцилиндра допускаются только аффинные преобразования трансляции. Пусть  $u_1 = (x_1, y_1, z_1)$  и  $u_2 = (x_2, y_2, z_2)$  — векторы трансляции параллелепипеда и сфероцилиндра соответственно.

Для построения  $\Phi$ -функции зададим порядок нумерации вершин и ребер параллелепипеда, показанный на рис. 2.

Для математического описания расположения рассматриваемых объектов на заданном расстоянии достаточно описать в аналитическом виде

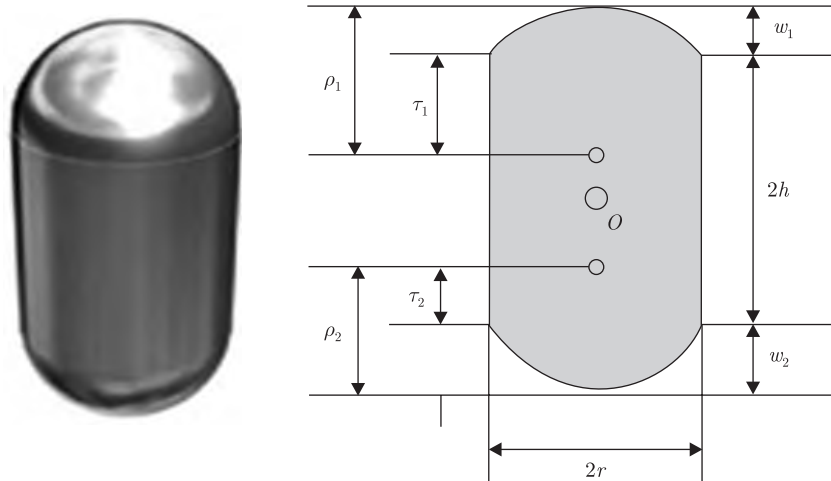


Рис. 1. Сфероцилиндр

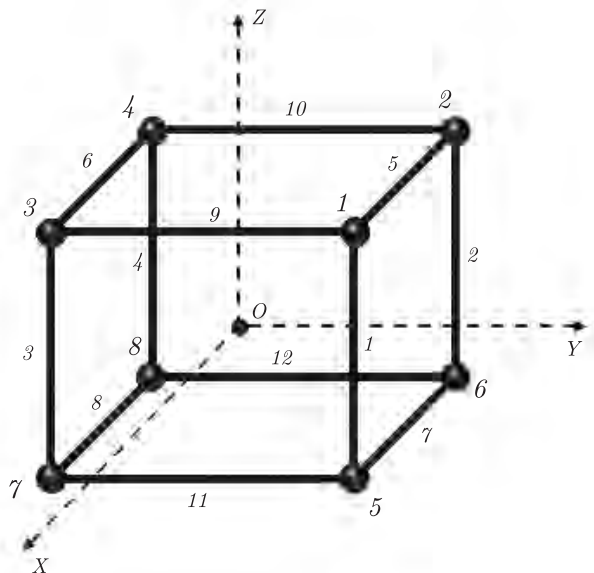


Рис. 2. Порядок нумерации ребер и вершин параллелепипеда

расстояние между одной из граней параллелепипеда и боковой цилиндрической гранью сфероцилиндра;

расстояние между одним из ребер параллелепипеда и поверхностью сфероцилиндра;

расстояние между одной из вершин параллелепипеда и поверхностью сфероцилиндра, а также построить  $d$ -уровень нормализованной  $\Phi$ -функции при  $u_1 = 0$ .

Чтобы определить расстояние между гранями параллелепипеда и сфероцилиндром, введем следующие функции:

$$\begin{aligned} \eta_1(u_2) &= x - A, & \eta_2(u_2) &= y - B, & \eta_3(u_2) &= -x - A, \\ \eta_4(u_2) &= -y - B, & \eta_5(u_2) &= z - H - w_2, & \eta_6(u_2) &= -z - H - w_1, \end{aligned}$$

где  $A = a + r$ ,  $B = b + r$ ,  $H = h + c$ .

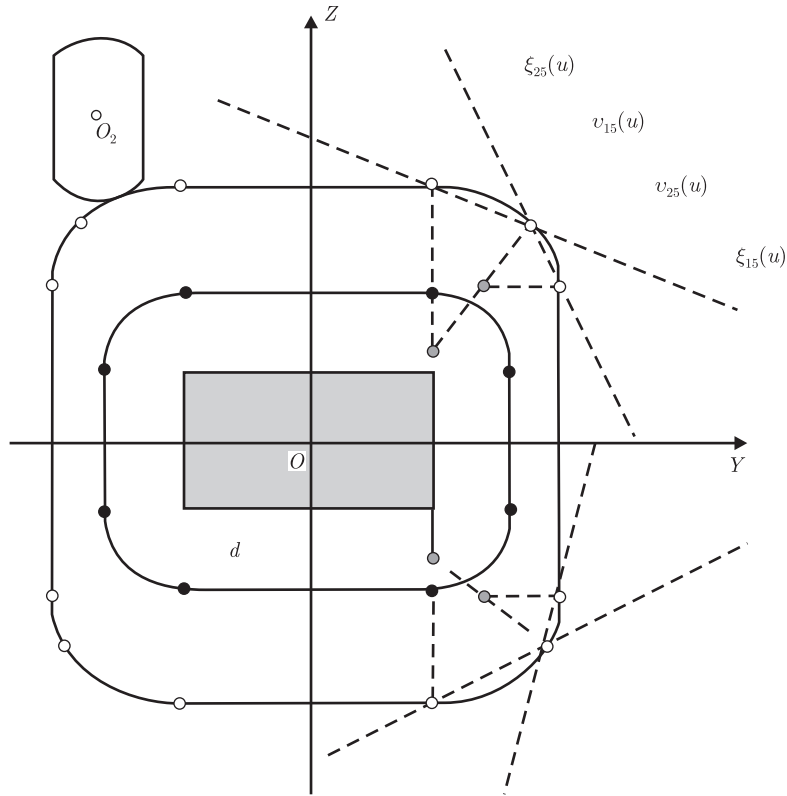


Рис. 3. Сечение поверхности  $d$ -уровня  $\Phi$ -функции плоскостью  $YOZ$

Очевидно, если хотя бы одно из неравенств  $\eta_i(u_2) \geq 0$ , то сфероцилиндр не пересекает ни одну из граней параллелепипеда. Это позволяет построить функцию

$$\chi_1(u_2) = \max_{i=1, \dots, 6} \eta_i(u_2) \tag{1}$$

такую, что если  $\chi_1(u_2) \geq 0$ , то  $\text{int } P \cap \text{int } S = \emptyset$ , где  $\text{int } P$  — внутренность  $P$  [3].

Пусть сечение поверхности  $d$ -уровня  $\Phi$ -функции плоскостью  $YOZ$  имеет вид, представленный на рис. 3, откуда видно, что поверхность  $d$ -уровня формируется не одинаково для различных ребер. Часть поверхности  $d$ -уровня, которая определяет расстояние между ребрами 1–4 и сфероцилиндром, определяется частью поверхности цилиндра, ось которого проходит через соответствующее ребро. Часть поверхности  $d$ -уровня, которая определяет расстояние между ребрами 5–12 и сфероцилиндром, определяется объединением частей поверхностей двух цилиндров, которые отсекаются с помощью плоскостей.

Для того чтобы смоделировать расположение сфероцилиндра на расстоянии  $d$  от ребер 1–4 параллелепипеда, введем такие функции:

$$v_{j_1}(u_2) = \sqrt{\varphi_x^2(u_2) + \varphi_y^2(u_2)} - r,$$

$$\zeta_{j_1}(u_2) = \varphi_x(u_2) + \varphi_y(u_2) - r,$$

где  $\varphi_x(u_2) = (-1)^{k_x} x - a$ ,  $\varphi_y(u_2) = (-1)^{k_y} y - b$ ,  $k_x, k_y \in \{0, 1\}$ ,  $j_1 = k_x + 2k_y + 1$ .

Это дает возможность построить функцию

$$\phi_{j_1}(u_2) = \min\{v_{j_1}(u_2), \zeta_{j_1}(u_2)\}, \quad (2)$$

такую, что если  $\phi_{j_1}(u_2) \geq 0$ , то  $\text{int } P \cap \text{int } S = \emptyset$ .

Для того чтобы определить расстояние между ребрами 5–8 (рис. 2) параллелепипеда и сфероцилиндром, введем следующие функции:

$$\begin{aligned} v_{1j_2}(u_2) &= \sqrt{\varphi_y^2(u_2) + (\varphi_z(u_2) - h + \tau_s)^2} - \rho_s, & \zeta_{1j_2}(u_2) &= \frac{w_s}{r} \varphi_y(u_2) + \varphi_z(u_2) - h - w_s, \\ v_{2j_2}(u_2) &= \sqrt{(\varphi_y(u_2) - r)^2 + (\varphi_z(u_2) - h)^2}, & \zeta_{2j_2}(u_2) &= \varphi_y(u_2) + \frac{r - w_s}{r + w_s} (\varphi_z(u_2) - h) - r, \end{aligned}$$

где  $\varphi_z(u_2) = (-1)^{k_z} z - c$ ,  $k_z \in \{0, 1\}$ ,  $s = \begin{cases} 1, & \text{если } j_2 \in \{7, 8\} \\ 2, & \text{если } j_2 \in \{5, 6\} \end{cases}$ ,  $j_2 = k_y + 2k_z + 5$ .

Построим функции

$$\begin{aligned} \phi_{1j_2}(u_2) &= \min\{v_{1j_2}(u_2), \zeta_{1j_2}(u_2)\}, \\ \phi_{2j_2}(u_2) &= \min\{v_{2j_2}(u_2), \zeta_{2j_2}(u_2)\}, \\ \phi_{j_2}(u_2) &= \max\{\phi_{1j_2}(u_2), \phi_{2j_2}(u_2)\}, \end{aligned} \quad (3)$$

такие, что  $\phi_{j_2}(u_2) \geq 0$ , тогда  $\text{int } P \cap \text{int } S = \emptyset$ .

Для определения расстояния между ребрами 9–12 (рис. 2) параллелепипеда и сфероцилиндром, введем следующие функции:

$$\begin{aligned} v_{1j_3}(u_2) &= \sqrt{\varphi_x^2(u_2) + (\varphi_z(u_2) - h + \tau_s)^2} - \rho_s, & \zeta_{1j_3}(u_2) &= \frac{w_s}{r} \varphi_x(u_2) + \varphi_z(u_2) - h - w_s, \\ v_{2j_3}(u_2) &= \sqrt{(\varphi_x(u_2) - r)^2 + (\varphi_z(u_2) - h)^2}, & \zeta_{2j_3}(u_2) &= \varphi_x(u_2) + \frac{r - w_s}{r + w_s} (\varphi_z(u_2) - h) - r, \end{aligned}$$

где  $s = \begin{cases} 1, & \text{если } j_3 \in \{11, 12\} \\ 2, & \text{если } j_3 \in \{9, 10\} \end{cases}$ ,  $j_3 = k_x + 2k_z + 9$ .

Это дает возможность построить функции

$$\begin{aligned} \phi_{1j_3}(u_2) &= \min\{v_{1j_3}(u_2), \zeta_{1j_3}(u_2)\}, \\ \phi_{2j_3}(u_2) &= \min\{v_{2j_3}(u_2), \zeta_{2j_3}(u_2)\}, \\ \phi_{j_3}(u_2) &= \max\{\phi_{1j_3}(u_2), \phi_{2j_3}(u_2)\}, \end{aligned} \quad (4)$$

такие, что  $\phi_{j_3}(u_2) \geq 0$ , тогда  $\text{int } P \cap \text{int } S = \emptyset$ .

На основании выражений (2)–(4) построим функцию

$$\chi_2(u_2) = \max_{j=1, \dots, 12} \phi_j(u_2), \quad (5)$$

которая обладает следующим свойством: если  $\chi_2(u_2) \geq 0$ , то  $\text{int } P \cap \text{int } S = \emptyset$ .

Из рис. 3 видно, что часть поверхности  $d$ -уровня, которая определяет расстояние между вершиной параллелепипеда и сфероцилиндром, определяется объединением частей поверхностей шара и тора, которые отсекаются с помощью плоскостей и эллиптических цилиндров. Для того чтобы смоделировать расположение сфероцилиндра на расстоянии  $d$  от вершины параллелепипеда, введем следующие функции:

$$\vartheta_i(u_2) = \sqrt{\varphi_x^2(u_2) + \varphi_y^2(u_2) + (\varphi_z(u_2) - h + \tau_s)^2} - \rho_s,$$

$$\begin{aligned}\sigma_i(u_2) &= \frac{w_s}{r} \varphi_x(u_2) + \frac{w_s}{r} \varphi_y(u_2) + \varphi_z(u_2) - h - w_s, \\ \varpi_{i1}(u_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\varphi_x(u_2) + \varphi_y(u_2) + \sqrt{2}(\varphi_z(u_2) + \tau_s - h))^2 + (\varphi_x(u_2) - \varphi_y(u_2))^2 - r}, \\ \varpi_{i2}(u_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sqrt{2}\varphi_x(u_2) + \varphi_y(u_2) + \varphi_z(u_2) + \tau_s - h)^2 + (\varphi_y(u_2) - (\varphi_z(u_2) + \tau_s - h))^2 - \rho_s}, \\ \varpi_{i3}(u_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\varphi_x(u_2) + \sqrt{2}\varphi_y(u_2) + \varphi_z(u_2) + \tau_s - h)^2 + (\varphi_x(u_2) - (\varphi_z(u_2) + \tau_s - h))^2 - \rho_s},\end{aligned}$$

где  $s = \begin{cases} 1, & \text{если } 5 \leq i \leq 8, \\ 2, & \text{если } 1 \leq i \leq 4, \end{cases} \quad i = k_x + 2k_y + 4k_z + 1.$

Эти функции определяют поверхности шара, плоскости и трех эллиптических цилиндров соответственно. А также введем в рассмотрение функции

$$\begin{aligned}\omega_i(u_2) &= \sqrt{(\sqrt{\varphi_x^2(u_2) + \varphi_y^2(u_2)} - r)^2 + (\varphi_z(u_2) - h)^2}, \\ \delta_i(u_2) &= \varphi_x(u_2) + \varphi_y(u_2) + \frac{r - w_s}{r + w_s}(\varphi_z(u_2) - h) - r, \\ \kappa_{i1}(u_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\varphi_x(u_2) + \varphi_y(u_2) + \sqrt{2}(\varphi_z(u_2) - h))^2 + (\varphi_x(u_2) - \varphi_y(u_2))^2 - r}, \\ \kappa_{i2}(u_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sqrt{2}\varphi_x(u_2) + \varphi_y(u_2) - r + \varphi_z(u_2) - h)^2 + (\varphi_y(u_2) - r - (\varphi_z(u_2) - h))^2 - r}, \\ \kappa_{i3}(u_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\varphi_x(u_2) - r + \sqrt{2}\varphi_y(u_2) + \varphi_z(u_2) - h)^2 + (\varphi_x(u_2) - r - (\varphi_z(u_2) - h))^2 - r},\end{aligned}$$

которые определяют поверхности тора, плоскости и трех эллиптических цилиндров соответственно.

Исходя из этого, сформируем функцию

$$\chi_3(u_2) = \max_{i=1, \dots, 8} \psi_i(u_2), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned}\psi_{i1}(u_2) &= \min\{\vartheta_i(u_2), \sigma_i(u_2), \varpi_{i1}(u_2), \varpi_{i2}(u_2), \varpi_{i3}(u_2)\}, \\ \psi_{i2}(u) &= \min\{\omega_i(u_2), \delta_i(u_2), \kappa_{i1}(u_2), \kappa_{i2}(u_2), \kappa_{i3}(u_2)\}, \\ \psi_i(u_2) &= \max\{\psi_{i1}(u_2), \psi_{i2}(u_2)\}, \quad i = 1, \dots, 8,\end{aligned}$$

такую, что  $\chi_3(u_2) \geq 0$ , тогда  $\text{int } P \cap \text{int } S = \emptyset$ .

На основании функций (1), (5), (6) нормализованная  $\Phi$ -функция для параллелепипеда и сфероцилиндра может быть представлена в виде

$$\Phi(u_1, u_2) = \max_{i=1, 2, 3} \chi_i(u_2 - u_1). \quad (7)$$



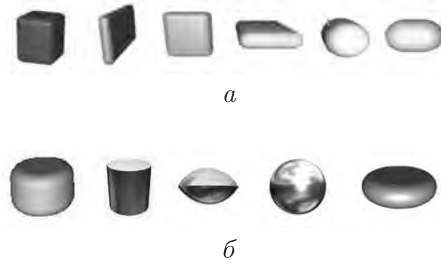


Рис. 4. Объекты, полученные из параллелепипеда и сфероцилиндра

Следует отметить, что построенная  $\Phi$ -функция (7) может быть использована для аналитического описания взаимодействия трехмерных геометрических объектов, граница которых представляет собой эквидистантную поверхность к объектам, полученным в результате вырождения метрических параметров параллелепипеда (рис. 4, а) и сфероцилиндра (рис. 4, б).

Таким образом,  $\Phi$ -функция (7) позволяет строить математические модели задач размещения параллелепипедов, сфероцилиндров и геометрических объектов, приведенных на рис. 4, с учетом заданных кратчайших расстояний между ними.

1. Стоян Ю. Г., Яковлев С. В. Математические модели и оптимизационные методы геометрического проектирования. – Киев: Наук. думка, 1986. – 268 с.
2. Stoyan Yu. G.  $\Phi$ -function and its basic properties // Доп. НАН України. – 2001. – № 10. – С. 39–44.
3. Куратовский К. Топология. Т. 1. – Москва: Мир, 1966. – 594 с.

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

*Поступило в редакцию 09.07.2012*

**В. В. Сьомкін, А. М. Чугай**

### **Нормалізована $\Phi$ -функція паралелепіпеда та сфероциліндра**

*Побудовано нормалізовану  $\Phi$ -функцію для паралелепіпеда і сфероциліндра. Дана  $\Phi$ -функція може бути використана для побудови математичної моделі задачі компоновки об'єктів з урахуванням заданих відстаней між ними.*

**V. V. Semkin, A. M. Chugay**

### **The normalized $\Phi$ -function for a parallelepiped and a spherocylinder**

*The normalized  $\Phi$ -function for a parallelepiped and a spherocylinder is built. The  $\Phi$ -function can be used for the construction of a mathematical model of a layout design problem with regard for the distances between objects.*

В. А. Устименко

## Об экстремальной теории графов и символьных вычислениях

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. Н. Трофимчуком)

Минимальную длину цикла, проходящего через выбранную вершину простого графа, назовем *цикловым индикатором вершины*. Цикловым индикатором графа определим как наибольшее значение цикловых индикаторов его вершин. Регулярный граф называется графом с *иррегулярным цикловым индикатором*, если его цикловым индикатором отличается от обхвата. В работе приводится полное решение оптимизационной задачи вычисления максимального размера  $e = e(v)$  для графов заданного порядка  $v$  с цикловым индикатором, превышающим выбранный параметр  $d$ ,  $d > 2$ . Рассматривается задача нахождения наименьшего порядка для  $k$ -регулярного графа с цикловым индикатором  $d$ . Приводится алгебраическая конструкция бесконечной семьи регулярных графов заданной степени с возрастающим иррегулярным цикловым индикатором асимптотически максимального размера. Построенная бесконечная последовательность графов заданной степени  $p^s$ , где  $p$  — произвольное нечетное простое, а  $s$  — произвольное натуральное число, образует семью графов малого мира. Обсуждаются криптографические применения этой конструкции.

**Постановка задач.** Будем предполагать, что все рассматриваемые графы являются простыми. Они являются графами симметричных бинарных отношений и не содержат петель. Будем использовать определения и обозначения [1]. В частности,  $V(G)$  и  $E(G)$  обозначают множества вершин и ребер графа  $G$ . Число  $|V(G)|$  будем называть порядком  $G$ , а параметр  $|E(G)|$  — *размером*  $G$ . Цепь в  $G$  будем называть *простой*, если все ее вершины различны. Длина цепи совпадает с числом принадлежащих ей ребер. Мы не будем различать граф  $G$  и соответствующее ему антирефлексивное бинарное отношение на множестве  $V(G)$ .

*Обхватом* графа, обозначаемым символом  $g = g(G)$ , будем называть длину кратчайшего цикла в  $G$ . Классическая экстремальная теория графов изучает максимальный размер  $e(v, F_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$ , графа порядка  $v$ , не содержащего подграфы, изоморфные графам из заданного списка  $F_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$ . Параметр  $v$  рассматривается как переменная, при этом употребляются следующие стандартные обозначения.

Пусть  $f$  и  $g$  — действительные функции, определенные на открытом интервале от  $a > 0$  до бесконечности:

- а)  $f(x) \sim g(x)$ , если  $f(x)/g(x)$  стремится к 1 при  $x$ , стремящемся к бесконечности;
- б)  $f(x) = o(g(x))$ , если  $f(x)/g(x)$  стремится к 0 при  $x$ , стремящемся к бесконечности;
- в)  $f(x) = O(g(x))$ , если существуют  $C$  и  $x_0$ , такие, что  $|f(x)| < C|g(x)|$  для всех  $x > x_0$ ;
- г)  $f(x) = \Omega(g(x))$ , если существует постоянная  $c > 0$  и неограниченная последовательность  $x_i$ ,  $i = 1, 2, \dots$ , такие, что  $|f(x_i)| > c|g(x_i)|$  для всех  $i$ .

Пусть  $C_n$  означает цикл длиной  $n$ . Известная теорема Эрдеша о четном цикле утверждает, что максимальный размер  $ex(v, C_{2k})$  графа на  $v$  вершинах, не содержащего цикла  $C_{2k}$ , равен  $O(v^{1+1/k})$ . Доказательство этого утверждения и его обобщений можно найти в [2, 3]

(см. также дальнейшие ссылки). Оно было получено вероятностным методом Эрдеша. Очевидно, что этот результат устанавливает верхнюю оценку для  $\text{ex}(v, C_{2k})$ . Известно, что при  $k = 2, 3$  и  $5$  (см. [4, 5] для  $k = 2$  и [6] для  $k = 3, 5$ ) приведенная выше оценка точна, т. е.  $\text{ex}(v, C_{2k}) = \Omega(v^{1+1/k})$ . Эквивалентность  $\text{ex}(v, C_4) \leq 1/2v^{3/2}$  была установлена в [7] и [4]. Наилучшие известные оценки снизу для  $k = 3$  и  $k = 5$  найдены в [8, 9], где было установлено, что  $\text{ex}(v, C_6)$  превышает  $1/2v^{4/3} + o(v^{4/3})$  и  $\text{ex}(v, C_{10})$  не меньше чем  $4/5^{6/5}v^{6/5}$ .

Вопрос о точности верхней оценки, приведенной в теореме о четном цикле при  $k$ , отличном от  $2, 3, 5$ , был сформулирован еще в начале 60-х. Он остается открытым и в наши дни.

Исследования максимального размера  $\text{ex}(v, C_3, C_4, \dots, C_{2n})$  графа на  $v$  вершинах без циклов  $C_3, C_4, \dots, C_{2n}$ , т. е. графов обхвата  $> 2n$ , были мотивированы как их приложениями к теории конечных геометрий и структур инцидентности, так и практическими применениями в телефонных сетях. Следствием теоремы о четном цикле является неравенство  $\text{ex}(v, C_3, C_4, \dots, C_{2n}) = O(v^{1+1/n})$ .

Ниже приведены более сильные оценки сверху

$$\text{ex}(v, C_3, C_4, \dots, C_{2n}, C_{2n+1}) < \left(\frac{1}{2}\right)^{1+1/n} v^{1+1/n} + o(v^{1+1/n}), \quad (1)$$

$$\text{ex}(v, C_3, C_4, \dots, C_{2n}) < \frac{1}{2}v^{1+1/n} + o(v^{1+1/n}). \quad (2)$$

Неравенство (1) было установлено в [5] для всех  $k > 1$ . Верхняя оценка (2) может быть получена подобными вероятностными методами (см., например, [10]). Так же, как и в случае  $\text{ex}(v, C_{2n})$ , вопрос об асимптотической точности оценок (1) и (2) решен только для  $n = 2, 3, 5$ .

Впервые общая оценка снизу вида

$$\text{ex}(v, C_3, C_4, \dots, C_n) < \Omega(v^{1+1/cn}), \quad (3)$$

где  $c$  является постоянной  $< 1/2$ , была получена Эрдешем в конце 50-х годов при изучении семейств графов большого обхвата, т. е. бесконечных семейств простых регулярных графов  $G_i$ ,  $i = 1, 2, \dots$ , степени  $k$ , порядка  $v_i$  таких, что  $g(G_i)$  превышает  $c \log_k(v_i)$ , для не зависящей от  $i$  константы  $c$ . Эрдеш доказал существование такого семейства для произвольной ограниченной степени  $k$  и константы  $c = 1/4$  своим вероятностным методом. Всего несколько конструктивных примеров семейств графов большого обхвата произвольно большой, но ограниченной степени, известно: семья графов Кэли, определенная в работе Г. А. Маргулиса [11] и детально исследованная в дальнейшем в [12], семейство алгебраических графов  $CD(n, q)$  [13] и его модификация с помощью автоморфизма порядка 2 предложена в [14]. Напомним, что  $\text{ex}(v, C_{2k})$  не может быть меньше, чем  $\text{ex}(v, C_3, C_4, \dots, C_{2k+1})$ .

Лучшая известная оценка снизу для максимального размера графа порядка  $v$  обхвата  $> 2k + 1$ , где  $k$  отлично от  $2, 3, 5$ , была получена в [13]:

$$\text{ex}(v, C_3, C_4, \dots, C_{2k+1}) = \Omega(v^{1+2/(3k-3+e)}).$$

Здесь  $e = 0$ , если  $k$  нечетно, и  $e = 1$  — для четного  $k$ .

Пусть  $G$  — простой граф и  $\text{Cind}(x)$  — минимальная длина цикла, содержащего вершину  $x$  графа  $G$ , обозначим через  $\text{Cind}(G)$  максимальное значение параметра  $\text{Cind}(x)$  по всем  $x$  из множества  $V(G)$ . Параметр  $\text{Cind}(G)$  будем называть цикловым индикатором графа  $G$ . Работа посвящена исследованию следующих вопросов.

1. Каково максимальное значение  $e(v, n)$ ,  $n > 3$  для размера (количество ребер) графа  $G$  на  $v$  вершинах цикловым индикатором  $\text{Cind}(G) > n$ ?

Напомним, что простой граф  $G$  является регулярным ( $k$ -регулярным) если его произвольная вершина имеет в точности  $k$  соседей. Далее будем полагать, что все рассматриваемые графы являются регулярными.

2. Каково минимальное значение порядка  $o(k, n)$ ,  $n > 3$ , для  $k$ -регулярного графа  $G$  с цикловым индикатором  $\text{Cind}(G) = n$ ?

Определим *семейство графов с большим цикловым индикатором* как бесконечное семейство простых регулярных графов  $G_i$  степени  $k$ , порядка  $v_i$ , таких, что  $\text{Cind}(G_i)$  превышает  $c \log_k(v_i)$  для независимой положительной константы  $c$ .

В следующей секции будет показано, что наибольшая возможная константа  $c$  в неравенстве, определяющем семейство графов с цикловым индикатором, равняется двум. Такую последовательность графов  $G_i$ , удовлетворяющих условию неравенства  $\text{Cind}(G_i)$  и  $g(G_i)$ , будем называть *семейством графов с большим иррегулярным цикловым индикатором*.

Термин иррегулярный употреблен в связи с тем, что цикловой индикатор вершины не является постоянным для всех вершин. Очевидно, что представители  $G_i$  семьи графов с переменным цикловым показателем не могут быть вершинно транзитивными, т.е. группа симметрий  $G_i$  не может действовать транзитивно на множестве  $V(G_i)$ . Напомним, что расстояние между вершинами графа определяется как минимальная длина пути между ними. С другой стороны, семья вершинно-транзитивных графов с большим цикловым индикатором будет семьей графов большого обхвата.

Диаметром графа называется максимальное расстояние между его вершинами. *Семейство графов малого мира* определяется как бесконечное семейство простых регулярных графов  $G_i$  степени  $k$ , порядка  $v_i$ , таких, что диаметр  $d(G_i)$  для  $G_i$  превышает  $c \log_k(v_i)$  для независимой положительной константы  $c$ . Известна конструкция семьи графов малого мира фиксированной степени, которая является одновременно и семьей графов с большим цикловым показателем с константой  $c = 4/3$  (см. [11, 12]). Ввиду ее вершинной транзитивности она будет и семьей большого обхвата.

Ниже приводится конструкция семьи графов с иррегулярным цикловым индикатором с максимальной константой  $c = 2$ , которая одновременно является семьей графов малого мира. Мы рассмотрим также криптографические приложения этой конструкции.

**Точные оценки и конструкции семейств графов с большим цикловым индикатором.**

**Теорема 1.**

$$e(v, 2n + 1) \Leftrightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^{1+1/n} v^{1+1/n} + o(v^{1+1/n}). \quad (4)$$

**Теорема 2.**

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{1+1/n} v^{1+1/n} < e(v, 2n) < \frac{1}{2} v^{1+1/n} + o(v^{1+1/n}). \quad (5)$$

*Замечание.* Из верхних оценок теорем 4 и 5 следуют неравенства (1) и (2).

**Лемма 1.**

$$2(1 + (k - 1) + \dots + (k - 1)^n) < o(k, 2n + 2),$$

$$1 + k(k - 1) + k(k - 1)^2 + \dots + k(k - 1)^{(n-1)} < o(k, 2n + 1).$$

**Доказательство.** Пусть  $x$  — вершина с максимальным цикловым индикатором, равным  $2n+2$  графа степени  $k$ . Рассмотрим вершину  $y$ , соседнюю с  $x$ , а также корневые деревья с корнями  $x$  и  $y$  глубиной  $n$ , не содержащие вершины  $y$  и  $x$  соответственно. Каждое из деревьев содержит  $1 + (k-1) + \dots + (k-1)^n$  вершин, причем все они различны. Таким образом устанавливается нижняя оценка для  $o(k, 2n+2)$ .

Пусть теперь  $x$  — вершина с максимальным цикловым индикатором графа степени  $k$  с цикловым индикатором  $2n+1$ . Рассмотрим корневое дерево с корнем  $x$  глубины  $n$ . Его порядок равен  $1 + k(k-1) + k(k-1)^2 + \dots + k(k-1)^{(n-1)}$ . Таким образом получается нижняя оценка для  $o(k, 2n+1)$ .

Приведенная выше лемма несколько обобщает известную лемму Тата (Tutte), устанавливающую нижнюю границу для порядка  $k$  — регулярного графа заданного обхвата.

Пусть  $F_q$  — конечное поле порядка  $q$ , являющегося степенью простого числа. Рассмотрим двудольный граф  $A(n, F_q) = A(n, q)$ , определенный на множестве точек  $P = F_q^n$  и прямых  $L = F_q^n$  через отношение инцидентности  $I: x I y$  для  $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  из  $P$  и  $y = [y_1, y_2, \dots, y_n]$  из  $L$  тогда и только тогда, когда выполняются соотношения  $y_2 - x_2 = y_1 x_1, y_3 - x_3 = x_1 y_2, y_4 - x_4 = y_1 x_3, y_5 - x_5 = x_1 y_4, \dots, y_n - x_n = x_1 y_{n-1}$  при нечетном  $n$  и  $y_n - x_n = y_1 x_{n-1}$  — при нечетном значении  $n, n > 1$ . Круглые и квадратные скобки позволяют различать точки и прямые.

**Лемма 2.** Пусть  $u_1 = [0, 0, \dots, 0], u_2 = (a_1, 0, \dots, 0), u_3 = [b_1, -a_1 b_1, a_1^2 b_1, 0, \dots, 0], \dots, u_n$  — путь в графе  $A(n, q)$  с началом в нулевой прямой длиной  $n$ . Тогда последняя координата  $z_n$  последней вершины пути  $u_n = (z_1, z_2, \dots, z_n)$  равна  $-a_1 b_1 (a_1 - a_2)(b_1 - b_2) \dots (b_{k-1} - b_k)(a_k - a_{k+1})$  при нечетном значении  $n = 2k+1$  и  $a_1 b_1 (a_1 - a_2)(b_1 - b_2) \dots (a_{k-1} - a_k)(b_{k-1} - b_k)$  при четном значении  $n = 2k$  соответственно.

**Лемма 3.** Пусть  $w_1 = (0, 0, \dots, 0), w_2 = [c_1, 0, \dots, 0], w_3 = (d_1, c_1 d_1, -d_1^2(c_1 - c_2), 0, \dots), \dots, w_n$ . Тогда две последние координаты конечного вектора (точки или прямой)  $w_n$  равны  $c_{2k} d_{2k-1} (c_1 - c_2)(d_1 - d_2) \dots (c_{k-1} - c_k)(d_{k-1} - d_k, 0)$  при нечетном  $n = 2k+1$  и  $(d_k - d_{k-1})^2 (c_1 - c_2)(d_1 - d_2) \dots (d_{k-2} - d_{k-1})(c_{k-1} - c_k, 0)$  при четном  $n = 2k$  соответственно.

Непосредственно из определения вытекает, что графы  $A(2, q)$  и  $A(3, q)$  изоморфны известным графам  $D(2, q)$  и  $D(3, q)$  обхвата  $>4$  и  $>6$  соответственно.

**Лемма 4.** Пусть  $L_t$  — преобразование множества вершин графа  $A(n, q)$ , такое, что  $L_t$  не изменяет нечетных координат точки  $x$  из  $P$  и изменяет  $x_{2i}$  на  $x_{2i} + t x_{2i-1}$ ,  $L_t y_1$  на  $y_1 + t$  и оставляет другие компоненты без изменения. Тогда  $L_t$  является автоморфизмом  $A(n, q)$ .

**Теорема 3.** Цикловой индикатор графа  $A(n, q)$  превышает  $2n$ .

**Доказательство.** Воспользуемся индукцией по  $n$ . База индукции обоснована справедливостью утверждения при  $n = 2$  и  $n = 3$ . Предположение индукции равносильно неравенству  $\text{Cind}(A(n-1, q)) > 2n - 2$ . Ввиду следствия из леммы 1  $\text{Cind}(A(n, q))$  больше или равен  $2n - 2$ . Исследуем цикловой показатель точки  $(0, 0, \dots, 0)$  графа  $A(n, q)$ . Соседом этой точки является прямая вида  $u = [a, 0, 0, \dots, 0]$ .

Заметим, что автоморфизм  $L_t$  оставляет точку  $(0, 0, \dots, 0)$  неподвижной при любом  $t$  из  $F_q$ . Преобразование  $L_{-a}$  переводит  $u$  в прямую  $[0, 0, \dots, 0]$ . Таким образом, без потери общности можем полагать, что цикл, содержащий точку  $(0, 0, \dots, 0)$ , содержит и прямую  $[0, 0, \dots, 0]$ . Цикл длиной  $n$  через нулевое ребро образуется двумя путями, описанными в леммах 2 и 3: первый из них содержит  $u_1 = [0, 0, \dots, 0], u_2 = (a_1, 0, \dots, 0), u_3 = [b_1, -a_1 b_1, a_1^2 b_1, 0, \dots, 0], \dots, u_n$ , второй образован вершинами  $w_1 = (0, 0, \dots, 0), w_2 = [c_1, 0, \dots, 0], w_3 = (d_1, c_1 d_1, -d_1^2(c_1 - c_2), 0, \dots, 0), \dots, w_n$ . Для существования цикла необ-

ходимо равенство  $w_n = u_n$  при условии, что все остальные вершины в приведенном выше списке различны и отличны от  $w_n$ . Различие вершин равносильно отличию от нуля параметров  $a_1, a_i - a_{i+1}, b_i, c_1, c_i - c_{i+1}, d_i - d_{i+1}$  при  $i > 0$ . Неравенства для  $a_i$  и  $b_i$  гарантируют отличие от нуля последней координаты вектора  $u_n$ , описанной в лемме 2. Последняя же координата вектора  $w_n$ , согласно лемме 3, равна нулю. Таким образом, условие равенства векторов  $w_n$  и  $u_n$  невыполнимо, что и означает  $A(n, q) > 2n$ . Теорема доказана.

Граф  $A(n, q)$  является двудольным, поэтому он не содержит нечетных циклов. Порядок графа  $2q^n$  не превышает  $2(1 + (q-1) + \dots + (q-1)^n)$  при  $q > 2$ . Таким образом из приведенной выше теоремы и леммы 1 получаем следующее утверждение.

**Следствие 1.** При  $q > 2$  цикловой индикатор графа  $A(n, q)$  равен  $2n + 2$ .

Пусть  $p(k)$  — наименьшая степень простого числа, превышающего  $k$ .

**Следствие 2.** Последовательность  $A(n, q)$ ,  $n = 2, 3, \dots$ , при каждом  $q$  образует семейство графов с большим цикловым индикатором со скоростью роста  $c = 2$ .

Пусть  $p(k)$  — наименьшая степень простого числа, превышающего  $k$ .

**Лемма 5.**

$$2(1 + (k-1) + (k-1)^2 + \dots + (k-1)^n) < o(k, 2n+2) < 2kp(k)^{n-1}.$$

**Теорема 4.** Последовательность  $A(n, q)$ ,  $n = 2, 3, \dots$ , при каждой нечетной степени  $q$  простого числа образует семейство графов малого мира с большим иррегулярным цикловым индикатором.

Рассмотрим естественный гомоморфизм  $h_n$  графа  $A(n, q)$  на  $A(n-1, q)$ , соответствующий операции стирания последних координат точек и прямых

$$h_n((x_1, x_2, \dots, x_n)) = (x_1, x_2, \dots, x_{n-1}), \quad h_n([y_1, y_2, \dots, y_n]) = [y_1, y_2, \dots, y_{n-1}].$$

Последовательность гомоморфизмов определяет проективный предел  $\lim A(n, q)$  при  $n$ , стремящемся к бесконечности.

**Теорема 5.** Проективным пределом последовательности графов  $A(n, q)$  является  $q$ -регулярное дерево  $T_q$ .

Напомним, что семья  $k$ -регулярных графов  $G_i$  называется семьей экспандеров, если второе собственное значение  $\lambda_1(G_i)$  каждого из графов отграничено от  $k$ .

**Теорема 6.** Графы  $A(n, q)$  образуют семью экспандеров, при этом  $\lambda_1(A(n, q))$  не превышает  $2q^{1/2}$ .

**Автоматы, определенные графами семейства  $A(n, q)$ .** Графы  $A(n, q)$  были определены в [14] как гомоморфные образы графов  $D(n, q)$ . В этой же публикации вводится цвет вершины (точки или прямой) как значение первой координаты вектора вершины. Таким образом, цвета являются элементами конечного поля  $F_q$ . В графе  $A(n, q)$  каждая вершина  $v$  имеет единственного соседа заданного цвета. Рассмотрим биективное отображение  $Dt$  из множества вершин графа  $A(n, q)$ , переводящее точку  $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  в ее соседа цвета  $x_1 + t$ , где  $t$  принадлежит полю  $F_q$ , и переводящее прямую  $y = [y_1, y_2, \dots, y_n]$  в соседнюю с ней точку цвета  $y_1 + t$ . Простой путь длиной  $s$  в графе с началом в вершине  $v$  может быть представлен как последовательность вершин  $x_0 = v, x_1 = Dt_1(x_0), x_2 = Dt_2(x_1), \dots, x_s = Dt_s(x_{s-1})$ , где последовательность  $t = t_1, t_2, \dots, t_s$  удовлетворяет условию  $t_i$  и  $-t_{i-1}$  различны при  $i = 1, 2, \dots, s$ . Пусть  $Dt$  — отображение, переводящее  $v$  в  $x_s$ . Заметим, что обратным к нему будет биекция  $Dt'$ , где  $t'$  — последовательность  $-t_s, -t_{s-1}, \dots, -t_1$ . Оказалось, что независимо от выбора

последовательности преобразование  $Dt$  является полиномиальным преобразованием вида  $(x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow (f_1(x_1, x_2, \dots, x_n), f_2(x_1, x_2, \dots, x_n), \dots, f_n(x_1, x_2, \dots, x_n))$ , где все многочлены  $f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , являются кубическими.

Пометив ребро между соседними вершинами  $v_1$  и  $v_2$  разностью их цветов, получим конечный автомат с алфавитом  $F_q$ . Семейю автоматов  $A(n, q)$  можно использовать для кодирования “потенциально бесконечного текста” над  $F_q$ . Будем считать, что открытый текст  $x$  является элементом выбранной доли, например,  $P$ . Последовательность  $t = t_1, t_2, \dots, t_s$  цветов ребер простого пути в автомате, соответствующего вычислению функции  $Dt(x)$ , назовем несократимым паролем. На векторном пространстве  $F_q^n$  рассмотрим два обратимых аффинных преобразования  $L_i$ ,  $i = 1, 2$ , вида  $x \rightarrow xA_i + b_i$ , где  $A_i$  является разреженной матрицей, а  $b_i$  — векторами вида  $(b_1, b_2, \dots, b_n)$ . Напомним, что разреженность матрицы означает ее вычислимость за  $O(n)$  шагов. Будем считать, что персональный ключ состоит из пар  $A_i, b_i$ ,  $i = 1, 2$ , и несократимого пароля  $t = t_1, t_2, \dots, t_s$ . Кодировующее отображение  $E$  — композиция  $L_1, Dt$  и  $L_2$ . Обратным к нему будет отображение  $L'_2Dt'L'_1$ , где  $L'_i$  — обратные к  $L_i$  аффинные отображения, а  $t'$  — последовательность  $-t_s, -t_{s-1}, \dots, -t_1$ . Кубическое преобразование  $E$  вычисляем с помощью одного из пакетов, реализующего символьные преобразования компьютерной алгебры. Результатом вычисления будет полиномиальное преобразование  $G: (x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow (g_1(x_1, x_2, \dots, x_n), g_2(x_1, x_2, \dots, x_n), \dots, g_n(x_1, x_2, \dots, x_n))$ , где все многочлены  $g_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , являются кубическими выражениями, записанными в виде списка упорядоченных мономов.

Список  $G$  будет служить публичным правилом (ключом), так что публичный пользователь может с его помощью кодировать информацию за не более чем  $O(n^4)$  шагов. Хозяин ключа, имеющий информацию о семействе графов, и персональный ключ может осуществлять как кодирование, так и декодирование за время  $O(n)$ . Заметим, что он может фактически использовать генератор публичных ключей, меняя параметры  $n$  (длина потенциально бесконечного текста),  $s$  (длина несократимого пароля),  $q$  (выбор алфавита). Отметим, что наилучший общий алгоритм нахождения обратного к  $G$  преобразования требует  $3^{O(n)}$  шагов, независимо от того, использует ли он идеологию базиса Гребнера или альтернативные методы. Из определения семейства графов с большим цикловым показателем следует, что при условии  $s < n$  и фиксированных аффинных преобразованиях  $L_i$ ,  $i = 1, 2$ , различным несократимым паролям соответствуют различные отображения  $G$ .

Описанный выше симметрический алгоритм имеет самостоятельную ценность как потоковый алгоритм быстрого шифрования. Если  $q$  — нечетно, то из-за связности графа при фиксированных аффинных преобразованиях  $L_i$ ,  $i = 1, 2$ , и переменных несократимых паролях произвольной длины кодирование обладает свойством транзитивности, т. е. для произвольно выбранных открытых текстов (файлов одинакового размера) существует пароль, такой, что соответствующее кодирующее отображение переводит первый текст во второй.

Заметим, что для блочных алгоритмов свойство транзитивности невозможно, так как открытый текст с периодичностью на блоках при любом кодировании переводится в новый периодичный текст. Свойство графов малого мира гарантирует транзитивность даже при ограничении пространства паролей на множество слов длиной  $O(n)$ . Кодирование при использовании таких ограниченных паролей осуществляется за  $O(n^2)$  шагов.

Важный частный случай соответствует выбору обратного к  $L_1$  аффинного преобразования в качестве  $L_2$ . Для простоты предположим, что  $s$  четно. В этом случае порядок

отображения  $G$  совпадает с порядком  $Dt$ . Как вытекает из приведенных выше результатов, в этом случае

1) любая степень отображения  $G$  в симметрической группе  $S(F_q^n)$  является либо кубическим отображением векторного пространства в себя, либо единицей;

2) если  $t_1 + t_s$  отлично от нуля, то порядок преобразования  $G$  стремится к бесконечности при возрастании параметра  $n$ .

Свойства 1 и 2 мотивируют следующий протокол смены ключа. Корреспонденты А и Б используют публичное отображение  $G$ . Они секретно выбирают натуральные числа  $K_a$  и  $K_b$ . После этого через открытый канал А посылает  $G^{K_a}$  корреспонденту Б. Пользователь Б в ответ высылает  $G^{K_b}$ . После чего пользователи А и Б вычисляют независимо общий ключ  $F$  как  $G^{K_b}$  в степени  $K_a$  и  $G^{K_a}$  в степени  $K_b$ , соответственно. Пользователи могут использовать  $F: (x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow (f_1(x_1, x_2, \dots, x_n), f_2(x_1, x_2, \dots, x_n), \dots, f_n(x_1, x_2, \dots, x_n))$  в форме массива лексикографически упорядоченных коэффициентов полиномов из правых частей  $f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , или функции от этого массива. Примером может служить одномерный массив  $(d/dx_1 + d/dx_2 + \dots + d/dx_n)^3 f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  (см. [15]).

1. *Bollobas B.* Extremal graph theory. – London: Academic Press, 1978. – 440 p.
2. *Bondy J. A., Simonovits M.* Cycles of even length in graphs // J. Combin. Theory. Ser. B. – **16**. – 1974. – P. 87–105.
3. *Faudree W., Simonovits M.* On a class of degenerate extremal graph problems // Combinatorica. – **3** (1). – 1983. – P. 83–93.
4. *Erdos P., R'enyi A., S'oc V. T.* On a problem of graph theory // Studia. Sci. Math. Hungar. – **1**. – 1966. – P. 215–235.
5. *Erdos P., Simonovits M.* Compactness results in extremal graph theory // Combinatorica. – 1982. – **2** (3). – 1982. – P. 275–288.
6. *Benson C. T.* Minimal regular graphs of girth eight and twelve // Canad. J. Math.. – **18**. – 1966. – P. 1091–1094.
7. *Brown W. G.* On graphs that do not contain Thomsen graph // Canad. Math. Bull. **9**, No 3. – 1966. – P. 281–285.
8. *Lazebnik F., Ustimenko V. A., Woldar A. J.* Polarities and  $2k$ -cycle-free graphs // Discrete Mathematics. – **197/198**. – 1999. – P. 503–513.
9. *Lazebnik F., Ustimenko V. A., Woldar A. J.* Properties of certain families of  $2k$ -cycle free graphs // J. Combin. Theory. Ser. B. – **60**, No 2. – 1994. – P. 293–298.
10. *Ustimenko V.* On the cryptographical properties of extreme algebraic graphs / Algebraic Aspects of Digital Communications // NATO Science for Peace and Security. Ser. D: Information and Communication Security, IOS Press. – 2009. – **24**. – P. 256–281.
11. *Margulis G. A.* Explicit construction of graphs without short cycles and low density codes // Combinatorica. – **2**. – 1982. – P. 71–78.
12. *Lubotsky A. R., Philips R. P., Sarnak P.* Ramanujan graphs // J. Comb. Theory. – **115**, No 2. – 1989. – P. 62–89.
13. *Lazebnik F., Ustimenko V. A., Woldar A. J.* New series of dense graphs of high girth // Bull (New Series) of AMS. – **32**, No 1. – 1995. – P. 73–79.
14. *Ustimenko V.* Linguistic dynamical systems, graphs of large girth and cryptography // J. Math. Sci. – **140**, No 3. – P. 412–434.
15. *Romanczuk U., Ustimenko V.* On the key exchange with new cubical maps based on graphs // Annales UMCS Informatica AI XI. – 2011. – **4**. – P. 11–19.

Институт телекоммуникаций и глобального  
информационного пространства НАН Украины, Киев  
Университет Марии Кюри-Склодовской, Люблин, Польша

Поступило в редакцию 07.06.2012



**В. О. Устименко**

### **Про екстремальну теорію графів і символічні перетворення**

*Мінімальну довжину цикла, що проходить крізь обрану вершину простого графу, назовемо цикловим показником вершини. Цикловий показник графу визначимо як найбільший цикловий показник його вершини. Регулярний граф називається графом з ірегулярним цикловим показником, якщо його цикловий показник відрізняється від обхвату. В роботі наводиться повний розв'язок оптимізаційної задачі обчислення максимального розміру  $e = e(v)$  графів заданого порядку  $v$  з цикловим показником, що перевищує обраний параметр  $d$ ,  $d > 2$ . Розглядається також задача знаходження найменшого порядку для  $k$ -регулярного графу з цикловим показником  $d$ . Наводиться алгебраїчна конструкція нескінченної сім'ї регулярних графів заданого степеня зі зростаючим ірегулярним цикловим показником асимптотично максимального розміру. Побудована нескінченна послідовність графів заданого степеня  $p^s$ , де  $p$  — довільне непарне просте, а  $s$  — довільне натуральне число, утворює сім'ю графів малого світу. Обговорюється криптографічне застосування цієї конструкції.*

**V. A. Ustimenko**

### **On the extremal graph theory and symbolic computations**

*Let us refer to the minimal length of a cycle passing through the given vertex of a simple graph as the cycle indicator of this vertex. The cycle indicator of a graph will be defined as the maximal cycle indicator of its vertices. A regular graph will be called the graph with irregular cycle indicator if this indicator differs from the girth. The solution of the optimization problem of computation of the maximal size  $e = e(v)$  of a graph of order  $v$  with the size greater than  $d$ ,  $d > 2$ , is given. We consider also the algebraic construction of an infinite family of regular graphs of the given degree with growing irregular cycle indicator of the asymptotically largest size. The constructed sequence of graphs with the given degree  $p^s$ , where  $p$  is an arbitrary odd prime and  $s$  is any positive integer, forms the family of small-world graphs. We discuss the cryptographic applications of this construction.*



УДК 539.3

А. А. Каминский, Е. Е. Курчаков

## О влиянии растяжения вдоль трещины в нелинейном упругом теле при наличии зоны предразрушения

(Представлено академиком НАН Украины В. Д. Кубенко)

*Рассмотрено нелинейное упругое тело с центральной трещиной нормального отрыва. Принято, что к каждой из вершин трещины примыкает зона предразрушения, окруженная зоной нелинейности. В результате численного решения соответствующей краевой задачи установлено влияние растяжения вдоль трещины на ее раскрытие, а также на параметры зоны нелинейности.*

В работе [1] выявлено влияние зоны предразрушения на раскрытие трещины нормального отрыва в нелинейном упругом теле. Настоящая работа посвящена изучению вопроса о том, как именно растяжение вдоль трещины нормального отрыва в нелинейном упругом теле сказывается на ее раскрытии в вершине, а также на размерах и форме зоны нелинейности при наличии зоны предразрушения.

**Постановка краевой задачи.** Остановимся на случае обобщенного плоского напряженного состояния. В этой связи рассмотрим тело малой толщины. Как и в работе [1], примем, что при растяжении тела в направлении, перпендикулярном трещине, у каждой вершины трещины возникает зона предразрушения. Представим ее в виде разреза, к поверхностям которого приложены некоторые напряжения, подлежащие определению при решении краевой задачи.

Ограничимся малыми деформациями. Постановку краевой задачи осуществим в перемещениях.

Для постановки краевой задачи потребуются нелинейные определяющие уравнения, связывающие компоненты тензора напряжений  $\mathbf{S}$  с компонентами тензора деформаций  $\mathbf{D}$ . Воспользуемся тензорно-линейными определяющими уравнениями в виде [1]

$$S^{\alpha\beta} = \frac{1}{\sigma} \left[ g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} D_{\gamma\delta} - \frac{\rho E}{3\rho + \sigma} g^{\alpha\beta} - \tilde{\varphi}(\Omega) \left( g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} D_{\gamma\delta} - \frac{E}{3} g^{\alpha\beta} \right) \right]. \quad (1)$$

Аргументом функции  $\tilde{\varphi}(\Omega)$  является величина

$$\Omega = \sqrt{\frac{1}{\sigma} \left( \Upsilon - \frac{E^2}{3} \right)}. \quad (2)$$

Инварианты  $E$  и  $\Upsilon$  таковы:

$$E = g^{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}; \quad \Upsilon = g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} D_{\alpha\beta} D_{\gamma\delta}. \quad (3)$$

Константы  $\rho$  и  $\sigma$  могут быть выражены через константы Ламе.

Следуя работе [2], введем постоянную  $v$ , большую нуля, и предположим, что

$$\tilde{\varphi}(\Omega) |_{\Omega \leq v} = 0; \quad \tilde{\varphi}(\Omega) |_{\Omega > v} = \frac{\Omega - v + p - \sqrt[3]{\sqrt{q^3 + r^2} - r} + \sqrt[3]{\sqrt{q^3 + r^2} + r}}{\Omega}, \quad (4)$$

где

$$p = \frac{b}{3c}; \quad q = p^2 + \frac{1}{3c}; \quad r = p^3 - \frac{1}{2c}(\Omega - v + p). \quad (5)$$

Постоянная  $v$ , а также коэффициенты  $b$  и  $c$  подразумеваются известными.

Учитывая формулы (4), приходим к заключению, что связь компонент тензора напряжений  $\mathbf{S}$  с компонентами тензора деформаций  $\mathbf{D}$ , описываемая уравнениями (1), будет линейной, если  $\Omega \leq v$ , но нелинейной, если  $\Omega > v$ . Следовательно, приходим к критерию нелинейности

$$\Omega = v. \quad (6)$$

Привлечем прямоугольную декартову систему координат  $x^1, x^2, x^3$ , характеризуемую тем, что для нее компоненты метрического тензора  $\mathbf{g}$  выразятся так:

$$g^{\varepsilon\zeta} = \begin{cases} 1 & (\varepsilon = \zeta); \\ 0 & (\varepsilon \neq \zeta). \end{cases} \quad (7)$$

Соотношения между компонентами тензора деформаций  $\mathbf{D}$  и компонентами вектора перемещений  $\mathbf{u}$  имеют вид [3]

$$D_{\varepsilon\zeta} = \frac{\partial u_\varepsilon}{\partial x^\zeta} (\varepsilon, \zeta). \quad (8)$$

В соотношениях (8) предполагается симметрирование по индексам  $\varepsilon, \zeta$ .

Подставив в уравнения (1) соотношения (8), получим

$$S^{\alpha\beta} = \frac{1}{\sigma} \left\{ \frac{1}{2} g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} \left( \frac{\partial u_\gamma}{\partial x^\delta} + \frac{\partial u_\delta}{\partial x^\gamma} \right) - \frac{\rho E}{3\rho + \sigma} g^{\alpha\beta} - \tilde{\varphi}(\Omega) \left[ \frac{1}{2} g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} \left( \frac{\partial u_\gamma}{\partial x^\delta} + \frac{\partial u_\delta}{\partial x^\gamma} \right) - \frac{E}{3} g^{\alpha\beta} \right] \right\}. \quad (9)$$

В соответствии с формулами (3), равенствами (7) и соотношениями (8)

$$E = \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial u_\beta}{\partial x^\beta}; \quad \Upsilon = \frac{1}{4} \sum_{\gamma=1}^3 \sum_{\delta=1}^3 \left( \frac{\partial u_\gamma}{\partial x^\delta} + \frac{\partial u_\delta}{\partial x^\gamma} \right) \left( \frac{\partial u_\gamma}{\partial x^\delta} + \frac{\partial u_\delta}{\partial x^\gamma} \right). \quad (10)$$

В случае обобщенного плоского напряженного состояния имеем

$$S^{\alpha\beta} = S^{\alpha\beta}(x^1, x^2) \quad (\alpha = 1, 2, \beta = 1, 2); \quad (11)$$

$$S^{\alpha\beta} = 0 \quad (\alpha = 1, 2, \beta = 3; \alpha = 3, \beta = 1, 2; \alpha = 3, \beta = 3). \quad (12)$$

Принимая во внимание равенства (12) и (7), а также первую из формул (10), на основании уравнений (9) найдем

$$\frac{\partial u_3}{\partial x^3} = \frac{3\rho + \sigma}{2\rho + \sigma} \left[ \frac{\rho}{3\rho + \sigma} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x^1} + \frac{\partial u_2}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{3} \tilde{\varphi}(\Omega) \left( 2 \frac{\partial u_3}{\partial x^3} - \frac{\partial u_1}{\partial x^1} - \frac{\partial u_2}{\partial x^2} \right) \right]. \quad (13)$$

Поскольку  $\tilde{\varphi}(\Omega) \neq 1$ , то вследствие равенств (12) и (7) из уравнений (9) вытекает, что

$$\frac{\partial u_\gamma}{\partial x^\delta} + \frac{\partial u_\delta}{\partial x^\gamma} = 0 \quad (\gamma = 1, 2, \delta = 3; \gamma = 3, \delta = 1, 2). \quad (14)$$

Опираясь на уравнения (9), согласно равенствам (7), а также первой из формул (10) и выражению (13), установим

$$\begin{aligned} S^{11} &= \frac{1}{\sigma(2\rho + \sigma)} \left[ (\rho + \sigma) \frac{\partial u_1}{\partial x^1} - \rho \frac{\partial u_2}{\partial x^2} \right] - T^{11}; & S^{12} &= \frac{1}{2\sigma} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x^2} + \frac{\partial u_2}{\partial x^1} \right) - T^{12}; \\ S^{21} &= \frac{1}{2\sigma} \left( \frac{\partial u_2}{\partial x^1} + \frac{\partial u_1}{\partial x^2} \right) - T^{21}; & S^{22} &= \frac{1}{\sigma(2\rho + \sigma)} \left[ (\rho + \sigma) \frac{\partial u_2}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial u_1}{\partial x^1} \right] - T^{22}. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь

$$\begin{aligned} T^{11} &= \frac{1}{3\sigma(2\rho + \sigma)} \tilde{\varphi}(\Omega) \left[ (3\rho + 2\sigma) \frac{\partial u_1}{\partial x^1} - (3\rho + \sigma) \frac{\partial u_2}{\partial x^2} - \sigma \frac{\partial u_3}{\partial x^3} \right]; \\ T^{12} &= \frac{1}{2\sigma} \tilde{\varphi}(\Omega) \left( \frac{\partial u_1}{\partial x^2} + \frac{\partial u_2}{\partial x^1} \right); & T^{21} &= \frac{1}{2\sigma} \tilde{\varphi}(\Omega) \left( \frac{\partial u_2}{\partial x^1} + \frac{\partial u_1}{\partial x^2} \right); \\ T^{22} &= \frac{1}{3\sigma(2\rho + \sigma)} \tilde{\varphi}(\Omega) \left[ (3\rho + 2\sigma) \frac{\partial u_2}{\partial x^2} - (3\rho + \sigma) \frac{\partial u_1}{\partial x^1} - \sigma \frac{\partial u_3}{\partial x^3} \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

Уравнения равновесия в компонентах тензора напряжений  $\mathbf{S}$  имеют вид [3]

$$\frac{\partial S^{\alpha\beta}}{\partial x^\beta} = 0.$$

Эти уравнения в силу формул (11) и равенств (12) сводятся к следующим уравнениям:

$$\frac{\partial S^{11}}{\partial x^1} + \frac{\partial S^{12}}{\partial x^2} = 0; \quad \frac{\partial S^{21}}{\partial x^1} + \frac{\partial S^{22}}{\partial x^2} = 0. \quad (17)$$

Допуская, что константы  $\rho$  и  $\sigma$  не зависят от координат  $x^1, x^2$ , на основании уравнений (17), внося в них уравнения (15), выведем

$$\begin{aligned} \frac{\rho + \sigma}{\sigma(2\rho + \sigma)} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^1 \partial x^1} + \frac{1}{2(2\rho + \sigma)} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^1 \partial x^2} + \frac{1}{2\sigma} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2 \partial x^2} &= Q^1; \\ \frac{1}{2\sigma} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^1 \partial x^1} + \frac{1}{2(2\rho + \sigma)} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^1 \partial x^2} + \frac{\rho + \sigma}{\sigma(2\rho + \sigma)} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2 \partial x^2} &= Q^2. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь

$$Q^1 = \frac{\partial T^{11}}{\partial x^1} + \frac{\partial T^{12}}{\partial x^2}; \quad Q^2 = \frac{\partial T^{21}}{\partial x^1} + \frac{\partial T^{22}}{\partial x^2}. \quad (19)$$

Предположим, что известны компоненты единичного вектора внешней нормали  $\mathbf{n}$  к поверхностям тела, а также трещины и разрезом. На этих поверхностях зададим компоненты вектора напряжений  $\mathbf{P}$ .

Граничные условия для компонент тензора напряжений  $\mathbf{S}$  имеют вид [3]

$$S^{\alpha\beta}n_\beta = P^\alpha.$$

Эти условия в силу равенств (12) сводятся к таким условиям:

$$S^{11}n_1 + S^{12}n_2 = P^1; \quad S^{21}n_1 + S^{22}n_2 = P^2. \quad (20)$$

Внося в условия (20) уравнения (15), выведем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sigma(2\rho + \sigma)} \left[ (\rho + \sigma) \frac{\partial u_1}{\partial x^1} - \rho \frac{\partial u_2}{\partial x^2} \right] n_1 + \frac{1}{2\sigma} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x^2} + \frac{\partial u_2}{\partial x^1} \right) n_2 &= P^1 + R^1; \\ \frac{1}{2\sigma} \left( \frac{\partial u_2}{\partial x^1} + \frac{\partial u_1}{\partial x^2} \right) n_1 + \frac{1}{\sigma(2\rho + \sigma)} \left[ (\rho + \sigma) \frac{\partial u_2}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial u_1}{\partial x^1} \right] n_2 &= P^2 + R^2. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь

$$R^1 = T^{11}n_1 + T^{12}n_2; \quad R^2 = T^{21}n_1 + T^{22}n_2. \quad (22)$$

Будем считать, что тело является прямоугольным, а трещина располагается по центру. Пусть оси симметрии тела совпадают с осями  $x^1, x^2$ .

Положим, что компоненты  $P^\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ) равномерно распределены по поверхностям тела, а также трещины и разрезом. Поэтому будет достаточно рассмотреть лишь четвертую часть тела, например, располагающуюся в первом квадранте (рис. 1).

Отметим, что вершины трещины и разреза — это точка  $A$  с координатами  $x^1 = 0, x^2 = f$  и точка  $B$  с координатами  $x^1 = 0, x^2 = g$  соответственно.

Из симметрии относительно оси  $x^2$  следует, что в вершине разреза

$$u_1 = 0. \quad (23)$$

Обособим вблизи вершины разреза точку  $(a^1, a^2)$ . Записав координаты вершины разреза в виде  $a^1 + \varepsilon^1, a^2 + \varepsilon^2$ , а затем составив кратный ряд Тейлора, расположенный по степеням  $\varepsilon^1, \varepsilon^2$ , придем к уравнению

$$\begin{aligned} -u_2 + u_2(a^1, a^2) + \frac{\partial u_2}{\partial x^1} \Big|_{(a^1, a^2)} \varepsilon^1 + \frac{\partial u_2}{\partial x^2} \Big|_{(a^1, a^2)} \varepsilon^2 + \\ + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^1 \partial x^1} \Big|_{(a^1, a^2)} \varepsilon^1 \varepsilon^1 + 2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^1 \partial x^2} \Big|_{(a^1, a^2)} \varepsilon^1 \varepsilon^2 + \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2 \partial x^2} \Big|_{(a^1, a^2)} \varepsilon^2 \varepsilon^2 \right) = 0. \end{aligned} \quad (24)$$

Подчеркнем, что уравнения (18) и (21), а также (23) и (24) являются разрешающими для компонент  $u_1, u_2$ .

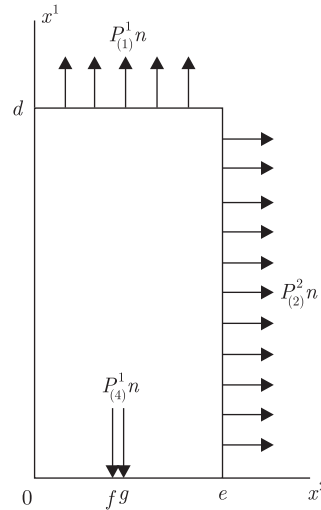


Рис. 1

**Числовой пример.** Исследуем влияние растяжения вдоль трещины на ее раскрытие в вершине, а также на размеры и форму зоны нелинейности.

Данные, использованные при решении краевой задачи, позаимствованы из работы [1].

Для констант  $\rho$  и  $\sigma$  имеем:

$$-\rho = 0,046 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}; \quad \sigma = 0,222 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}.$$

Для постоянной  $v$ , а также коэффициентов  $b$  и  $c$  имеем:

$$v = 3,25 \cdot 10^2 \text{ Па}^{1/2}; \quad b = 0,1964347 \cdot 10^{-2} \text{ Па}^{-1/2}; \quad c = 0,5632820 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}.$$

Были заданы

$$d = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}; \quad e = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}; \quad f = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}; \quad g = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ м};$$

$$-\varepsilon^1 = \varepsilon^2 = 0,02 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Полагалось, что

$$P^\alpha(d, x^2) = P_{(1)}^\alpha, \quad \text{если } x^2 \in [0, e];$$

$$P^\alpha(x^1, e) = P_{(2)}^\alpha, \quad \text{если } x^1 \in [0, d];$$

$$P^\alpha(0, x^2) = \begin{cases} P_{(3)}^\alpha, & \text{если } x^2 \in [0, f]; \\ P_{(4)}^\alpha, & \text{если } x^2 \in [f, g], \end{cases}$$

причем

$$P_{(1)}^2 = P_{(2)}^1 = P_{(3)}^1 = P_{(3)}^2 = P_{(4)}^2 = 0.$$

Укажем, что  $P_{(1)}^1$  оставалось неизменным, равным  $5,00 \cdot 10^7$  Па. Вместе с тем,  $P_{(2)}^2$  придавалось несколько значений. При этом  $P_{(4)}^1$  задавалось из условия, что компонента  $S^{11}$  должна принимать в вершине разреза такое же значение, как и на его верхней поверхности.

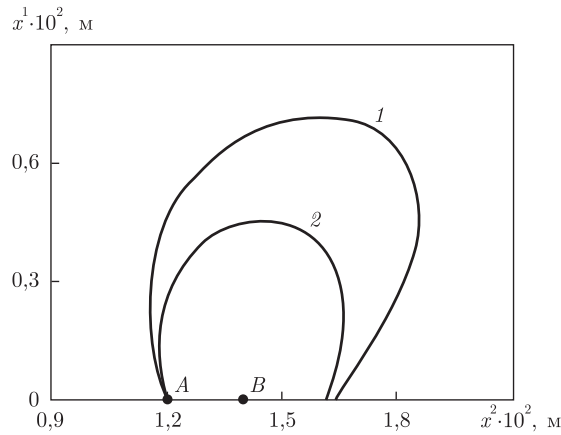


Рис. 2

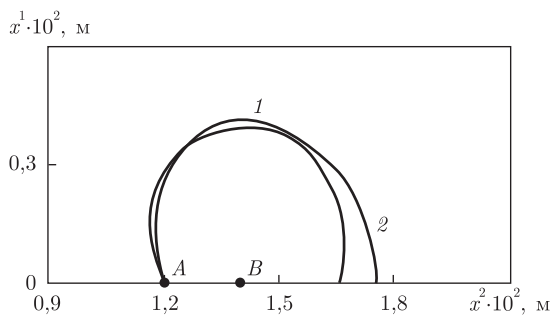


Рис. 3

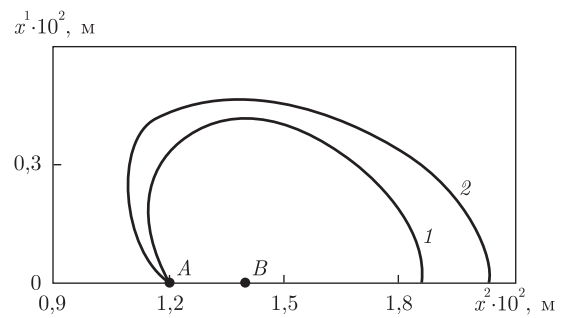


Рис. 4

Решение уравнений (18) и (21), а также (23) и (24) (с учетом формул (19) и (22), (16), (4), (5), (2), (10), равенств (14), выражения (13)) найдено численно, для чего использован метод последовательных приближений Ильюшина [4]. В результате установлено раскрытие трещины в вершине, т.е.  $u_1(0, f) \equiv u_1^A$ .

Следует сказать, что растяжение вдоль трещины оказало слабое влияние как на напряжение, приложенное к верхней поверхностям разреза, так и на раскрытие трещины в вершине. Интересно, что с увеличением  $P_{(2)}^2$  характер его воздействия, как это явствует из табл. 1, менялся. Действительно,  $P_{(4)}^1$  и  $u_1^A$  сначала несущественно уменьшались, а потом — увеличивались.

Таблица 1

$P_{(2)}^2 \cdot 10^{-7}$ , Па	$-P_{(4)}^1 \cdot 10^{-7}$ , Па	$u_1^A \cdot 10^6$ , м
0,00	14,14	6,907
1,00	14,21	6,824
2,00	14,25	6,784
3,00	14,24	6,777
4,00	14,21	6,797
5,00	14,16	6,838
6,00	14,08	6,896
7,00	13,99	6,971
8,00	13,89	7,062

Граница зоны нелинейности определена по критерию (6) с помощью формул (10) и равенств (14). Она изображена на рис. 2–4.

Итак, растяжение вдоль трещины привело к значительному изменению протяженности зоны нелинейности в направлениях осей  $x^1$ ,  $x^2$ . Важно, что по мере увеличения  $P_{(2)}^2$  (см. табл. 1) наблюдалась существенная трансформация зоны нелинейности. Так, из рис. 2 (кривые 1 и 2 получены при первом и четвертом значениях  $P_{(2)}^2$ ) видно, что протяженность зоны нелинейности стала меньшей в обоих направлениях. Далее, из рис. 3 (кривые 1 и 2 получены при пятом и седьмом значениях  $P_{(2)}^2$ ) видно, что протяженность зоны нелинейности оказалась меньшей в направлении оси  $x^1$ , но большей в направлении оси  $x^2$ . Наконец, из рис. 4 (кривые 1 и 2 получены при восьмом и девятом значениях  $P_{(2)}^2$ ) видно, что протяженность зоны нелинейности стала большей в обоих направлениях.

1. Каминский А. А., Курчаков Е. Е. Моделирование зоны предразрушения у вершины трещины в нелинейном упругом теле // Прикл. механика. — 2011. — 47, № 6. — С. 149–158.
2. Каминский А. А., Курчаков Е. Е., Гаврилов Г. В. О влиянии растягивающей вдоль трещины нагрузки на формирование зоны пластичности в анизотропном теле // Там же. — 2010. — 46, № 6. — С. 27–42.
3. Сокольников И. С. Тензорный анализ. — Москва: Наука, 1971. — 376 с.
4. Ильюшин А. А. Некоторые вопросы теории пластических деформаций // Прикл. математика и механика. — 1943. — 7, № 4. — С. 245–272.

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

*Поступило в редакцию 20.07.2012*

**А. О. Камінський, Є. Є. Курчаков**

### **Про вплив розтягнення вздовж тріщини в нелінійному пружному тілі за наявності зони передруйнування**

*Розглянуто нелінійне пружне тіло із центральною тріщиною нормального відриву. Прийнято, що до кожної з вершин тріщини примикає зона передруйнування, оточена зоною нелінійності. В результаті чисельного розв'язання відповідної крайової задачі встановлено вплив розтягнення вздовж тріщини на її розкриття, а також на параметри зони нелінійності.*

**A. A. Kaminsky, E. E. Kurchakov**

### **On the influence of tension along the crack in a nonlinear elastic body in the presence of a prefracture zone**

*A nonlinear elastic body with a central opening-mode crack is considered. It is suggested that both crack tips are in contact with a prefracture zone enveloped by a domain of nonlinearity. By solving the associated boundary-value problem numerically, the influence of the tension along the crack on its opening displacement and on parameters of the domain of nonlinearity is estimated.*



## Установившийся приток к дренажу в несвязном грунте с локально-упорядоченной структурой

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. Я. Олейником)

*Предложен новый способ аппроксимации эмпирической зависимости коэффициента фильтрации несвязных несуггезионных грунтов от градиента напора. Сформулирована и строго решена нелинейная задача установившейся осесимметричной фильтрации к дрене с учетом локальной переориентации несферических частиц скелета. На многочисленных примерах выполнена оценка значимости деформационного эффекта.*

При устройстве дренажей в несвязных и малосвязных грунтах нередко несферические частицы скелета под действием резко возросшей гидродинамической силы переориентируются вдоль фильтрационного течения. При этом заметно уменьшается сопротивление жидкости со стороны твердой фазы грунта и, как следствие, увеличиваются его проницаемость и коэффициент фильтрации. Хотя подобные трансформации скелета, как правило, локализованы вблизи сильных источников возмущения фильтрационного режима, какими как раз и являются разнообразные дренажи, тем не менее их влияние распространяется на всю область движения вплоть до контура питания. О существовании и предположительной значимости этого (второго) типа фильтрационных деформаций известно давно [1]. Однако их систематическое изучение сначала экспериментальными методами [2, 3], а затем и теоретическими проведено только в последнее время.

В цикле работ [4–6] фактически разработана теория установившейся фильтрации на фоне дренажа в несвязных несуггезионных грунтах с частично упорядоченной структурой. В ее основу положена зависимость между коэффициентом фильтрации  $k$  и градиентом напора  $I$ , характеризующим вышеупомянутую силу, в форме непрерывной кусочно-линейной функции [4]. С ее помощью удалось в принципе правильно отразить истинный характер связи между  $k$  и  $I$ , установленный эмпирическим путем [2]. Но при таком подходе существенно осложняется решение математических задач дренажа в грунтах, которые деформированы описанным выше способом. Так, возникает необходимость выделения в области деформаций двух характерных зон (предельной и частичной деформаций) и в результате появляются две внутренние границы. Их положение заранее не известно и должно находиться в ходе решения поставленной задачи.

В настоящей работе предлагается другая форма аппроксимационного выражения, которая дает возможность, во-первых, существенно упростить выкладки, конечные формулы, уравнения и процедуру вычислений, во-вторых, несколько улучшить качество приближения эмпирических данных. Итак, во всех отношениях более подходящей является следующая гиперболическая функция

$$k(I) = k_0 + \frac{(k_u - k_0)(I - I_k)}{I + K}. \quad (1)$$

Здесь  $k_0$ ,  $k_u$  — исходный и предельный (при  $I \rightarrow \infty$ ) коэффициенты фильтрации;  $I_k$  — критический градиент напора;  $K$  — эмпирическая константа, сродственная известной в биологии, физической химии константе полунасыщения. Зависимость (1) отражает асимптотическое стремление проницаемости грунта к максимальному (предельному) значению, что точнее отвечает фактажу при больших градиентах. Из (1) вытекают важные частные случаи, а именно:

$$\begin{aligned} k &= k_0 & \text{при} & \quad I = I_k, \\ k &\rightarrow k_u & \text{при} & \quad I \rightarrow \infty, \\ k &= k_u & \text{при} & \quad K = -I_k, \end{aligned}$$

которые точно соответствуют физике явления. После простых преобразований (1) зависимость  $k(I)$  представляется в более компактном виде

$$k(I) = \frac{k_u I + a}{I + K}, \quad (2)$$

где  $a = k_0 K - (k_u - k_0) I_k$ .

Данная работа имеет, прежде всего, прикладной характер и поэтому ее основной целью являются рекомендации по упрощенному учету фильтрационных деформаций рассматриваемого типа в инженерных расчетах различных дренажей. Исходя из этого, был проведен теоретический анализ установившегося притока жидкости к цилиндрическому стоку в несвязном несупфозионном однородном грунте при заданном перепаде напоров на границах области движения. Полагалось, что степень деформаций тесно связана с интенсивностью фильтрационного процесса. Фактически таким образом удалось оценить лишь минимальные последствия локального упорядочения структуры грунта, которые в действительности могут быть заметно серьезнее. Постановка соответствующей математической задачи включает систему уравнений фильтрации

$$\frac{d}{dr} \left( r I \frac{k_u I + a}{I + K} \right) = 0, \quad \frac{d}{dr} \left( r \frac{dh_0}{dr} \right) = 0; \quad (3)$$

условия на дрене и контуре питания

$$r = R_d, \quad h_I = H_d; \quad r = R, \quad h_0 = H_R; \quad (4)$$

условия сопряжения напоров и расходов на границе между деформированным и недеформированным грунтом

$$r = R_k, \quad h_I = h_0; \quad \frac{dh_I}{dr} = \frac{dh_0}{dr} \quad (5)$$

и, наконец, дополнительное условие для определения неизвестного радиуса области деформаций  $R_k$

$$r = R_k, \quad \frac{dh_0}{dr} = I_k. \quad (6)$$

Здесь  $h_I$ ,  $h_0$  — напоры в области деформаций ( $R_d \leq r \leq R_k$ ) и недеформированном грунте ( $R_k < r \leq R$ );  $I = dh_I/dr$ ;  $H_d$ ,  $H_R$  — напоры на внешних границах области движения;  $R_d$ ,  $R$  — радиусы дрены и контура питания.

В результате двойного интегрирования второго уравнения (3) последовательно находились

$$\frac{dh_0}{dr} = \frac{q}{2\pi k_0 r}, \quad (7)$$

$$h_0 = H_R + \frac{q}{2\pi k_0} \ln \frac{r}{R}, \quad (8)$$

где  $q$  — удельный расход дрены, величина которого пока не известна. Интегрирование первого уравнения (3) дало квадратное уравнение относительно  $I$

$$k_u I^2 + \left(a - \frac{q}{2\pi r}\right) I - \frac{qK}{2\pi r} = 0. \quad (9)$$

Из (9) следует

$$\frac{dh_I}{dr} = \frac{1}{2k_u r} \left( \frac{q}{2\pi} - ar + \sqrt{\left(\frac{q}{2\pi} - ar\right)^2 + \frac{2k_u K q}{\pi} r} \right). \quad (10)$$

Решение уравнения (10) при первом условии (4) выражается зависимостью

$$h_I = H_d + \frac{1}{2\pi k_u} \int_{R_d}^r \frac{q - 2\pi a \xi + \sqrt{(q - 2\pi a \xi)^2 + 4\pi k_u K q \xi}}{\xi} d\xi. \quad (11)$$

Далее вводятся безразмерные переменные и параметры:

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{I,0} &= \frac{h_{I,0} - H_d}{H_R - H_d}, & \bar{r} &= \frac{r}{R_d}, & \bar{R} &= \frac{R}{R_d}, & \bar{k}_u &= \frac{k_u}{k_0}, \\ \bar{q} &= \frac{q}{2\pi k_0 (H_R - H_d)}, & \bar{a} &= \frac{R_d a}{k_0 (H_R - H_d)}, & \bar{K} &= \frac{R_d K}{H_R - H_d}. \end{aligned}$$

Тогда выражения для приведенных напоров принимают окончательный вид

$$\tilde{h}_I(\bar{r}) = \frac{1}{2\bar{k}_u} [\bar{q} \ln \bar{r} - \bar{a}(\bar{r} - 1) + Y(\bar{r}, \bar{q})], \quad (12)$$

$$\tilde{h}_0(\bar{r}) = 1 + \bar{q} \ln \frac{\bar{r}}{\bar{R}}. \quad (13)$$

Здесь

$$\begin{aligned} Y(\bar{r}, \bar{q}) &= y(\bar{r}, \bar{q}) - y(1, \bar{q}), \\ y(\bar{r}, \bar{q}) &= \sqrt{\bar{a}^2 \bar{r}^2 + 2\varphi \bar{q} \bar{r} + \bar{q}^2} + \frac{\varphi \bar{q}}{\bar{a}} \ln \left| 2\bar{a} \sqrt{\bar{a}^2 \bar{r}^2 + 2\varphi \bar{q} \bar{r} + \bar{q}^2} + 2\bar{a}^2 \bar{r} + 2\varphi \bar{q} \right| - \\ &\quad - \bar{q} \ln \left| \frac{2\bar{q} \sqrt{\bar{a}^2 \bar{r}^2 + 2\varphi \bar{q} \bar{r} + \bar{q}^2}}{\bar{r}} + \frac{2\bar{q}^2}{\bar{r}} + 2\varphi \bar{q} \right|, \\ \varphi &= 2\bar{k}_u \bar{K} - \bar{a}, & \bar{a} &= \bar{K} - (\bar{k}_u - 1) \bar{I}_k. \end{aligned}$$

Уравнение относительно расхода  $\bar{q}$  составлено с использованием выражений (12), (13) и первого условия (5)

$$\frac{1}{2k_u} [\bar{q} \ln \bar{R}_k - \bar{a}(\bar{R}_k - 1) + Y(\bar{R}_k, \bar{q})] - \bar{q} \ln \frac{\bar{R}_k}{\bar{R}} = 1. \quad (14)$$

Связь между  $\bar{R}_k$  и  $\bar{q}$  вытекает из условия (6), выражения (7) и имеет вид

$$\bar{R}_k = \frac{\bar{q}}{\bar{I}_k}, \quad (15)$$

где  $\bar{I}_k = I_k/I_0$ ,  $I_0 = (H_R - H_d)/R_d$ . С учетом (15) уравнение (14) преобразовано следующим образом:

$$\bar{q} \left( \frac{1}{2k_u} \ln \frac{\bar{q}}{\bar{I}_k} - \ln \frac{\bar{q}}{\bar{I}_k \bar{R}} - \frac{\bar{a}}{2k_u \bar{I}_k} \right) + \frac{1}{2k_u} Y(\bar{q}) = 1 - \frac{\bar{a}}{2k_u}. \quad (16)$$

Относительный коэффициент фильтрации в пределах области деформаций  $\bar{k}_I$  является переменным и описывается функцией

$$\bar{k}_I(\bar{r}) = \frac{2\bar{k}_u \bar{q}}{\bar{q} - \bar{a}\bar{r} + \sqrt{\bar{a}^2 \bar{r}^2 + 2\varphi \bar{q}\bar{r} + \bar{q}^2}}. \quad (17)$$

Выделить и количественно оценить эффект от рассматриваемых деформаций позволяет сопоставление приведенного выше решения с известным строгим решением аналогичной задачи для недеформированного грунта. Последнее представляется следующими простыми зависимостями в безразмерной форме для приведенного напора  $\tilde{h}$  и относительного расхода  $\bar{q}_0$ :

$$\tilde{h} = \frac{\ln \bar{r}}{\ln \bar{R}}, \quad \bar{q}_0 = \frac{1}{\ln \bar{R}}. \quad (18)$$

Упростить вычисления и существенно расширить область применения выведенных расчетных формул (12), (13), (17) и уравнения (16) удастся, привлекая метод фильтрационных сопротивлений [7–9]. Основополагающим при этом является такое выражение для дренажного расхода соответственно в размерной и безразмерной формах:

$$q = k_0 \frac{H_R - H_d}{\Phi_0 + \Phi_a}, \quad \bar{q} = \frac{1}{2\pi(\Phi_0 + \Phi_a)}, \quad (19)$$

где  $\Phi_0$  — фильтрационное сопротивление совершенной трубчатой дрены в недеформированном грунте;  $\Phi_a$  — дополнительное сопротивление за счет влияния разнообразных факторов, осложняющих ее работу. В развитие указанного метода предлагается в общую величину  $\Phi$  ( $\Phi = \Phi_0 + \Phi_a$ ) также включать специальную компоненту  $\Phi_f$ , которая бы аккуратно отражала в расчетах дренажа улучшение проницаемости грунта вследствие фильтрационных деформаций. Согласно (16), (19),

$$\Phi_f = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\bar{q}} - \ln \bar{R} \right) = \frac{1}{4\pi \bar{k}_u} \left[ \frac{\bar{a}}{\bar{q}} - \frac{\bar{a}}{\bar{I}_k} + \frac{1}{\bar{q}} Y(\bar{q}) - (2\bar{k}_u - 1) \ln \frac{\bar{q}}{\bar{I}_k} \right], \quad (20)$$

где  $\bar{q}$  вычисляется из уравнения (16).

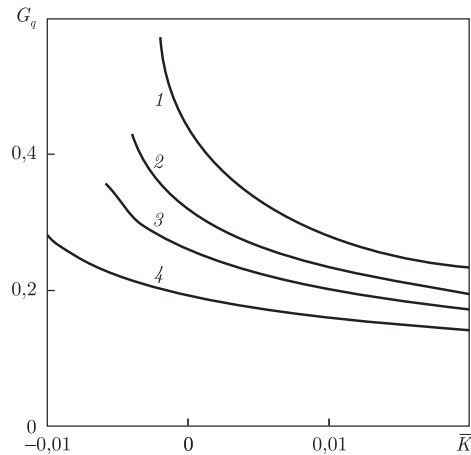


Рис. 1. Графики зависимости  $G_q(\bar{K})$ : 1 —  $\bar{I}_k = 0,002$ ; 2 —  $\bar{I}_k = 0,004$ ; 3 —  $\bar{I}_k = 0,006$ ; 4 —  $\bar{I}_k = 0,01$

Количественный анализ выполнялся на многочисленных примерах с целью иллюстрации полученных точных расчетных формул и уравнения, а также оценки значимости фильтрационных деформаций второго типа для притока жидкости к дрене. Базовая исходная информация содержала типичные значения модельных параметров  $\bar{R}(500)$ ,  $\bar{k}_u(2)$ ,  $\bar{I}_k(0,005)$ , причем значение  $\bar{R}$  было фиксированным во всех примерах, а  $\bar{k}_u$ ,  $\bar{I}_k$  в отдельных сериях дискретно менялись. Основное же внимание уделялось изучению влияния на фильтрационные характеристики нового параметра  $\bar{K}$ , контролирующего реакцию проницаемости грунта на изменение гидродинамической силы. Предметом расчетов стали, прежде всего, относительный расход  $\bar{q}$ , а также во многом определяемые им распределение приведенного напора в области движения  $\tilde{h}(\bar{r})$  и фильтрационное “сопротивление”  $\Phi_f$ . Здесь кавычки употреблены, чтобы подчеркнуть нетрадиционный смысл этого понятия при учете фильтрационных деформаций. Наиболее показательным является расходный параметр  $G_q$ , введенный как  $1 - \bar{q}_0/\bar{q}$  и, таким образом, позволяющий непосредственно выражать деформационный эффект в относительных единицах.

В первую очередь указанный эффект характеризовался с помощью зависимости  $G_q$  от  $\bar{K}$  при разных значениях градиента  $\bar{I}_k$ . Рассчитанные из уравнения (16) фактические значения  $\bar{q}$  и по формуле (18) эталонные  $\bar{q}_0$  использовались при определении  $G_q$ , а построенные таким образом кривые  $G_q(\bar{K})$  изображены на рис. 1. Минимальные в примерах значения  $\bar{K}$  равны  $\bar{I}_k$  и отвечают предельной ситуации. При этом деформации, согласно (1), приводят к скачкообразному повышению коэффициента фильтрации до предельного значения  $k_u$  везде, где справедливо условие  $I > I_k$ , причем независимо от величины  $I$ . Максимальный прирост расхода здесь составил 57,4% ( $\bar{K} = -\bar{I}_k = -0,002$ ). Естественно, что любое увеличение способности грунта к деформациям, выражаемой критическим градиентом, ведет к расширению области деформаций и, как следствие, к соразмерному усилению приточности жидкости к дрене.

Безусловно, степень деформаций и их последствия для действия дренажа должны в значительной мере зависеть от предельного коэффициента  $\bar{k}_u$ . Поэтому далее  $G_q$  систематически вычислялось при изменении  $\bar{k}_u$  в широком диапазоне его реальных значений — от 1 до 2,5. В данной серии примеров  $\bar{K}$  менялось уже дискретно. Соответствующие им кривые показаны на рис. 2 и также свидетельствуют о возможном увеличении расхода дрены за счет массовой переориентации частиц скелета на несколько десятков процентов.

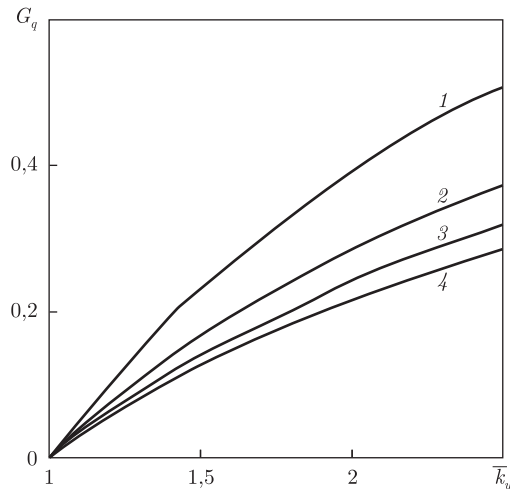


Рис. 2. Графики зависимости  $G_q(\bar{k}_u)$ : 1 —  $\bar{K} = -0,005$ ; 2 —  $\bar{K} = 0$ ; 3 —  $\bar{K} = 0,005$ ; 4 —  $\bar{K} = 0,01$

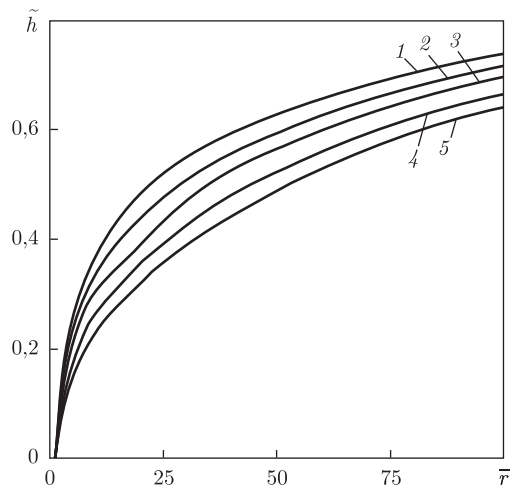


Рис. 3. Профили приведенного напора: 1 —  $\bar{k}_u = 1$ ; 2 —  $\bar{k}_u = 1,25$ ; 3 —  $\bar{k}_u = 1,5$ ; 4 —  $\bar{k}_u = 2$ ; 5 —  $\bar{k}_u = 2,5$

Определение величины  $\bar{q}$  также необходимо при расчетах других фильтрационных характеристик и, прежде всего, напора в области движения, коэффициента фильтрации в области деформаций. На рис. 3 представлены профили приведенного напора, описываемые функциями  $\tilde{h}_I(\bar{r})$ ,  $\tilde{h}_0(\bar{r})$ , которые рассчитаны по формулам (12), (13) с учетом предварительно найденных из уравнения (16) значений  $\bar{q}$ . Эталонным здесь является профиль 1, вычисленный по (18). Очевидно существенное различие в положении его и других профилей, так что гидравлические потери в деформированном грунте происходят более равномерно, а их общая величина не меняется вследствие увеличения скорости фильтрации.

В заключение конкретизировалась связь “сопротивления”  $\Phi_f$  опять с  $\bar{K}$ . Семейство кривых  $\Phi_f(\bar{K})$ , отвечающих разным значениям  $\bar{k}_u$ , приведено на рис. 4. Важность роли деформаций в фильтрационном процессе здесь подтверждается путем сравнения рассчитанных значений  $\Phi_f$  с базовым  $\Phi_0$ . Поскольку последнее при  $\bar{R} = 500$  равно 0,989, то, судя по рис. 4, величина  $\Phi_f$  нередко составляет значимую часть общего фильтрационного сопротивления  $\Phi$  и поэтому окончательное значение  $\Phi$  в таких случаях ощутимо уменьшается. Понятно, что

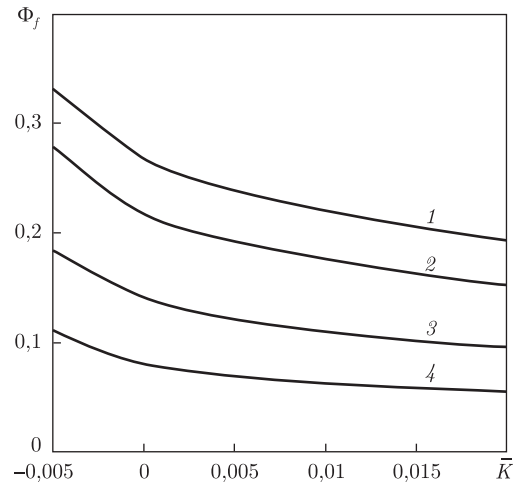


Рис. 4. Графики зависимости  $\Phi_f(\bar{K})$ : 1 —  $\bar{k}_u = 2,5$ ; 2 —  $\bar{k}_u = 2$ ; 3 —  $\bar{k}_u = 1,5$ ; 4 —  $\bar{k}_u = 1,25$

при использовании расчетных методов, которые основываются на методе фильтрационных сопротивлений, применительно к несвязным грунтам необходимо и достаточно корректировать  $\Phi$  путем вычитания из него  $|\Phi_f|$ . Последующие схемы определения фильтрационных характеристик, обоснование параметров, реализуемые в указанных методах, остаются без изменений.

Подытоживая, можно констатировать, что при эксплуатации различных дренажей в несвязных грунтах упорядочение их структуры, даже локализованное в придренной зоне, в состоянии оказать весьма серьезное влияние на фильтрационный режим в целом.

1. Шейдеггер А. Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. — Москва: Гостоптехиздат, 1960. — 250 с.
2. Дмитриев А. Ф., Хлапук Н. Н., Дмитриев Д. А. Деформационные процессы в несвязных грунтах в придренной зоне и их влияние на работу осушительно-увлажнительных систем. — Ровно: Изд-во РГТУ, 2002. — 145 с.
3. Дмитриев Д. А. К вопросу эффективности и надежности работы осушительно-увлажнительных дренажных систем // Гидравлика и гидротехника. — 1999. — Вып. 60. — С. 81–86.
4. Поляков В. Л. Фильтрационные деформации несвязных несугфозионных грунтов при установившейся одномерной безнапорной фильтрации // Доп. НАН України. — 2009. — № 4. — С. 51–57.
5. Поляков В. Л., Желізко В. В. Напорная фильтрация к совершенной дрене в несугфозионном грунте // Пробл. водопостачання, водовідведення та гідраліки. — Киев: КНУБА. — 2008. — Вып. 12. — С. 112–127.
6. Поляков В. Л., Желізко В. В. Установившаяся напорная фильтрация к малому сферическому стоку в несвязном несугфозионном грунте // Прикл. гідромеханіка. — 2009. — 11, № 2. — С. 68–79.
7. Нумеров С. Н. Приближенный способ расчета напорной фильтрации в основании гидротехнических сооружений // Изв. ВНИИГ. — 1953. — 50. — С. 71–90.
8. Олейник А. Я. Геогидродинамика дренажа. — Киев: Наук. думка, 1981. — 284 с.
9. Пивовар Н. Г., Бугай Н. Г., Фридрихсон В. Л. Дренаж с волокнистыми фильтрами для защиты территорий от подтопления. — Киев: Изд-во Ин-та гидромеханики НАН Украины, 2000. — 332 с.

**В. Л. Поляков**

**Усталений приплив до дренажу у незв'язному ґрунті  
з локально-впорядкованою структурою**

*Запропоновано новий спосіб апроксимації емпіричної залежності коефіцієнта фільтрації незв'язних несупузівних ґрунтів від градієнта напору. Сформульовано і строго розв'язано нелінійну задачу усталеної осесиметричної фільтрації до дрени з урахуванням локальної переорієнтації несферичних часток скелету. На численних прикладах виконано оцінку значущості деформаційного ефекту.*

**V. L. Polyakov**

**Steady-state groundwater flow to a drainage in noncohesive soil with  
locally ordered structure**

*A new approximate expression has been proposed for the empirical relationship between the hydraulic conductivity of noncohesive nonpiping soils and the head gradient. A nonlinear steady-state task of axisymmetric groundwater flow toward a tube drain with regard for a local reorientation of nonspherical structural particles has been stated. Estimation of the deformation effect has been performed by numerous examples.*





УДК 532.5

В. А. Каліон, Є. Ю. Таран, О. М. Дідківська

## Математичне моделювання руху тривісного еліпсоїда в капілярі, що заповнений в'язкою рідиною

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. І. Нікішовим)

*Розглядається використання теорії змащування й методу збурень для розв'язання задачі про рух крові у дуже вузьких капілярах. Еритроцит і плазма крові моделюються тривісним еліпсоїдом та ньютонівською в'язкою рідиною відповідно. Результати порівнюються з результатами інших авторів.*

Експериментальні дослідження процесів поширення поживних речовин в організмі людини зустрічаються з істотними труднощами, що обумовлені малими розмірами досліджуваних об'єктів, похибками вимірів і, що особливо неприємно, неможливістю виміряти безпосередньо деякі параметри, як, наприклад, тиск плазми між еритроцитом та стінкою капіляра, натяг мембрани еритроцита при його переміщенні по дрібних судинах тощо. Застосування математичного моделювання й обчислювальних засобів при дослідженні поширення речовин (особливо кисню) в організмі дозволило подолати ці труднощі й знайти ефективні підходи до розв'язання проблеми транспорту речовин в організмі людини. У зв'язку з обмеженістю можливостей комп'ютерів важливим є питання оптимізації розв'язання подібних математичних моделей.

До цього часу при моделюванні руху еритроцитів у вузьких капілярах усі автори використовують осесиметричні моделі [1, 3–5]. Використання осесиметричної моделі як моделі еритроциту пов'язано з роботою Дж. М. Фітц-Джеральда [3], який вперше побудував математичну модель і поставив задачу про усталений рух тривісного еліпсоїда у вузькому циліндричному капілярі. В роботі [3], зокрема, було показано, що з плином часу неосесиметрична форма еритроцита переходить в осесиметричну. В той же час на всіх відомих мікрофотографіях [2] видно, що більшість еритроцитів у капілярах має суто неосесиметричну форму.

Проведені в роботі дослідження дозволяють оцінити внесок “осесиметричності” у витратні характеристики течії крові у вузьких капілярах та пояснити невідповідність математичної моделі Фітц-Джеральда й картини руху реальних еритроцитів.

---

© В. А. Каліон, Є. Ю. Таран, О. М. Дідківська, 2013

**Метод дослідження.** Вивчається течія рідини у щілині шириною  $H(\varphi, Z) = R_0 - R_E(\varphi, Z) \ll R_0$ , яка утворена стінкою капіляра та еліпсоїдом з осями  $2A, 2B, 2C$ , що моделює еритроцит. За припущень теорії мастильного шару течія описується системою рівнянь Рейнольдса, яка в циліндричній системі координат  $(R, \varphi, Z)$  має вигляд

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial R} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial \varphi} = \mu \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial V_\varphi}{\partial R} \right), \quad \frac{\partial P}{\partial Z} = \frac{\mu}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial V_Z}{\partial R} \right), \\ \frac{\partial(RV_R)}{\partial R} + \frac{\partial V_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial(RV_Z)}{\partial Z} = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Тут  $R_0$  — радіус капіляра;  $R_E(\varphi, Z)$  — форма поверхні еритроцита;  $V_R, V_\varphi, V_Z$  — компоненти швидкості течії;  $P$  — тиск;  $\mu$  — в'язкість плазми крові.

Крайові умови для рівнянь (1) у системі відліку, що пов'язана з центром еліпсоїда, записуються у вигляді:

$$\begin{aligned} R = R_0, \quad V_R = 0, \quad V_\varphi = 0, \quad V_Z = -W_E, \\ R = R_E(\varphi, Z), \quad V_R = 0, \quad V_\varphi = 0, \quad V_Z = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

де  $W_E$  — постійна швидкість руху еліпсоїда в нерухомій системі координат.

При розв'язанні крайової задачі (1), (2) використовуються безрозмірні змінні

$$\begin{aligned} r = \frac{R}{R_0}, \quad z = \frac{Z}{R_0}, \quad v_r = \frac{V_R}{V_*}, \quad v_\varphi = \frac{V_\varphi}{V_*}, \quad v_z = \frac{V_Z}{V_*}, \\ p = \frac{PR_0}{\mu V_*}, \quad r_E = \frac{R_E}{R_0}, \quad w_E = \frac{W_E}{V_*}; \end{aligned}$$

тут  $V_*$  поки що не визначена. Рівняння (1) та крайові умови (2) при цьому стають

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial \varphi} = \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} \right), \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right), \quad \frac{\partial(rv_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial(rv_z)}{\partial z} = 0, \quad (3)$$

$$r = 1, \quad v_r = 0, \quad v_\varphi = 0, \quad v_z = -w_E; \quad r = r_E(\varphi, z), \quad v_r = 0, \quad v_\varphi = 0, \quad v_z = 0. \quad (4)$$

Подвійне інтегрування другого й третього рівнянь системи (3) за змінною  $r$ , з урахуванням (4), дозволяє отримати явні залежності між компонентами швидкості  $v_\varphi, v_z$  ( $v_r$  визначається із рівняння нерозривності) й градієнта тиску  $p$ . Тиск, в свою чергу, може бути визначений із крайової задачі

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \left[ F(\eta_1) \frac{\partial p}{\partial \varphi} \right] + \frac{1}{8} \frac{\partial}{\partial z} \left[ F(\eta_2) \frac{\partial p}{\partial z} \right] = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} [G(\eta_2)], \quad 0 < \varphi < \frac{\pi}{2}, \quad -c < z < c, \quad (5)$$

$$z = -c, \quad p = 0; \quad z = c, \quad p \text{ const} = -\Delta p; \quad \varphi = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial \varphi} = 0; \quad \varphi = \frac{\pi}{2}, \quad \frac{\partial p}{\partial \varphi} = 0, \quad (6)$$

де

$$F(\eta) = - \left[ \frac{1 - \eta^2}{2} + \frac{(1 - \eta)^2}{\ln \eta} \right], \quad G(\eta) = \frac{1 - \eta}{\ln \eta}, \quad (7)$$

$$\eta_2 = \frac{\eta_{20}}{1 - \varepsilon \sin^2 \varphi}, \quad \eta_{20} = a^2 \left( 1 - \frac{z^2}{c^2} \right), \quad \varepsilon = 1 - \frac{a^2}{b^2}, \quad \eta_1 = \sqrt{\eta_2}, \quad \eta_{10} = \sqrt{\eta_{20}}. \quad (8)$$

Тут  $a = A/R_0, b = B/R_0, c = C/R_0$ .

Однак вирази для компонент швидкості, рівняння (5) й крайові умови (6) містять додаткові невідомі: швидкість еліпсоїда  $w_E$  й різницю тисків на кінцях еліпсоїда  $\Delta p$ . Для їх визначення використані дві додаткові інтегральні умови. Перша є наслідком умови сталості швидкості руху тіла в капілярі, що вимагає, в свою чергу, щоб проекція на вісь  $z$  головного вектора гідродинамічних сил, які діють на тіло, була нульовою. Друга — умови незмінності витрати рідини через довільний переріз капіляра.

Хоча остання умова вносить нову невідому — витрату рідини через довільний переріз капіляра  $w_m$ , вибір масштаба швидкості  $V_* = W_E$  дозволяє зафіксувати величину швидкості тіла ( $w_E = 1$ ) й не збільшувати кількість невідомих.

З урахуванням (7), (8) інтегральні умови набувають вигляду

$$2 \int_0^{\pi/2} \int_{-c}^c \left\{ \frac{\partial p}{\partial z} \left[ G(\eta_2) + (\eta_2 + G(\eta_2)) \frac{1}{\eta_2} \left( \frac{\partial r_E}{\partial \varphi} \right)^2 \right] + \frac{4}{\ln \eta_2} \left[ 1 + \frac{1}{\eta_2} \left( \frac{\partial r_E}{\partial \varphi} \right)^2 \right] \right\} dz d\varphi = 0, \quad (9)$$

$$w_m = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{\partial p}{\partial z} F(\eta_2) d\varphi - \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} G(\eta_2) d\varphi. \quad (10)$$

де  $w_m$  — безрозмірна витрата рідини в довільному перерізі капіляра.

Рівняння (5), співвідношення (7), (8) та інтегральні умови (9), (10) містять малий параметр  $\varepsilon$ . Припускаючи  $a \leq b$ , маємо  $0 \leq \varepsilon < 1$ . Розглядаючи випадок  $\varepsilon \ll 1$ , розв'язок крайової задачі (5), (6) можна отримати методом збурень.

Оскільки розвинення в ряд за малим параметром  $\varepsilon$  функцій, що входять у рівняння (5) під знаком похідної, можна подати як

$$F(\eta_k) = F(\eta_{k0}) + \frac{\varepsilon}{2} \sin^2 \varphi \eta_{k0} F'(\eta_{k0}) + \frac{\varepsilon^2}{8} \sin^4 \varphi [\eta_{k0}^2 F''(\eta_{k0}) + 3\eta_{k0} F'(\eta_{k0})] + \dots, \quad (11)$$

$$G(\eta_2) = G(\eta_{20}) + \varepsilon \sin^2 \varphi \eta_{20} G'(\eta_{20}) + \frac{\varepsilon^2}{2} \sin^4 \varphi [\eta_{20}^2 G''(\eta_{20}) + 2\eta_{20} G'(\eta_{20})] + \dots, \quad (12)$$

то розв'язок крайової задачі (5), (6) слід шукати у вигляді

$$p(\varphi, z) = \psi_0(z) + \varepsilon [\psi_1(z) \sin^2 \varphi + g_1(z)] + \frac{\varepsilon^2}{2} [\psi_2(z) \sin^4 \varphi + g_2(z) \sin^2 \varphi + k_2(z)] + \dots. \quad (13)$$

У розвиненні (11)  $k = 1, 2$ . Слід відзначити, що крайові умови при  $\varphi = 0$  й  $\varphi = \pi/2$  при цьому виконуються автоматично.

Підставляючи (11)–(13) у рівняння (5) і крайові умови (6) і збираючи члени з однаковими степенями  $\varepsilon$  й  $\sin^2 \varphi$ , отримаємо низку крайових задач для визначення функцій  $\psi_0(z)$ ,  $\psi_1(z)$ ,  $g_1(z)$ ,  $\psi_2(z)$ ,  $g_2(z)$ ,  $k_2(z)$ , ... Крайові умови в цих задачах включають невідомі інтегральні параметри — витрату рідини в довільному перерізі капіляра  $w_m$  та різницю тисків  $\Delta p$  на кінцях еліпсоїда. Із інтегральних умов (9), (10) ці інтегральні параметри з точністю до малих другого порядку можуть бути наведені у вигляді

$$w_m = w_{m0} + \varepsilon w_{m1}, \quad \Delta p = \Delta p_0 + \varepsilon \Delta p_1. \quad (14)$$

У нульовому наближенні, що відповідає еліпсоїду обертання, маємо

$$w_{m0} = -\frac{\int_{-c}^c \left[ \frac{G^2(\eta_{20})}{F(\eta_{20})} + \frac{1}{\ln \eta_{20}} \right] dz}{\int_{-c}^c \frac{G(\eta_{20})}{F(\eta_{20})} dz}, \quad \Delta p_0 = -4 \left[ w_{m0} \int_{-c}^c \frac{dz}{F(\eta_{20})} + \int_{-c}^c \frac{G(\eta_{20})}{F(\eta_{20})} dz \right]. \quad (15)$$

Як і у випадку нульового наближення, визначення інтегральних характеристик у першому наближенні зводиться до квадратур.

Знаходження інтегральних параметрів  $w_m$  та  $\Delta p$  дозволяє визначити в явному вигляді крайові умови для рівнянь, із яких знаходяться  $\psi_0(z)$ ,  $\psi_1(z)$ ,  $g_1(z)$ , і розв'язати для цих функцій відповідні крайові задачі. Для розв'язання цих задач використовувався метод стрільби, за процедурою якого на відрізьку  $-c \leq z \leq c$  були розв'язані такі задачі Коші:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_0}{dz} &= 4 \frac{w_{m0} + G(\eta_{20})}{F(\eta_{20})}, & \frac{d\psi_1}{dz} &= \frac{1}{F(\eta_{20})} \left[ u - F_1(\eta_{20}) \frac{d\psi_0}{dz} + 4G_1(\eta_{20}) \right], \\ \frac{dg_1}{dz} &= \frac{8w_{m1} - F_1(\eta_{20}) \frac{d\psi_0}{dz} + 4G_1(\eta_{20})}{2F(\eta_{20})} - \frac{1}{2} \frac{d\psi_1}{dz}, & \frac{du}{dz} &= 32F(\eta_{10})\psi_1, \end{aligned} \quad (16)$$

$$z = -c, \quad \psi_0 = 0, \quad \psi_1 = 0, \quad g_1 = 0, \quad u = u_0,$$

де  $u_0$  — параметр стрільби;  $F_1(\eta) = \eta F'(\eta)$ ,  $G_1(\eta) = \eta G'(\eta)$ .

**Числові результати та їх аналіз.** Результати числового експерименту наведені в табл. 1 та на рис. 1, 2. В табл. 1 подані деякі інтегральні характеристики течії, що визначаються за формулами (14): безрозмірні різниця тисків  $\Delta p$ , ефективна в'язкість  $\eta = \Delta p / (16cw_m)$  й витрата рідини  $w_m$  в околі еритроцита, що рухається в циліндричному капілярі під дією сталої різниці тисків, коли моделлю еритроцита є тривісний еліпсоїд  $abc = (0,9; 0,99; 1,0)$ , а також у випадку еліпсоїдів обертання  $abc = (0,9; 0,9; 1,0)$ ,  $abc = (0,99; 0,99; 1,0)$  та для “ефективного” еліпсоїда обертання  $abc = (0,944; 0,944; 1,0)$ . “Ефективний” еліпсоїд — це осесиметричний еліпсоїд, який має такий самий переріз у площині  $z = 0$ , що й тривісний еліпсоїд  $abc = (0,9; 0,99; 1,0)$ .

Привертає увагу менша величина безрозмірних різниці тисків й ефективної в'язкості при русі тривісного еліпсоїда, порівняно з їх величинами при русі еліпсоїда обертання, що має той самий переріз. При тому безрозмірні витрати рідини для них відрізняються менше, ніж на 1%.

Таблиця 1. Числові значення безрозмірних різниці тисків, ефективної в'язкості й витрати рідини в околі еритроцита

Напівосі еліпса			Безрозмірна різниця тисків	Ефективна в'язкість	Витрата рідини
$a$	$b$	$c$			
0,9	0,99	1,00	38,4623	2,6043	0,92310
0,99	0,99	1,00	142,9727	9,0546	0,98688
0,944	0,944	1,00	46,8131	3,1430	0,93088
0,9	0,9	1,00	30,9246	2,1895	0,88276

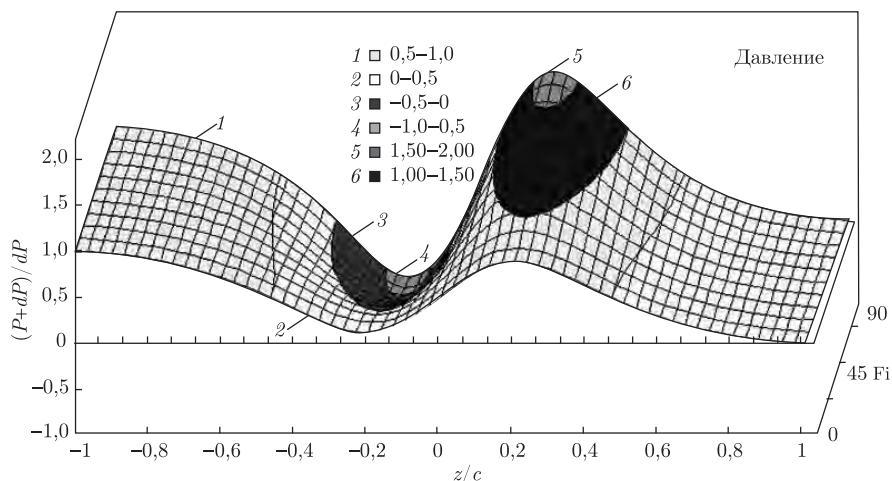


Рис. 1. Залежність приведенного тиску  $(p + \Delta p)/\Delta p$  від приведені поздовжньої координати  $z/c$  на відрізку  $[-1, 1]$  й кута  $\varphi$  на проміжку  $[0, 90^\circ]$  для тривісного еліпсоїда

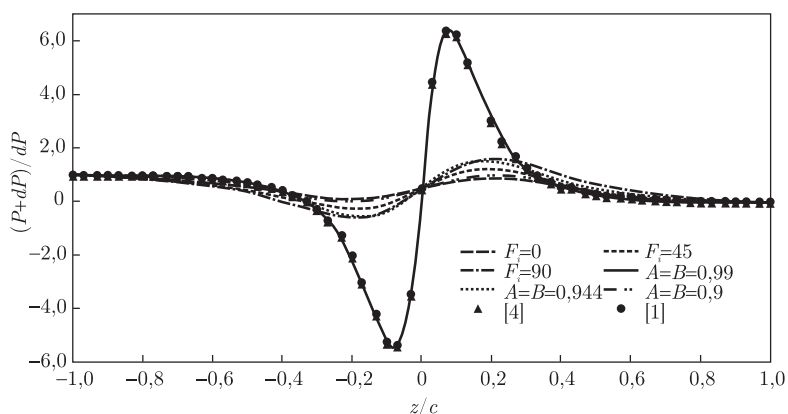


Рис. 2. Залежності приведенного тиску від поздовжньої координати для тривісного еліпсоїда при різних значеннях кута  $\varphi$ , а також для різних еліпсоїдів обертання. Кругечками й трикутниками позначені дані інших авторів

Тому є важливим поряд із інтегральними характеристиками течії розглянути її локальні характеристики — в першу чергу профіль тиску у мастильному шарі між еритроцитом і стінкою капіляра.

На рис. 1 наведено графік залежності приведенного тиску  $(p + \Delta p)/\Delta p$  від приведені поздовжньої координати  $z/c$  на відрізку  $[-1, 1]$  й кута  $\varphi$  на проміжку  $[0, 90^\circ]$  для тривісного еліпсоїда  $abc = (0,9; 0,99; 1,0)$ .

Рис. 2 також демонструє залежності приведенного тиску  $(p + \Delta p)/\Delta p$  від приведені поздовжньої координати  $z/c$  на відрізку  $[-1, 1]$  при фіксованих значеннях кута  $\varphi [0, 45^\circ, 90^\circ]$  для того ж тривісного еліпсоїда. На рис. 2 також наведені значення тиску для еліпсоїдів обертання  $abc = (0,9; 0,9; 1,0)$ ,  $abc = (0,99; 0,99; 1,0)$  та  $abc = (0,944; 0,944; 1,0)$ . Останній еліпсоїд обертання має той же самий переріз в площині  $z = 0$ , що й тривісний еліпсоїд  $abc = (0,9; 0,99; 1,0)$ .

Крім того, на рис. 2 подано результати розрахунків приведенного тиску для еліпсоїда обертання  $abc = (0,99; 0,99; 1,0)$  з статей Річарда Скейлака [4, 5] (трикутники) та з ди-

сертаційної роботи В. А. Каліона [1] (кружечки). Звертає на себе увагу повний збіг усіх результатів.

З рис. 2 випливає, що максимальні значення профілю тиску при різних кутах  $\varphi$  для тривісного еліпсоїда значно менші, ніж для еліпсоїда обертання, що відповідає значенню  $a = 0,9$  ( $\varphi = 0$ ) або  $a = 0,99$  ( $\varphi = 90^\circ$ ). Слід зауважити, що профіль приведенного тиску для еліпсоїда обертання при  $a = 0,944$  (його площа перерізу при  $z = 0$  дорівнює площі перерізу тривісного еліпсоїда) майже збігається з профілем приведенного тиску для тривісного еліпсоїда при  $\varphi = 90^\circ$  ( $a = 0,99$ ).

Таким чином, результати розрахунків за побудованою математичною моделлю руху крові у дуже вузьких капілярах в нульовому наближенні (осесиметричний еліпсоїд) повністю збігаються з результатами інших авторів [1, 4, 5]. Оцінка профілів тиску й інтегральних характеристик для тривісних й осесиметричних еліпсоїдів дозволяє стверджувати, що неосесиметрична форма тіла при русі в дуже вузьких капілярах є більш енергетично вигідна. А отже, проведене числове моделювання руху крові у дуже вузьких капілярах підтверджує можливість руху неосесиметричних еритроцитів у дуже вузьких капілярах й ставить під сумнів висновки, зроблені в роботі Дж. М. Фітц-Джеральда [3].

1. *Калион В. А.* Математические модели движения кровяных телец и их линейных агрегатов в капиллярах: Автореф. дис. . . . канд. физ.-мат. наук. – Киев: 1984. – 24 с.
2. *Каро К., Педли Т., Шротер Р., Сид У.* Механика кровообращения. – Москва: Мир. – 1981. – 658 с.
3. *Фитц-Джеральд Дж. М.* Механика движения эритроцитов в очень узких капиллярах // Механика. – 1971. – № 4. – С. 90–118.
4. *Tozeren H., Skalak R.* Flow of elastic compressible spheres in tubes // J. Fluid Mech. – 1979. – **95**. – № 6. – P. 743–760.
5. *Zarda P. R., Chien S., Skalak R.* Elastic deformations of red blood cells // J. Biomechanics. – 1977. – **10**. – № 2. – P. 211–221.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 19.06.2012

**В. А. Калион, Е. Ю. Таран, Е. Н. Дидковская**

### **Математическое моделирование движения трехосного эллипсоида в капилляре, заполненном вязкой жидкостью**

*Рассматривается использование теории смазки и метода возмущений для решения задачи о движении крови в очень узких капиллярах. Эритроцит и плазма крови моделируются трехосным эллипсоидом и ньютоновской вязкой жидкостью соответственно. Результаты сравниваются с результатами других авторов.*

**V. A. Kalion, E. Yu. Taran, O. M. Didkivska**

### **Mathematical modeling of the three-axial ellipsoid motion through a capillary filled with a viscous liquid**

*Applications of lubrication theory and a perturbation method to the problems of blood flow in very narrow capillaries are examined. The erythrocyte and plasma of blood are modeled with the three-axial ellipsoid and with a Newtonian viscous fluid, respectively. The results are compared with results of other authors.*

Член-кореспондент НАН України Ю. М. Коваль, В. Ф. Мазанко,  
І. О. Шматко, О. А. Шматко

## Стадійність коміркового розпаду пересичених твердих розчинів свинець–олово

*Запропоновано спосіб математичного аналізу ізотермічних резистограм металевих сплавів, що старіють за комірковим механізмом. Через подання вихідних експериментальних ізотерм у координатах  $d\rho/d\lg\tau - \lg\tau$ , де  $\rho$  – електроопір, а  $\tau$  – час старіння сплаву, одержано можливість точно визначити часові інтервали протікання первинної (швидкої) та вторинної (повільної) коміркових реакцій. Спосіб застосовано до сплавів свинцю з 10,03 та 19,23% (ат.) олова, зістарених при 293 К. Показано, що у першому сплаві спостерігається лише первинна реакція, що завершується після  $6,03 \cdot 10^4$  с старіння. У другому ж сплаві виявлено обидві реакції: первинна, завершення якої настає після 320 с старіння, та вторинна, що завершується лише після  $2,82 \cdot 10^6$  с розпаду збідненого твердого розчину. Точне визначення часу закінчення первинної та вторинної коміркових реакцій необхідне для коректного дослідження загальної кінетики коміркових реакцій на основі теорії зерномежових процесів Дж. Кана.*

Розпад пересичених твердих розчинів за комірковим (нестационарним) механізмом розпочинається на висококутових межах зерен металевих сплавів, що являють собою фронт коміркової реакції. В процесі коміркового розпаду утворюються евтектоїдоподібні колонії (комірки), які складаються з почергово розташованих платівок збідненого (стосовно початкового пересичення) твердого розчину та фази випадання, торці яких у ході зростання цих платівок постачаються дефіцитними атомами внаслідок їхньої дифузії рухомою межею зерна. Отже швидкість коміркового розпаду, на відміну від стаціонарного, що відбувається в усюму об'ємі зерна і контролюється об'ємною дифузією, визначається зерномежовою дифузією. Разом з тим встановлено [1], що концентрація збідненого твердого розчину у комірках ( $C_K$ ) зазвичай вивляється вищою за рівноважну при даній температурі старіння сплаву концентрації ( $C_p$ ). Таким чином, наявність градієнта концентрацій  $\Delta C = C_K - C_p$  стає рушійною силою ініціації подальшого розпаду твердого розчину, розвитку так званої вторинної коміркової реакції.

Власне тверді розчини свинець–олово були одними з перших, у дослідженнях яких зверталася увага на цей етап загальної коміркової реакції [1]. Підставою для висновку про існування даного етапу були рентгенівські та мікроструктурні експерименти. Проте прецизійне визначення часу початку і завершення первинної та вторинної коміркових реакцій було виконано ще G. Borelius, L. E. Larsson (1955) з ізотермічних резисторів ( $\rho$ ) для сплавів свинцю з 19,23 (12,00% (мас.) та 23,55% (ат.)) (15,00% (мас.)) олова у температурному інтервалі старіння 194–474 К на основі залежностей  $d\rho/d\lg\tau - \lg\tau$ . Ці залежності одержано методом чисельного диференціювання графічно заданої функції з розбиттям її на ділянки з трьома рівновіддаленими вузлами. На залежностях у відповідних часових інтервалах

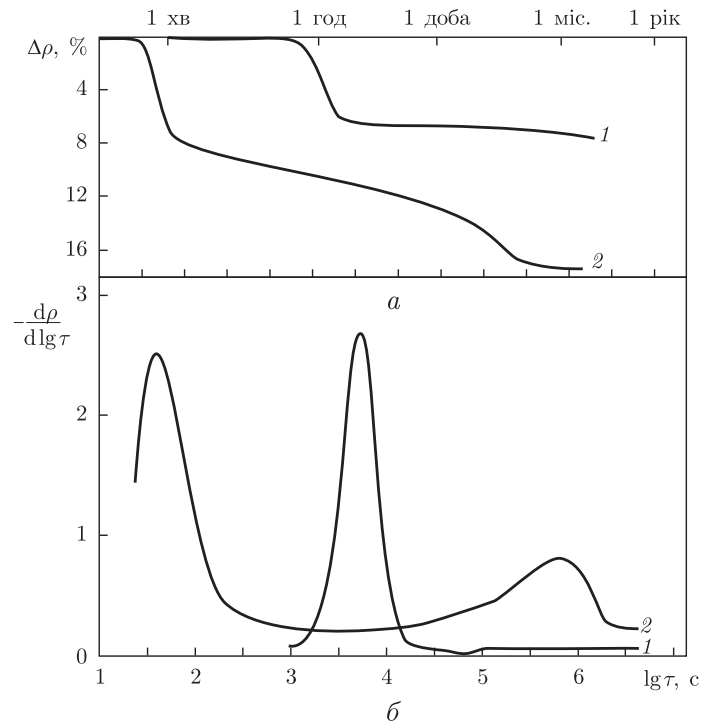


Рис. 1. Резистометричні ізотерми старіння сплавів Pb-10,03% (ат.) (6,00% (мас.) Sn (1) та Pb-19,23% (ат.) (12,00% (мас.) Sn (2) при температурі 293 К (а) та їх подання у координатах  $d\rho/d\lg\tau - \lg\tau$  (б)

спостерігаються чіткі максимуми швидкості процесу коміркового розпаду першої та другої стадій.

Зазначені сплави обиралися для дослідження з огляду на високу швидкість протікання в них коміркового розпаду, а отже — на незначні витрати часу на експеримент. З пониженням пересичення твердого розчину, звичайно, рушійна сила процесу коміркового розпаду спадає, і, таким чином, зростає час його протікання. Це наочно засвідчено у [1] резистометричними дослідженнями кінетики коміркового розпаду у сплавах свинець–олово в інтервалі концентрацій 1,71 (0,99% (мас.) — 29,05% (ат.) (19,00% (мас.) Sn при температурі 293 К.

У даній роботі зіставлено швидкісні характеристики коміркового розпаду у сплаві Pb-10,03% (ат.) Sn (6,00% (мас.) (сплав 1) та Pb-19,23% (ат.) Sn (12,00% (мас.) (сплав 2), в якому зареєстровано обидві стадії досліджуваного процесу. В сплаві 2 з урахуванням рівноважної концентрації сплавів Pb–Sn  $C_0 = 2,043\%$  (ат.) Sn [2] при температурі 293 К вихідне пересичення  $\Delta C_1 = 17,187\%$  (ат.) Sn, тоді як у сплаві 1 — лише 7,987% (ат.) Sn. Відповідно й нижчою у ньому має бути рушійна сила процесу та його швидкість. Як видно з рис. 1, а, резистограми мають на початку процесу старіння сплавів ділянки швидкого падіння електроопору в часі, за якими воно відбувається значно повільніше. Істотна різниця у загальній швидкості процесу ілюструється значним зміщенням його часових інтервалів у сплавах 1 і 2. Згідно з рентгенівськими даними [2], твердий розчин в результаті первинної реакції розпадається лише на 55,4 і на 68,1% у сплавах 1 та 2 відповідно. Збіднений твердий розчин у комірках ( $C_K$ ) містить 5,609 і 6,150% (ат.) Sn у сплавах 1 та 2. Цим величинам  $C_K$  відповідають зна-



чення пересичення збідненого твердого розчину 3,566 та 4,107% (ат.) Sn. Первинна та вторинна коміркові реакції вичерпують у сплавах 1 і 2 відповідно 99,4 та 87,8% початкового пересичення твердого розчину. Залишкове пересичення у сплаві 2 спричиняє третинну коміркову реакцію, в ході якої збіднення вихідного твердого розчину досягає 97,9%.

З рис. 1, б бачимо, що в сплаві 1 первинна коміркова реакція завершується після  $6,03 \cdot 10^4$  с старіння, вторинна ж лише розпочинається і на залежності  $dp/d \lg \tau - \lg \tau$  не виявлена. У сплаві 2 чітко виявляються обидві стадії досліджуваного процесу. Висока швидкість розпаду твердого розчину спричиняє завершення первинної реакції вже після 320 с старіння сплаву. Вторинна реакція триває  $2,82 \cdot 10^6$  с. Отже, якщо при швидкості протікання процесу у сплаві 2 завершення вторинної реакції потребує понад 32 доби (тобто місяць), у сплаві 1 на це витратиться значно більше часу, що буде визначено у подальших дослідженнях.

На завершення зауважимо, що випробувана проста методика опрацювання первинних даних загальної кінетики старіння сплавів з метою визначення часових координат протікання первинної та вторинної коміркових реакцій є актуальною для визначення в рамках теорії зерномежових процесів таких кінетичних параметрів даних реакцій, як швидкості зародкування і зростання комірок [1].

1. Лариков Л. Н., Шматко О. А. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов. – Киев: Наук. думка, 1976. – 221 с.
2. Коваль Ю. М., Безуглий А. М., Дідик М. І. та ін. Структура і стадійність старіння сплавів свинець–олово // Доп. НАН України. – 2004. – № 2. – С. 102–104.

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова  
НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 07.06.2012*

**Член-кореспондент НАН України Ю. Н. Коваль, В. Ф. Мазанко,  
И. О. Шматко, О. А. Шматко**

### **Стадийность ячеистого распада пересыщенных твердых растворов свинец–олово**

*Предложен способ математического анализа изотермических резистограмм металлических сплавов, стареющих по ячеистому механизму. Путем представления исходных экспериментальных изотерм в координатах  $dp/d \lg \tau - \lg \tau$ , где  $\rho$  – электросопротивление, а  $\tau$  – время старения сплава, получена возможность точно определять временные интервалы протекания первичной (быстрой) и вторичной (медленной) ячеистых реакций. Способ применен к сплавам свинца с 10,03 и 19,23% (ат.) олова, состаренных при 293 К. Показано, что в первом сплаве наблюдается лишь первичная реакция, завершающаяся после  $6,03 \cdot 10^4$  с старения. Во втором же сплаве обнаружены обе реакции: первичная, завершение которой наступает уже после 320 с старения, и вторичная, завершающаяся лишь после  $2,82 \cdot 10^6$  с распада обедненного твердого раствора. Точное определение времени завершения первичной и вторичной ячеистых реакций необходимо для корректного исследования общей кинетики ячеистых реакций на основе теории зернограничных процессов Дж. Кана.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. N. Koval, V. F. Mazanko,  
I. O. Shmatko, O. A. Shmatko**

### **Staging of the cellular precipitation of supersaturated lead-tin solid solutions**

*A method of mathematical analysis of the isothermal electrical resistivity plots of metallic alloys undergoing the decomposition according to the cellular mechanism has been proposed. The representation of initial experimental isotherms in the  $d\rho/d\lg\tau - \lg\tau$  coordinates, where  $\rho$  – electrical resistivity,  $\tau$  – time of alloy aging, makes it possible to determine precisely the time intervals of primary (fast) and secondary (slow) cellular reactions. The method was applied to lead alloys with 10.03 and 19.23 at.% tin aged at 293 K. It is shown that, in the first alloy, only the primary reaction, which is completed after  $6.03 \cdot 10^4$  sec of aging, is observed. In the second alloy, both reactions were detected: the primary one, which is completed already after 320 sec of aging; the secondary one is completed only after  $2.82 \cdot 10^6$  sec of the decomposition of the depleted solid solution. Precise determination of the time for the completion of the primary and secondary reactions is necessary for the proper study of the general kinetics of cellular reactions on the basis of Cahn's theory of grain boundary processes.*



УДК 538.9,621

М. П. Лазарєв, академік НАН України О. С. Бакай

## Про первинні радіаційні ушкодження реакторних конструкційних матеріалів

*Проводиться порівняльне моделювання утворення первинних радіаційних ушкоджень, температурних і енергетичних залежностей, розподілу кластерів за розмірами в металах, що мають ГЦК, ОЦК і ГЦУ ґратки. Виявляється, що загальна кількість радіаційних дефектів у ґратках різних типів відрізняється неістотно, а розподіли кластерів за розмірами значною мірою залежать від типу ґратки. Порядок збільшення схильності ґраток до розпухання збігається зі збільшенням частки міжвузлових атомів у рухливих кластерах.*

У багатостадійних і багатомасштабних процесах структурних і фазових перетворень, які розвиваються в реакторних матеріалах внаслідок опромінення, первинні (атомарного рівня) радіаційні пошкодження відіграють ключову роль. Домінуючим видом первинних радіаційних пошкоджень є каскади зіткнень атомів, що утворюються внаслідок непружного розсіювання високоенергетичних нейтронів. Вибитий таким нейтроном атом, маючи досить високу енергію, зміщує з рівноважного положення один або більше атомів з найближчого оточення, а далі вже ці атоми спричиняють подальші зміщення своїх сусідів. Каскади зміщень розвиваються за короткий час,  $\sim 10^{-12}$ – $10^{-10}$  с, і охоплюють просторову область  $\sim 10^{-6}$  см [1].

В результаті довготривалих, дорогих і складних досліджень структурної еволюції матеріалів в реакторах виявлено, що характер цих процесів істотно залежить від будови і симетрії кристалічної ґратки матеріалу. Неодноразово висувалися вірогідні припущення стосовно ролі симетрії кристалічної ґратки в процесах структурних і фазових перетворень, зокрема, первинних пошкоджень під опроміненням, але через швидкоплинність останніх їх дослідження стало можливим лише завдяки застосуванню комп'ютерного моделювання.

Метою проведеного нами моделювання було дослідження еволюції первинних радіаційних ушкоджень конструкційних реакторних матеріалів на основі заліза, нікелю та цирконію. Саме матеріали цих типів використовуються в реакторобудуванні і для поліпшення їх радіаційної стійкості необхідне поглиблене вивчення особливостей радіаційних ушкоджень. Показово, що ці класи конструкційних матеріалів відрізняються за структурою кристалічної ґратки. Матеріали на основі  $\alpha$ -заліза є об'ємноцентрованими кубічними кристалами

© М. П. Лазарєв, О. С. Бакай, 2013

(ОЦК), на основі нікелю, як правило, — графентровані кубічні кристали (ГЦК). Цирконієві реакторні сплави мають гексагональну щільно упаковану структуру (ГЦУ).

Не розв'язаною на сьогодні проблемою є природа якісно різної поведінки сплавів ГЦК, ОЦК та ГЦУ під опроміненням [2–4]. Якщо характеризувати дозу опромінення кількістю зміщень на один атом (ЗНА), а за характеристику структурних змін сплаву взяти його розпухання внаслідок утворення пор, то середня величина розпухання залежить від дози таким чином. Сплави ГЦК звичайно мають швидкість розпухання приблизно 1%/ЗНА у стаціонарному стані після деякої інкубаційної дози. Сплави ОЦК більш стійкі до розпухання та мають типову швидкість розпухання приблизно 0,1–0,2%/ЗНА. В свою чергу відомо, що сплави з ГЦУ ґратками майже не пухнуть. Можливою причиною такої реакції на опромінення є внутрішньокаскадна кластеризація та різний розмірний розподіл кластерів у цих ґратках [2]. Ми показуємо, що дослідження шляхом порівняльного моделювання дозволяє виявити співвідношення радіаційних пошкоджень з типом ґраток.

**Метод.** Моделювання радіаційних каскадів, коли енергії атомів на 3–6 порядків перевищують рівноважні, має декілька особливостей. Враховуючи те, що високоенергетичні нейтрони в теплових реакторах мають спектр до 20 MeV, а енергія дейтерій-тритієвого синтезу в термоядерних реакторах становить приблизно 14 MeV, енергії первинноударених атомів (ПВА) можуть досягати 200–300 кеВ. Для адекватного моделювання процесів у такій області енергій необхідно мати розмір системи до 20–30 млн атомів. Оскільки при енергіях понад 10–30 кеВ є високою ймовірність розвитку субкаскадів, то, як правило, при моделюванні енергію ПВА задають до 30 кеВ, що дозволяє обмежуватися системам, які нараховують лише декілька мільйонів атомів.

При моделюванні використовувалася класична молекулярна динаміка (МД). Були використані емпіричні потенціали Mishin та ін. для Ni [5], Mendeleev та ін. для Fe [6] та Mendeleev–Ackland для Zr [7]. Атомні взаємодії плавно зшиваються з відштовхувальним універсальним потенціалом Ziegler–Biersack–Littmark [8] на малих відстанях. Рівняння руху атомів чисельно інтегруються за допомогою алгоритму Verlet [9]. Для отримання необхідної точності та прискорення моделювання застосовувався метод зі змінним кроком за часом [10] так, щоб мати максимальне зміщення атомів менше, ніж 0,01 Å за один часовий крок, і за максимальний крок у часі було взято  $2 \cdot 10^{-15}$  с.

При моделюванні каскаду зіткнень використовувалися періодичні граничні умови. Каскад ініціювався шляхом передачі кінетичної енергії довільному атому ґратки. Як правило, час моделювання каскаду дорівнював  $10^{-10}$  с. Для перевірки завершення еволюції первинних дефектів в каскадах деякі зразки були додатково відпалені протягом  $2 \cdot 10^{-9}$  с. Моделювання виконувалося в мікροканонічному ансамблі з фіксованою кількістю частинок, фіксованим об'ємом та фіксованою енергією протягом часу, поки кінетична енергія найшвидшого атома не знизилася до  $\sim 1$  еВ, після чого моделювання продовжувалося в умовах термостату. Розміри системи коливаються від 0,2 до 3 млн атомів залежно від енергії та температури ПВА. Під час розвитку каскаду підвищення температури не перевищувало 60 К. Проміжні та кінцеві конфігурації сформованих вакансій та атомів між вузлами були проаналізовані методом комірок Вігнера–Зейтца (деталі див., наприклад, в [11]).

Використовувалось просте визначення кластера точкових дефектів: якщо два точкових дефекти знаходяться у сусідніх комітках Вігнера–Зейтца, то вважається, що вони пов'язані. Безперервний ланцюг пов'язаних точкових дефектів утворює кластер. Для кожної температурно-енергетичної точки було сформовано щонайменше 50 каскадів.

**Результати та обговорення.** Загальні уявлення про розвиток каскадів зіткнень склалися вже давно [12]. Еволюція каскадів має три характерні етапи. Протягом першої пікосекунди розвивається так звана балістична фаза, коли ПВА передає кінетичну енергію оточуючим атомам шляхом численних зіткнень. Збуджені атоми залишають вузли ґратки та віддаляються від початкової точки каскаду, що спричиняє утворення зони збідніння в центрі каскадної області та витиснення надлишкових атомів назовні.

Наступний етап, що називається температурним спалахом (піком), характеризується усталенням локальної теплової рівноваги в області збудження, яка виявляється дуже неоднорідною за температурою, густиною та тиском. Протягом декількох наступних пікосекунд більшість вибитих атомів повертається на регулярні вузли ґратки, після чого впродовж декількох десятків пікосекунд температурні та інші неоднорідності зменшуються. На цей час відбувається створення стабільних вакансій, власних міжвузлових атомів та їхніх комплексів. Як правило, центральна частина каскадної області виявляється збагаченою вакансіями, а периферійна — міжвузловими атомами.

Треба розуміти, що розвиток каскаду співударянь є вельми стохастичний процес, тому наведений сценарій стосується деякого “ефективного” каскаду, тобто усередненого за великою кількістю випадкових подій. Характеристики окремих каскадів можуть суттєво відрізнятися. Тому для отримання надійних результатів треба проводити моделювання десятків і навіть сотень каскадів для кожної температури і енергії каскаду [11].

Третім є кінетичний етап. Він включає дифузійний перерозподіл та анігіляцію сформованих точкових дефектів та комплексів. Два початкових швидких динамічних етапи також називаються первинними процесами пошкодження та вивчаються методом молекулярної динаміки, який дозволяє одержати не тільки якісний, а й кількісний опис утворення дефектів. Результати моделювання перших двох етапів є вхідними параметрами при описанні третього етапу.

Середню кількість точкових дефектів у каскаді корисно порівняти з наближеною теорією Norgett–Robinson–Torrens (NRT), що базується на моделі бінарного зіткнення [13]. Відповідно до стандарту NRT, кількість зміщень на атом (ЗНА) під опроміненням є лінійною функцією енергії ПВА:

$$N_{\text{NRT}} = 0,8 \frac{E_D}{2E_d}, \quad (1)$$

де  $E_D$  — еластична частина енергії пошкодження, що передається через зіткнення;  $E_d$  — ефективне значення енергії порогового зміщення, усередненого за всіма кристалографічними напрямками. Оскільки електронні втрати тут не розглядаються, ми приймаємо, що  $E_D$  дорівнює енергії  $E_{\text{РКА}}$ . На рис. 1 показано залежність кількості пар Френкеля від енергії каскаду при різних температурах в ОЦК залізі. Можна бачити, що має місце не лінійна, а більш складна залежність від енергії ПВА, яку в першому наближенні апроксимуємо функцією  $N_{\text{ФР}} = A E_{\text{РКА}}^m$ , де показник  $m$  є меншим за одиницю. В модельованому залізі значення показника  $m$  становить  $\sim 0,75$ . В інших кристалах цей параметр дорівнює  $0,7\text{--}0,8$  [2].

В ядерних реакторах швидкі нейтрони генерують більшість ПВА з енергією  $\sim 10$  кеВ, які дають основний внесок до утворення дефектів. При цій енергії кількість стабільних точкових дефектів виявляється у  $5\text{--}10$  разів меншою за кількість зміщених атомів (за оцінками стандарту NRT). Каскад зміщень, як правило, розпадається на просторово розділені субкаскади при збільшенні енергії ПВА. В цьому випадку залежність  $N_{\text{ФР}}(E_{\text{РКА}})$  виявляється ближчою до лінійної функції [2]. Тобто дефектоутворення при  $E_{\text{РКА}} \gg 10$  кеВ

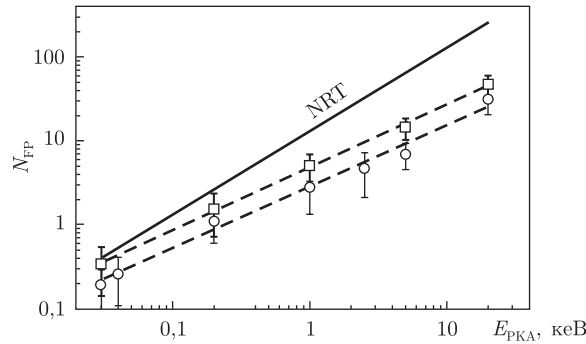


Рис. 1. Залежність кількості пар Френкеля від енергії ПВА у модельному залізі для двох температур опромінення: 300 К (квадратики) та 900 К (кружечки) відповідно. Штрихові лінії показують припасування одержаних даних до співвідношень  $N_{FR} = 4,9(E_{PKA})^{0,75}$  та  $N_{FR} = 2,8(E_{PKA})^{0,73}$  для температур 300 та 900 К відповідно. Суцільна лінія — залежність NRT при визначеній пороговій енергії  $E_d = 30$  еВ в модельному залізі

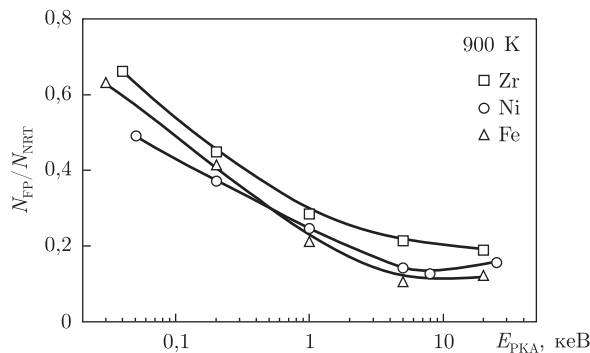


Рис. 2. Ефективності утворення пар Френкеля в ґратках ГЦК (Ni), ОЦК (Fe) та ГЦУ (Zr). Лінії проведені для зручності сприйняття результатів обчислень

можна розглядати як просту суперпозицію каскадів з меншою енергією. Цей факт підкреслює важливість діапазону енергії ПВА  $\sim 10$  кеВ при дослідженні радіаційних пошкоджень.

Кількість віпілених точкових дефектів зменшується, коли температура зростає від 300 до 900 К. Це спостереження можна пояснити впливом високої температури на зниження ефективного об'єму каскаду та зростанням тривалості термального піку. Обидва фактори посилюють рекомбінацію дефектів. Якщо провести подальший температурний відпал дефектів, утворених при 300 К, можна побачити, що характер дефектоутворення при 300 К наближається до такого, що спостерігається при 900 К. Тобто в першому наближенні можна нехтувати температурними ефектами утворення первинних дефектів.

Порівнюючи ефективності утворення пар Френкеля в Ni, Fe та Zr, бачимо, що вони мають дуже схожу поведінку (рис. 2). В області енергій  $E_{PKA} < 0,1$  кеВ співвідношення  $N_{FR}/N_{NRT}$  є близьким до 0,5. Зі збільшенням енергій  $E_{PKA}$  це співвідношення монотонно зменшується і при наближенні  $E_{PKA}$  до 10 кеВ воно досягає мінімуму, що становить 0,1–0,2 у всіх змодельованих ґратках. Подальше збільшення  $E_{PKA}$  майже не змінює ефективність утворення дефектів. Показані на рис. 2 залежності демонструють, що тип ґратки мало впливає на загальну кількість утворених в каскадах точкових дефектів.

Тим часом відомо, що макроскопічна поведінка кристалів з різною симетрією під опроміненням суттєво відрізняється [3]. Різниця визначається властивостями мікроструктури,

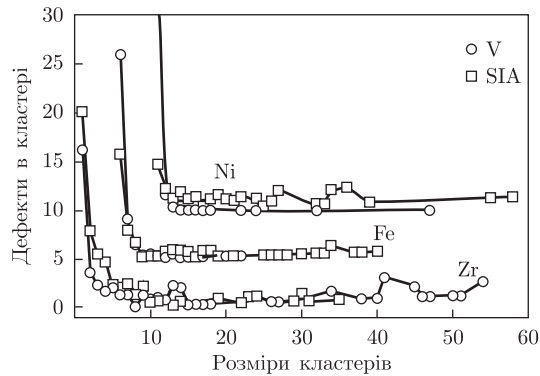


Рис. 3. Розподіли кластерів за розмірами в цирконії, залізі та нікелі, що формуються в каскадах з енергіями ПВА 20 кеВ при  $T = 900$  К. Дані переміщені вгору і праворуч на 5 і 10 одиниць для Fe і Ni відповідно. Лінії проведені для зручності сприйняття результатів обчислень

що притаманні кристалом з різною симетрією. Відмінності помітні вже на етапі формування первинних дефектів у каскадах. Можливою причиною різної залежності швидкості розпухання від дози в сплавах з різною симетрією ґратки певно є відмінності *кластеризації* утворених первинних дефектів. Одержані при моделюванні розподіли кластерів точкових дефектів за розмірами в ґратках заліза, нікелю та цирконію показано на рис. 3. Видно, що у всіх типах ґраток більшість точкових дефектів збирається у кластери. Найбільші кластери складаються з понад 50 вакансій (V) або власних міжвузлових атомів (SIA). Частка кластеризованих точкових дефектів досягає 50–90%. Деякі з кластерів міжвузлових атомів присутні у вигляді дислокаційних петель. Ці міжвузлові петлі є досить рухливими. Особливістю є здебільшого одновимірний характер їхньої дифузії, що радикально змінює кінетику релаксації дефектної системи. Наслідком такої одновимірної дифузії первинних міжвузлових петель є так званий преференс при дефектоутворенні (production bias). Це явище розглядається як одне з основних, що відрізняє еволюцію мікроструктури при нейтронному або іонному опроміненні від електронного опромінення [14].

У залізі (ОЦК) кількість вільних (некластеризованих) вакансій значно більша, ніж кількість власних міжвузлових атомів. Кількість вакансійних кластерів приблизно дорівнює кількості кластерів міжвузлових атомів при  $N = 2 - 6$ . Число великих вакансійних кластерів з  $N > 10$  виявляється дуже малим, а розміри великих кластерів міжвузлових атомів сягають  $N > 35$ . Розподіл кластерів міжвузлових атомів за розміром має локальний максимум при  $N = 30$ .

Різниця розподілів за розміром кластерів вакансій та міжвузлових атомів у нікелі (ГЦК) є навіть більшою, ніж у залізі. Майже всі міжвузлові атоми знаходяться в кластерах, розміри яких сягають  $N = 50$ , а у вакансійній підсистемі переважають вільні одиничні вакансії.

Зовсім інша картина спостерігається у цирконію (ГЦУ). Тут кількість кластеризованих вакансій значно більша за кількість міжвузлових атомів у кластерах. Розподіл вакансійних кластерів поширюється до  $N = 55$  та має локальні максимуми при  $N = 12, 34, 43$ .

Таким чином, має місце помітна кореляція між типом ґратки та характером дефектоутворення, а саме, системи, які більш схильні до розпухання, виявляють більшу частку кластеризованих міжвузлових атомів порівняно з вакансійними.

Отже, моделювання первинних дефектів показує збільшення частки кластеризованих точкових дефектів з ростом енергії каскаду у ГЦК, ОЦК і ГЦУ ґратках. В той час як тип

гратки мало впливає на загальну кількість утворених в каскадах точкових дефектів, розподіли кластерів за розмірами значною мірою залежать від типу ґратки. Зменшення схильності до розпухання в послідовності ґраток ГЦК–ОЦК–ГПУ збігається з упорядкуванням ґраток за зменшенням частки міжвузлових атомів у рухливих кластерах (дислокаційних петлях).

1. *Stoller R. E., Greenwood L. R.* Subcascade formation in displacement cascade simulations: implications for fusion reactor materials // *J. Nucl. Mater.* – 1999. – **271–272**. – P. 57–62.
2. *Bacon D. J., Gao F., Osetsky Yu. N.* The primary damage state in fcc, bcc and hcp metals as seen in molecular dynamics simulations // *Ibid.* – 2000. – **276**. – P. 1–12.
3. *Garner F. A., Toloczko M. B., Sencer B. H.*, Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure // *Ibid.* – 2000. – **276**. – P. 123–142.
4. *Garner F. A.* Radiation damage in austenitic steels // *Comprehensive Nucl. Mater.* – 2012. – **4**. – P. 33–95.
5. *Mishin Y., Farkas D., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A.* Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations // *Phys. Rev.* – 1999. – **B 59**. – P. 3393–3407.
6. *Mendelev M. I., Han S., Srolovitz D. J. et al.* Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron // *Phil. Magazine.* – 2003. – **83**. – P. 3877–94.
7. *Mendelev M. I., Ackland G. J.* Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium // *Phil. Magazine Lett.* – 2007. – **87**. – P. 349–359.
8. *Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. Vol. 1. The stopping and ranges of ions in matter. – New York: Pergamon Press, 1985.
9. *Verlet L.* Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard–Jones molecules // *Phys. Rev.* – 1967. – **159**. – P. 98–103.
10. *Nordlund K.* Molecular dynamics simulation of ion ranges in the 1–100 keV energy range // *Comp. Mater. Sci.* – 1995. – **3**. – P. 448–456.
11. *Voskoboinikov R. E., Osetsky Yu. N., Bacon D. J.* Computer simulation of primary damage creation in displacement cascades in copper. I. Defect creation and cluster statistics // *J. Nucl. Mater.* – 2008. – **377**. – P. 385–395.
12. *Dienes G. J., Vineyard G. H.* Radiation effects in solids. – New York: Interscience Publishers, 1957. – P. 6–55.
13. *Norgett M. J., Robinson M. T., Torrens I. M.* A proposed method of calculating displacement dose rates // *Nuclear Engineering and Design.* – 1975. – **33**. – P. 50–54.
14. *Golubov S. I., Barashev A. V., Stoller R. E.* Radiation damage theory / *Comprehensive Nucl. Mater.* – 2012. – **1**. – P. 357–391.

ННЦ “Харківський фізико-технічний інститут”

Надійшло до редакції 03.08.2012

**Н. П. Лазарев, академик НАН України А. С. Бакай**

## **О первичных радиационных повреждениях реакторных конструкционных материалов**

*Проводится сравнительное моделирование образования первичных дефектов, энергетических и температурных зависимостей, распределений кластеров по размерам в металлах, имеющих ГЦК, ОЦК и ГПУ решетки. Оказывается, что общее количество точечных дефектов в решетках разных типов отличается несущественно, но распределения кластеров по размерам весьма чувствительны к типу решетки. Порядок возрастания склонности к разпуханию совпадает с увеличением доли междоузельных атомов в подвижных кластерах.*



**N. P. Lazarev**, Academician of the NAS of Ukraine **A. S. Bakai**

### **On the primary radiation damages of reactor structural materials**

*We perform the comparative simulation of the primary defect formation, energy and temperature dependences, and cluster size distributions in metals possessing the FCC, BCC, and HCP lattices. While the total amounts of point defects in the lattices of different types vary insignificantly, the size distributions of clusters are rather sensitive to the lattice type. The sequence of swelling susceptibilities correlates with increasing the fraction of interstitial atoms in mobile clusters/loops.*



УДК 537.5:551.576

**Т. А. Белый**

## **Формирование стратификации облаков электрическим полем атмосферы**

*(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)*

*Проведен анализ данных вертикального зондирования электрического поля атмосферы и высот облачности на предмет соответствия стратификации облачных горизонтов с зарядовыми плоскостями в атмосфере. Ход объемных зарядов с высотой восстанавливался по уравнению Пуассона. Согласно проведенным расчетам, для всех типов облаков наблюдается совпадение частотных максимумов облачности и точек равновесия зарядовой плотности.*

Основная масса сведений об электричестве атмосферы была накоплена в результате наземных измерений. Только к концу 50-х годов прошлого столетия было предпринято несколько исследований, благодаря которым получены непосредственные данные об электричестве свободной атмосферы, однако разрозненные и не позволяющие выявить типичную картину электрической структуры вертикальных разрезов атмосферы. В связи с этим, несмотря на большую длительность атмосферно-электрических измерений, насчитывающих более 100 лет, недостаточно изучены макроэлектрические характеристики облаков и не выяснена их роль в общей схеме атмосферно-электрических процессов.

Автором настоящего сообщения сделана попытка внести ясность в некоторые аспекты данной проблемы. Поэтому цель работы заключалась в выяснении роли облачности в общей схеме указанных процессов.

В качестве исходных рассматриваются результаты обработки самолетных зондирований (более 2000) электрического поля атмосферы, которые проводились в период международного геофизического года и международного геофизического сотрудничества 1958–1959 гг. в трех пунктах бывшего СССР — Ленинграде, Киеве и Ташкенте [1]. Исследования выполнялись самолетами, что позволило получить одновременно дополнительные метеорологические характеристики, такие, как вид облаков и высоты их границ, наличие осадков, уровень их появления и пр. Анализ и интерпретация данных зондирования опубликованы в монографии [2] и материалах конференции [3].

Ход объемных зарядов с высотой восстанавливался по уравнению Пуассона  $\partial E/\partial z = 4\pi\rho$ . Результаты расчетов напряженности электрического поля, плотности объемного заряда и частотной стратификации облачности с высотой демонстрируют рис. 1–4. Рис. 1

---

© Т. А. Белый, 2013

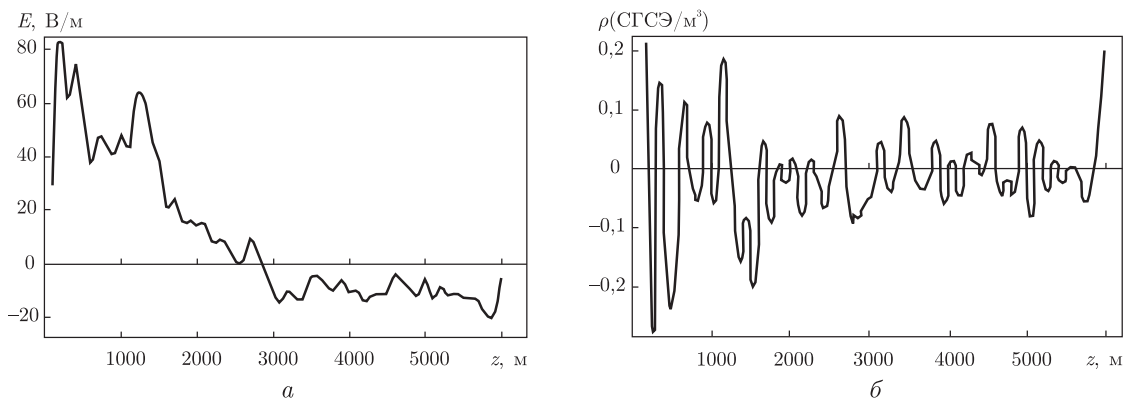


Рис. 1

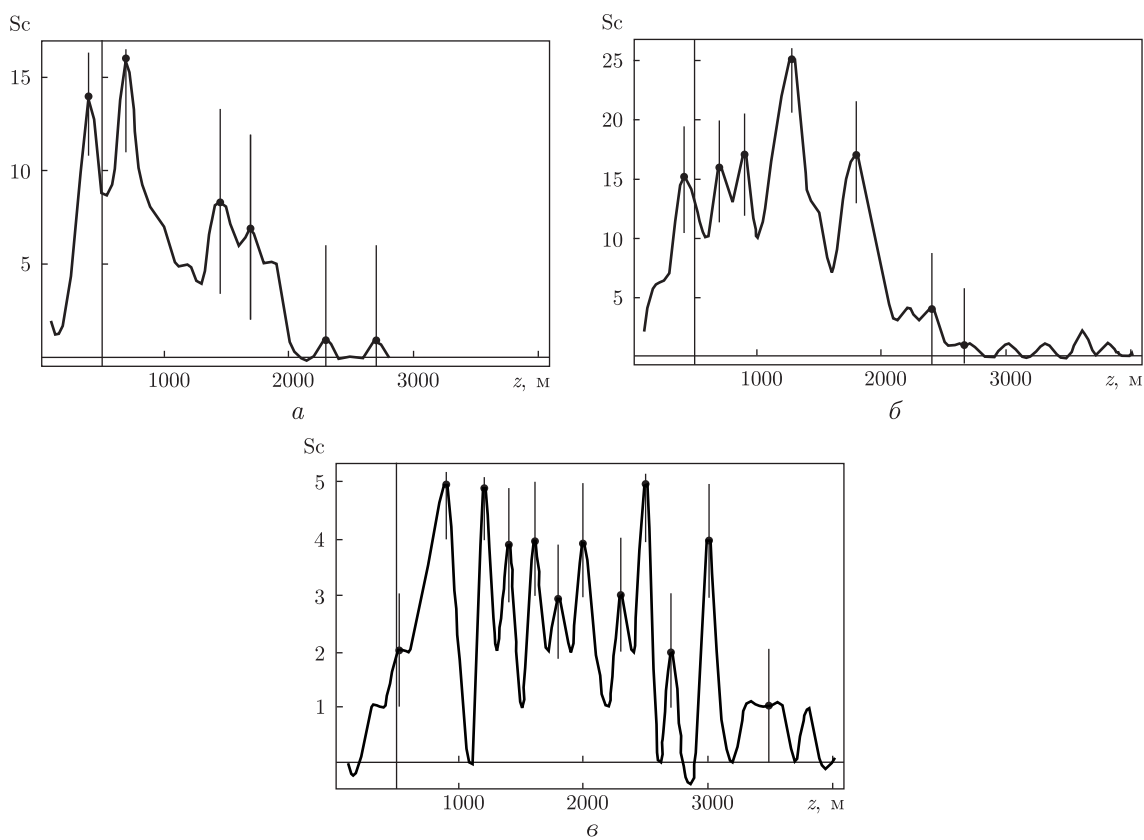


Рис. 2

иллюстрирует напряженность электрического поля  $E$  (а) и плотность заряда электрического поля  $\rho$  (б) с высотой  $z$  в условиях чистой атмосферы за 08.02.58 г. (Ташкент); рис. 2 — частотные диаграммы стратификации облачности  $Sc$  за 1958 г. для Киева (а), Ленинграда (б), Ташкента (в) (максимальные значения (пики) отмечены точками (с вертикальными линиями)); рис. 3 — совмещенный график зарядовой плотности и частотного максимума облачности  $Sc$  для г. Ташкент за 1958 г. (вертикальными линиями отмечены максимальные значения (пики) распределения  $Sc$ ). На рис. 4 представлена корреляционная зависимость

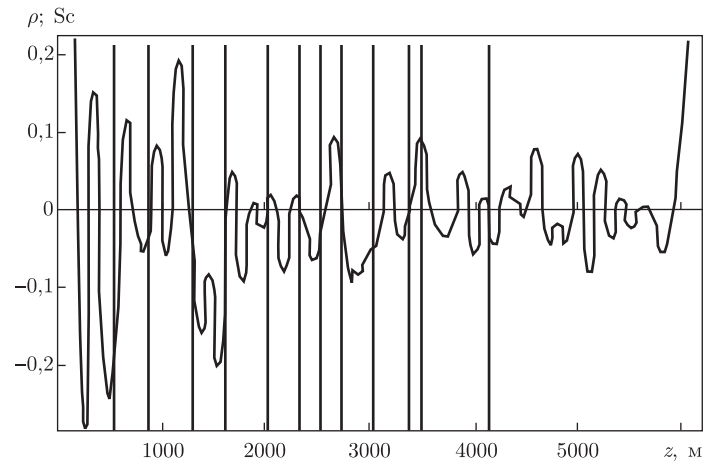


Рис. 3

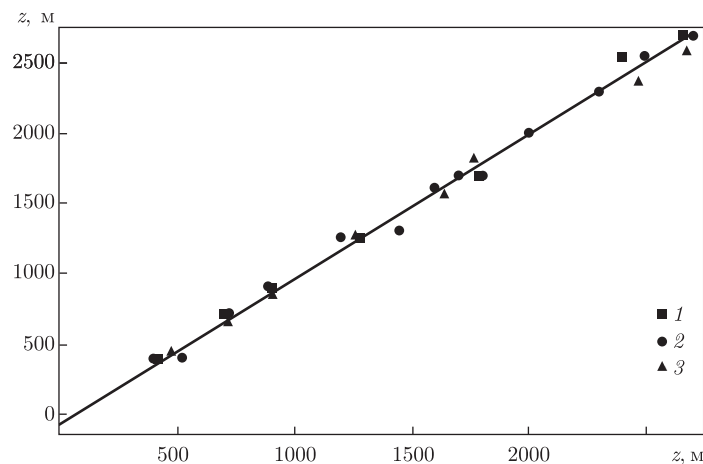


Рис. 4

совпадений годовых частотных максимумов облачности  $Sc$  с среднегодовыми изобестическими точками зарядовой плотности  $\partial E/\partial z = 0$  за 1958 г. (соответственно: 1 — Киев; 2 — Ленинград; 3 — Ташкент).

Как видно из рис. 3, распределение максимумов облачности (суммарная за год статистическая вероятность для г. Ташкент) совпадает с серединой стратификацией электрического поля (локальной точкой зарядовой нейтральности) для этой же широты. В большинстве случаев высота облачных горизонтов совпадает с нулевым горизонтом зарядовой плотности и составляет точность порядка ( $\pm 10-50$  м) при ширине активного слоя 250–500 м. Совпадение частотных максимумов облачности и точек равновесия зарядовой плотности наблюдается для всех типов облаков, а также для усреднения по сезонам и годам. Коэффициент корреляции совпадения максимумов облачности и зарядовой плотности (точки на линии регрессии рис. 4) составил 0,96–0,98.

Также, как при анализе частотного распределения облачности и электрического поля, проявились зоны высоты, “запрещенные” для конденсации. Это связано с областями Матье для частицы в периодическом потенциале [4] — фазовые условия режима усиления или режима запираения в активной среде. Запрещенные зоны для конденсации пара или режим

запираания можно понять по аналогии с режимами усиления или запираания многоэлектродных вакуумных усилительных ламп (триод, пентод и т. д.).

Таким образом, можно сделать предположение, что электрическое поле сухой атмосферы является определяющим фактором общей стратификации при любом гидродинамическом состоянии атмосферы Земли. Исходя из этого, явление линейных облачных аномалий [5, 6] ставится в один ряд с общей стратификацией облачной системы атмосферы электрическим полем. Важно отметить, что при макропереносе влаги, относительный молекулярный процент влажности составляет  $10^{-3}$ – $10^{-4}\%$  от стандартной атмосферы. Морфологические типы облачности (в данном физическом контексте) являются электроактивными маркерами электрогидродинамических процессов общей стратификации.

1. *Материалы* наблюдений напряженности электрического поля атмосферы на различных высотах по данным самолетного зондирования в период международного геофизического года и международного геофизического сотрудничества 1958–1959 гг. / Под ред. И. М. Имянитова. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1963. – 228 с.
2. *Имянитов И. М., Чубарина Е. В.* Электричество свободной атмосферы. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1965. – 241 с.
3. *Материалы* конференции по итогам МГГ (1960) и метеорологического изучения Антарктиды (1959) / Под ред. К. Т. Логвинова. – Москва: Моск. отд-ние Гидрометеоиздата, 1961. – 365 с.
4. *Рабинович М. И., Трубецков Д. И.* Введение в теорию колебаний и волн. – Москва: Наука, 1984. – 431 с.
5. *Морозова Л. И.* Спутниковый мониторинг землетрясений. – Владивосток: Дальнаука, 2005. – 136 с.
6. *Белый Т. А., Пирнач А. М.* Динамика облачности над геологически активными зонами Украины: диагностическое и прогностическое численное моделирование, приземные и спутниковые наблюдения // Геофиз. журн. – 2012. – **34**, № 1. – С. 115–128.

*Институт геофизики им. С. И. Субботина  
НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 27.06.2012*

**Т. А. Білий**

### **Формування стратифікації хмар електричним полем атмосфери**

*Проведено аналіз даних вертикального зондування електричного поля атмосфери та висот хмарності на предмет відповідності стратифікації хмарних горизонтів із зарядовими площинами в атмосфері. Хід об'ємних зарядів з висотою відновлювався за рівнянням Пуассона. Згідно з проведеними розрахунками, для всіх типів хмар спостерігається збіг частотних максимумів хмарності і точок рівноваги зарядової щільності.*

**T. A. Belyi**

### **The formation of a stratification of clouds by the electric field of the atmosphere**

*The analysis of the probing data on the vertical electric field of the atmosphere and cloud heights for compliance of the cloud horizons stratification with charge planes in air is fulfilled. The space charge density variation with height was calculated by the Poisson equation. Calculations demonstrate that the coincidence of frequency maxima of cloudiness and equilibrium points of charge density is observed for all types of clouds.*

С. Ф. Доценко, Н. К. В. Санникова

## Характеристики наката одиночной поверхностной волны на береговой откос

(Представлено академиком НАН Украины В. Н. Еремеевым)

В рамках одномерной модели нелинейных длинных волн выполнен численный анализ наката на плоский береговой откос и отката от него одиночной поверхностной волны. Исследована зависимость вертикальных заплесков на сухой берег от высоты и длины волны, глубины шельфа и уклона берега. Сопоставление найденных численно значений вертикальных заплесков волн с экспериментальными данными, аналитическими и численными оценками других авторов показали их хорошее соответствие.

Накат поверхностных волн на берег — заключительный и наиболее важный этап эволюции волн цунами. Именно он определяет уровень цунамиопасности морского побережья. Сложность математического моделирования этой стадии процесса определяется нелинейностью движения, а также необходимостью описания затопления сухого берега и осушения прибрежной части бассейна. Наиболее широкое применение в исследованиях данного направления получили нелинейные модели длинных поверхностных волн.

Точные аналитические решения одномерной задачи наката волны и оценки вертикальных заплесков волн типа цунами в линейной и нелинейной постановках содержатся в работах [1–4]. Численные модели наката нелинейных длинных волн реализованы во многих работах, включая [5–7]. Лабораторное моделирование наката волн на берег и сопоставление экспериментальных данных с результатами математического моделирования проводилось в публикациях [2, 4, 5, 7 и др.].

Ниже в рамках нелинейной теории длинных волн выполнен численный анализ одномерного распространения одиночной волны в бассейне постоянной глубины с последующим накатом на плоский береговой откос. Исследована зависимость вертикальных заплесков от угла наклона берега, высоты и длины волны.

1. Рассматривается плоская задача о накате на берег одиночной поверхностной волны высотой  $A$  и длиной  $\lambda$ , распространяющейся из глубоководной части бассейна постоянной глубины  $H_0$  (рис. 1). Волна, форма которой известна, входит в область  $0 \leq x \leq L$  через открытую левую границу  $x = 0$  и распространяется в направлении береговой черты

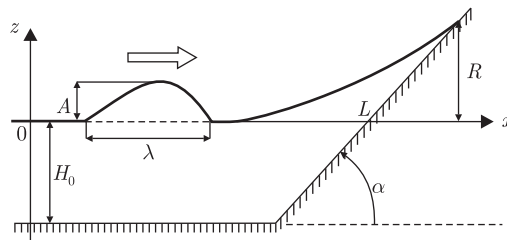


Рис. 1. Схема бассейна с плоским береговым откосом

© С. Ф. Доценко, Н. К. В. Санникова, 2013

$x = L$ . Волна накатывается на плоский откос с углом наклона  $\alpha$  и в области  $x > L$  движется по сухому берегу. После достижения подвижной границей жидкости максимального подъема  $R$  (вертикальный заплеск волны) происходит откат волны от берега и ее выход из рассматриваемой области.

Для описания распространения волны в области  $x > 0$  воспользуемся нелинейной моделью длинных волн без дисперсии:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = -g \frac{\partial \zeta}{\partial x}, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial [u(H + \zeta)]}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

где  $t$  — время;  $u(x, t)$  — осредненная по глубине горизонтальная скорость волнового течения;  $\zeta(x, t)$  — смещение свободной поверхности жидкости от горизонтального положения  $z = 0$ ;  $H(x)$  — глубина бассейна;  $g$  — ускорение свободного падения.

В начальный момент времени жидкость невозмущена, т. е.

$$u = 0, \quad \zeta = 0 \quad (t = 0). \quad (2)$$

На жидкой границе  $x = 0$  зададим условия:

$$\zeta = \zeta_0(t), \quad u = \frac{C_0}{H_0} \zeta_0 \quad (0 \leq t \leq T_0), \quad (3)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} - C_0 \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (t > T_0), \quad (4)$$

где  $C_0 = \sqrt{gH_0}$  — скорость распространения длинных волн в окрестности левой границы бассейна;  $T_0 = \lambda/C_0$  — длительность прохождения жидкой границы входящей волной. Условия (3) моделируют вхождение волны в расчетную область, условие (4) — свободный выход отраженных волн из расчетной области через левую открытую границу. Соотношения (3) и (4) являются точными для линейных длинных волн в бассейне постоянной глубины  $H_0$ .

На отрезке  $0 \leq x \leq L$  начально-краевая задача (1)–(4) решалась методом конечных разностей по явно-неявной схеме, как это описано в работах [5, 6]. Для численного моделирования наката волны на сухой берег и ее отката был применен алгоритм, в котором плоский откос заменяется ступенчатой функцией [6]. В настоящем сообщении использована неравномерная расчетная сетка с меньшим шагом в области берегового откоса.

В дальнейшем будет рассматриваться бассейн, глубина которого изменяется по закону:

$$H = H_0 \quad (x < x_0), \quad H = H_0 - k(x - x_0) \quad (x \geq x_0), \quad (5)$$

где  $x = x_0$  — горизонтальная координата глубоководной границы берегового откоса;  $k = H_0/(L - x_0) = \operatorname{tg} \alpha > 0$ . Распределение (5) описывает шельфовую зону постоянной глубины  $H_0$ , переходящую в точке  $x_0$  в плоский откос с уклоном  $k$  и береговой линией  $x = L$ .

Смещение свободной поверхности жидкости  $\zeta_0(t)$  в условиях (3) на жидкой границе задавалось двух типов:

$$\zeta_0(t) = A \sin\left(\pi \frac{C_0 t}{\lambda}\right) \quad (0 \leq t \leq T_0), \quad \zeta_0(t) = 0 \quad (t < 0, t > T_0); \quad (6)$$

$$\zeta_0(t) = A \operatorname{sech}^2\left[\frac{1}{4} \sqrt{\frac{3A}{H_0}} (\lambda^* - 2C_0 t)\right] \quad (0 \leq t \leq T_0), \quad \zeta_0(t) = 0 \quad (t < 0, t > T_0). \quad (7)$$

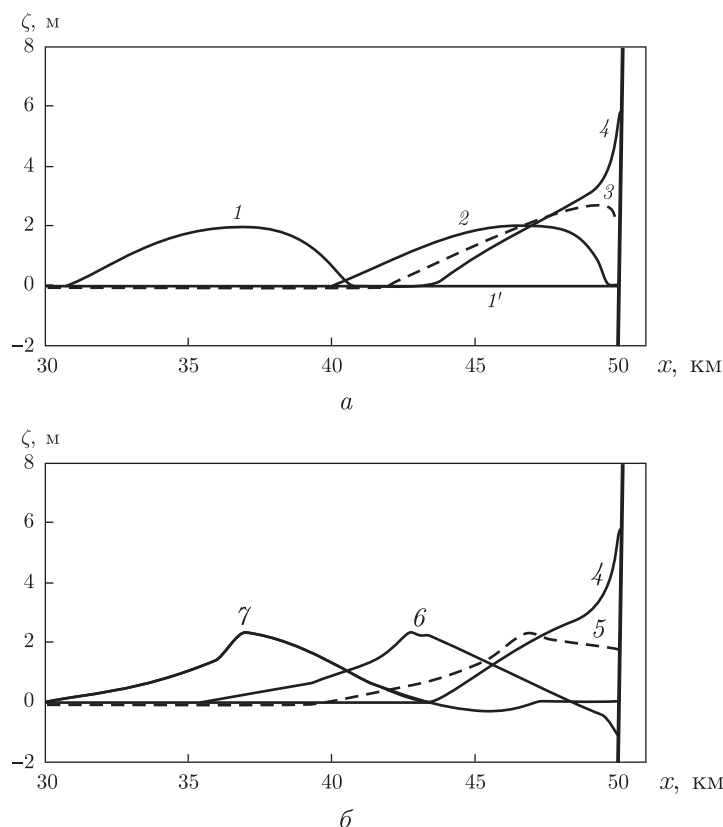


Рис. 2. Трансформация волны повышения (формула (6)) высотой  $A = 2$  м и длиной  $\lambda = 10$  км при накате (а: 1 – 1300 с; 2 – 1600 с; 3 – 1660 с; 4 – 1705 с) и откате (б: 5 – 1850 с; 6 – 1975 с; 7 – 2150 с) от берега в различные моменты времени;  $H_0 = 100$  м;  $k = 0,05$ . Вертикальная сплошная линия – береговой откос

Здесь  $\lambda^* = 4\sqrt{H_0/(3A)} \operatorname{arsh} \sqrt{20}$  – длина входящей в расчетную область уединенной волны (ширина смещения свободной поверхности жидкости на высоте  $0,05A$ ).

При заданной по формулам (6) и (7) форме волны основными параметрами задачи являются глубина бассейна  $H_0$ , угол наклона берега  $\alpha$ , амплитуда  $A$  и длина  $\lambda$  входящей в расчетную область поверхностной волны.

**2.** Рассмотрим характеристики волнового процесса и наката волны на наклонный берег, полученные численно.

Трансформация одиночной волны (6) при накате и откате от берега на различных этапах эволюции показана на рис. 2. При достижении длинной волной берегового откоса ее форма начинает изменяться, вследствие уменьшения глубины бассейна и нелинейности процесса. На этой стадии происходит увеличение высоты и уменьшение длины волны, что выражается в росте ее крутизны (кривые 1, 2).

После максимального подъема линии уреза вдоль наклонного берега (кривая 4), превышающего  $3A$ , начинается откат волны (см. б на рис. 2). Он выражается в осушении дна (кривая 6) и образовании знакопеременной асимметричной поверхностной волны (кривая 7), что характерно для процесса отражения волн от береговых откосов [3].

Максимальный накат волн на берег  $R$  – важная динамическая характеристика интенсивности цунами, позволяющая оценивать уровень цунамиопасности морского побережья.



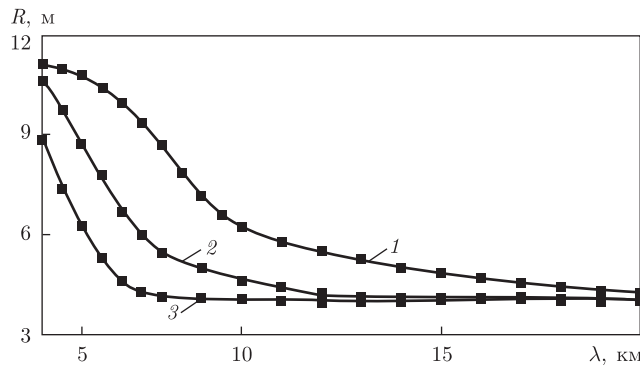


Рис. 3. Зависимости вертикальных заплесков  $R$  от длины волны  $\lambda$  при накате на берег с уклонами:  $k = 0,05$ ,  $k = 0,1$ ;  $k = 0,2$  (кривые 1–3 соответственно). Первоначальная форма волны (формула (6));  $A = 2$  м;  $H_0 = 100$  м

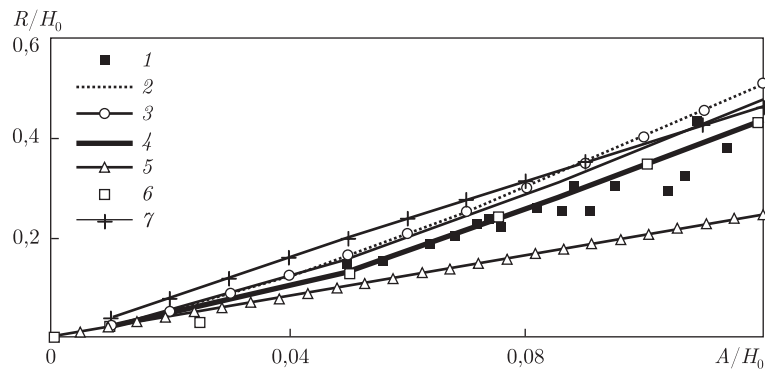


Рис. 4. Зависимости максимальных заплесков на берег с уклоном ( $k = 0,176$ ) от высоты волны: 1 — лабораторные эксперименты [2]; 2 — формула (3.7), по [2]; 3 — формула (3.4), по [4]; 4 — данные авторов; 5 — формула (3.9), по [3]; 6 — численные оценки, по [7]; 7 — эмпирическая формула (23), по [8]

Зависимости  $R$  от начальной длины волны и крутизны берегового откоса иллюстрирует рис. 3. Уменьшение  $\lambda$  и/или  $k$  приводит к увеличению вертикальных заплесков волн на берег, что согласуется с результатами работ [2–4, 7, 8]. Для крутых береговых откосов и/или больших длин волн вертикальный заплеск близок к удвоенной высоте  $2A$  падающей волны, что характерно для наката волны на вертикальную стенку [3].

Как при накате, так и откате от берега возможно обрушение волны. Это обычно происходит при достаточно больших высотах волн, малых уклонах берега и малых длинах волн. Отметим, что вертикальные заплески на берег одиночных волн и группы волн могут существенно отличаться [9].

Представляет интерес сопоставление рассчитанных вертикальных заплесков волн с найденными другими авторами в лабораторных экспериментах, а также с использованием аналитических и численных методов. Соответствующие данные для волны, имеющей форму (7), представлены на рис. 4 ( $H_0 = 0,6$  м,  $k = 0,176$ ). Верхняя граница допустимых значений параметра нелинейности ( $A/H_0 = 0,12$ ) соответствует началу обрушения волн при накате на берег и находится по формуле [2]:

$$\frac{A}{H_0} = 0,8183(\text{ctg } \alpha)^{-10/9}.$$

В соответствии с рис. 4 при слабой нелинейности ( $A/H_0 \leq 0,03$ ) заплески волн, найденные численно (кривая 4) и аналитически (кривые 2, 3), близки по величине и несколько превышают значение вертикального заплеска нелинейной волны на вертикальную стенку (кривая 5) [3].

С ростом параметра нелинейности ( $A/H_0 \geq 0,05$ ) отличие вертикальных заплесков на наклонный берег и вертикальную стенку усиливается: при  $A/H_0 = 0,12$  заплеск на береговой откос превышает заплеск на вертикальную боковую границу в 1,78–2,06 раза. Вертикальные заплески волн, найденные численно нами и в работе [7] с использованием более сложной численной схемы, практически совпадают. Численные оценки хорошо согласуются с данными лабораторных экспериментов [2].

**3.** В длинноволновом приближении выполнен численный анализ одномерного наката одиночных волн на плоский береговой откос. Численная конечно-разностная процедура позволила описать этапы затопления берега при накате волны и осушения дна бассейна при ее откате.

Таким образом, увеличение высоты и уменьшение длины поверхностной волны вызывают рост вертикальных заплесков волн. Это же наблюдается при уменьшении наклона берега. Для крутых берегов при больших длинах и слабой нелинейности волн вертикальный заплеск близок к удвоенной высоте, падающей на берег волны. При накате одиночной волны на пологий берег вертикальный заплеск может превышать исходную высоту волны в три и более раз. В этом случае отличие заплесков волн на наклонные берега и вертикальные стенки значительно. Сравнение найденных в рамках описанной выше гидродинамической модели значений вертикальных заплесков волн с экспериментальными данными, аналитическими и численными оценками, полученными другими авторами, показали их хорошее соответствие.

1. Carrier G. F., Greenspan H. P. Water waves of finite amplitude on a sloping beach // J. Fluid Mech. – 1958. – 4, No 1. – P. 97–109.
2. Synolakis C. E. The runup of solitary waves // Ibid. – 1987. – 185. – P. 523–545.
3. Пелиновский Е. Н. Гидродинамика волн цунами. – Нижний Новгород: Ин-т прикл. физики РАН, 1996. – 276 с.
4. Li Y., Raichlen F. Solitary wave runup on plane slopes // J. Waterways, Port, Coastal, Ocean Engineering. – 2001. – 127, No 1. – P. 33–44.
5. Liu P. L.-F., Cho Y.-S., Briggs M. J. et al. Runup of solitary waves on a circular island // J. Fluid Mech. – 1995. – 302. – P. 259–285.
6. Kowalik Z. Basic relations between tsunamis calculations and their physics // Sci. Tsunami Hazards. – 2001. – 19, No 2. – P. 99–115.
7. Li Y., Raichlen F. Non-breaking and breaking solitary wave run-up // J. Fluid Mech. – 2002. – 456. – P. 295–318.
8. Li Y., Raichlen F. Energy balance model for breaking solitary wave runup // J. Waterways, Port, Coastal, Ocean Engineering. – 2003. – 129, No 2. – P. 47–59.
9. Доценко С. Ф., Санникова Н. К. В. Накат поверхностных волн различной формы на наклонный берег // Мор. гидрофиз. журн. – 2011. – № 1. – С. 3–13.

С. П. Доценко, Н. К. В. Саннікова

### **Характеристики накату самотньої поверхневої хвилі на береговий схил**

*У рамках одновимірної моделі нелінійних довгих хвиль виконано чисельний аналіз накату на плоский береговий схил і відкоту від нього самотньої поверхневої хвилі. Досліджено залежність вертикальних заплесків на сухий берег від висоти і довжини хвилі, глибини шельфу та ухилу берега. Зіставлення знайдених чисельно значень вертикальних заплесків хвиль із експериментальними даними, аналітичними і чисельними оцінками інших авторів засвідчили їх добру відповідність.*

S. F. Dotsenko, N. K. V. Sannikova

### **Characteristics of the solitary surface wave run-up on a sloping beach**

*The numerical analysis of run-up and draw-down of a solitary surface wave climbing on a sloping plane beach is carried out in the framework of a one-dimensional model of nonlinear shallow-water waves. The vertical run-up on a dry beach as a function of the height and length of a wave, shelf depth, and bottom slope is investigated. The comparison of the numerically found vertical run-ups with the experimental data and analytical and numerical estimates of other authors has shown their good agreement.*

И. Ю. Николаев, А. А. Калашник

## Применение геоэлектрических методов в Кировоградском рудном районе центральной части Украинского щита для выявления зон натриевого метасоматоза с урановым оруденением

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

Приведены результаты исследований геоэлектрическими методами аудиоманнителлурического (АМТЗ) и магнитотеллурического зондирования (МТЗ) Кировоградской глубинной зоны разломов. Метасоматиты, вмещающие урановое и золотое оруденения, имеют очень сложную конфигурацию. Выявление зон метасоматоза возможно при наличии уранинита с ассоциацией электропроводящих минералов — молибденита, пирита, пирротина, галенита, магнетита или золота с сульфидами. Проведенные исследования показали принципиальную возможность применения геоэлектрических методов для выявления зон метасоматоза.

**Постановка задачи.** С областями переслаивания гранитов, мигматитов и гнейсов на контактах гнейсов с гранитоидными массивами, областями сочленения полей гнейсов и мигматитов различного состава пространственно связаны калиевые и натриевые метасоматиты, в которых в ряде случаев локализуются урановое и золотое оруденения. Предпосылками для выявления зон метасоматоза является наличие ассоциации электропроводящих минералов — молибденита, пирита, пирротина, галенита, магнетита совместно с уранинитом или с золотом.

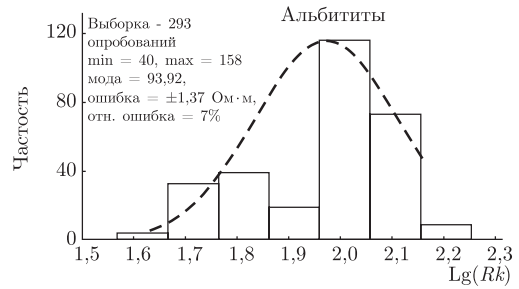
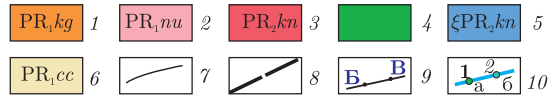
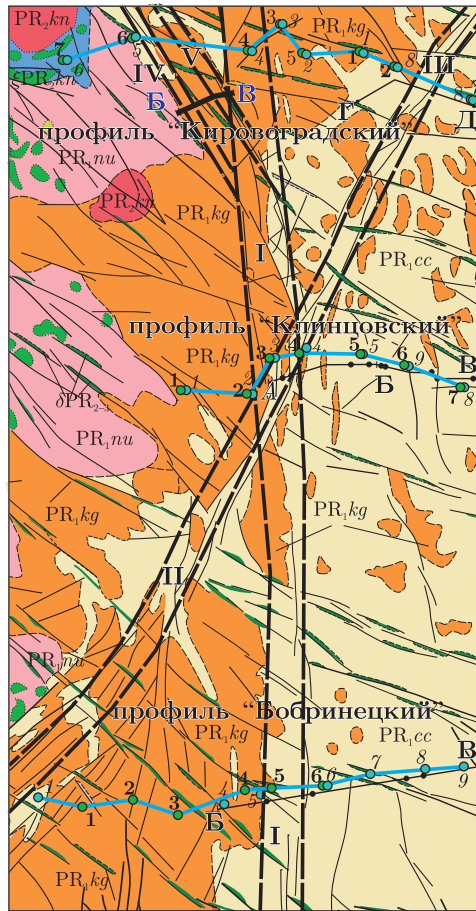
Перед проведением геоэлектрических работ был проведен анализ геологической колонки пород с зонами альбитизации по разрезу самой глубокой скважины в районе профиля Кировоградский (рис. 1<sup>1</sup>). Выборка из 293 замеров (см. б на рис. 1) каротажа Кс показала колебания электросопротивлений в диапазоне от 45 до 141 Ом · м со значениями, равными 91 Ом · м для 158 определений.

На гистограмме всех пород (см. в на рис. 1) по разрезу скважины до глубины 3500 м альбититы составили лишь 0,35% их общего объема, что говорит о достаточно больших

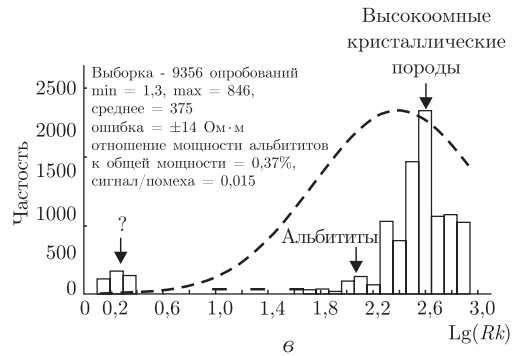
© И. Ю. Николаев, А. А. Калашник, 2013

<sup>1</sup>Условные обозначения: а — граниты: 1 — кировоградского комплекса (PR<sub>1kg</sub>), 2 — новоукраинского комплекса (PR<sub>1nu</sub>), 3 — корсунь-новомиргородского комплекса (PR<sub>2kn</sub>); 4 — монциты и кварцевые монциты, габбро-монциты; 5 — сиениты корсунь-новомиргородского комплекса (PR<sub>2kn</sub>); 6 — гнейсы чечелевской свиты; 7 — разрывные нарушения; 8 — зоны основных рудоконтролирующих разломов [I — Кировоградская зона разломов, II — Софиевско-Кампанеевский разлом, III — Марьевский, IV — Лелековский, V — Северинский, VI — Западный (Родниковский)]; 9 — геологоразведочные профили; 10 — профили и точки МТЗ (а) и АМТЗ (б).

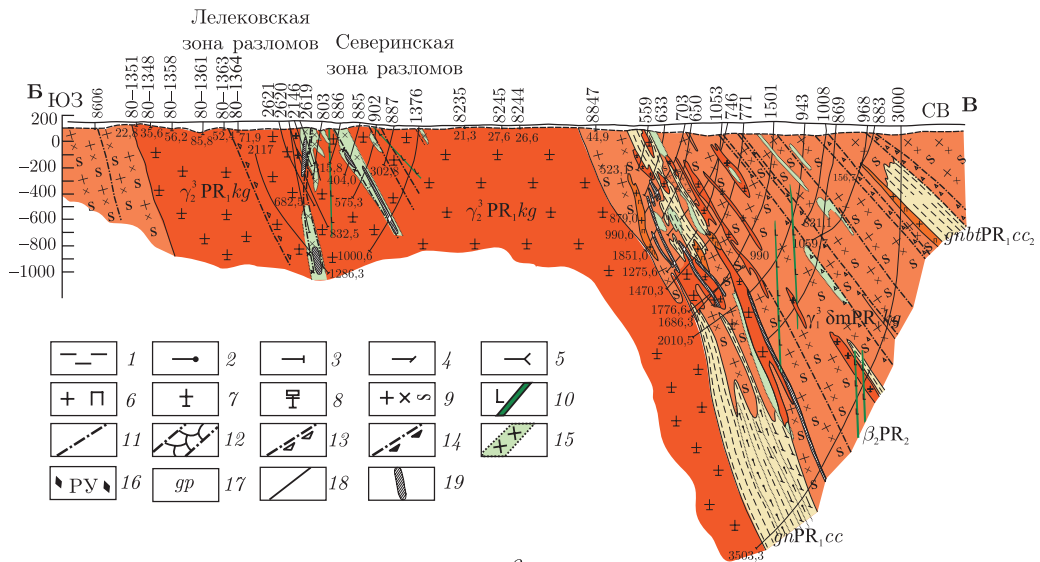
1...6 — Ингуло-Ингулецкая серия, чечелевская свита (PR<sub>1cc</sub>). Гнейсы: 1 — биотитовые; 2 — гранат-биотитовые; 3 — графит-биотитовые; 4 — кордиерит-биотитовые; 5 — пироксен-биотитовые. Кировоградский комплекс (PR<sub>1kg</sub>): 6 — граниты пегматоидные ( $\rho\gamma_3$ ); 7 — граниты биотитовые двуслюдяные среднезернистые ( $\gamma_2$ ); 8 — граниты биотитовые порфиридные ( $\gamma_1$ ); 9 — мигматиты гранодиоритового состава ( $\gamma\sigma t$ ). Интрузивные образования, дайковый комплекс ( $\beta PR_3$ ): 10 — диабазы ( $\beta$ ). Тектониты: 11 — разломы нерасчлененные; 12 — трещиноватые породы; 13 — катаклазиты; 14 — бластокатаклазиты. Метасоматиты: 15 — альбитизированные породы, 16 — пиритизация пород, 17 — грейзенизация; 18 — контакты пород; 19 — рудные тела.



б



в



г

Рис. 1. Схема размещения профилей АМТЗ и МТЗ на геологической схеме фрагмента центральной части Украинского щита (а); гистограммы альбититов (глубина 2775–2785 м) (б) и всех пород разреза (глубина 815–3500 м) (в) по данным глубокой скважины; детальный геологический разрез по линии геологоразведочных скважин Б-В в пределах профиля “Кировоградский” (г)

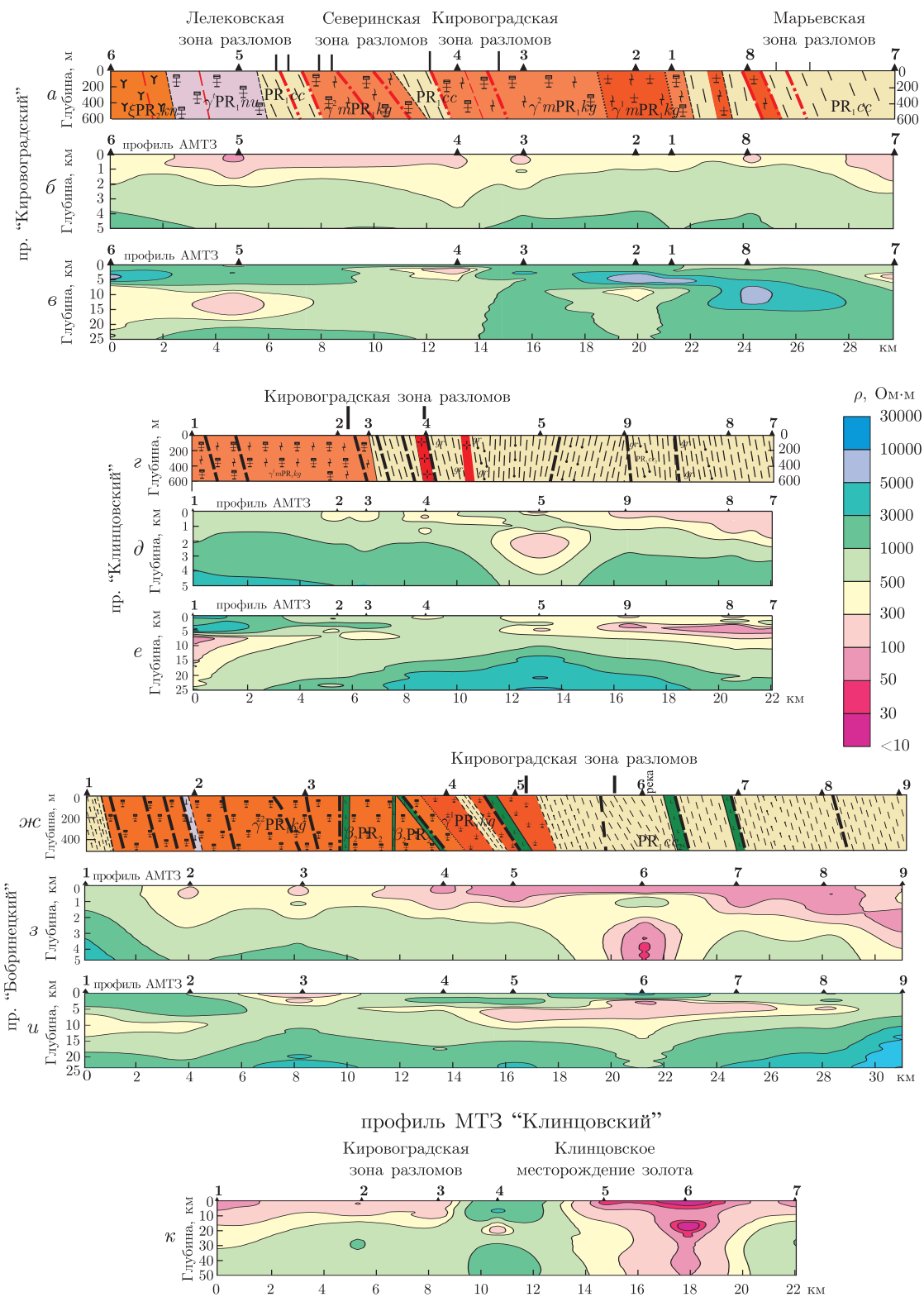


Рис. 2. Результаты геоэлектрических исследований вкост Кировоградской зоны разломов методами АМТЗ и МТЗ

трудностях при их выявлении, если они не дают значительных скоплений во вмещающих породах.

На рис. 1 показан геологический разрез (см. *г*) по данным скважин, которые прошли в основном по гнейсам чечелевской свиты, он соответствует геоэлектрическому разрезу АМТЗ между точками наблюдений 5 и 4. Зоны альбитизации довольно маломощные.

**Местоположение профилей и методика экспериментальных работ.** Для проверки применения геоэлектрических методов по выявлению зон натриевого метасоматоза (альбититы) вкост простирания Кировоградского глубинного разлома пройдено три профиля с севера на юг: Кировоградский, Клинцовский и Бобринецкий (см. *а* на рис. 1).

Профиль “Кировоградский” расположен к северу от г. Кировоград. Количество физических точек АМТЗ и МТЗ на профиле — 8, среднее расстояние между пунктами наблюдений составляет 4,5 км.

Профиль “Клинцовский”. Его начало — с. Федоровка, конец — с. Рыбчино. Количество физических точек АМТЗ на профиле — 8, МТЗ — 7, среднее расстояние между точками составляет соответственно 3,5 и 4 км.

Профиль “Бобринецкий”. Его начало — ст. Червоная Долина, конец — с. Зеленовка. Количество физических точек АМТЗ на профиле — 9, МТЗ — 6, среднее расстояние между точками составляет 4 км.

Методика обработки результатов полевых исследований и интерпретации данных АМТЗ и МТЗ даны в монографиях [1, 2].

**Результаты геоэлектрических исследований.** Геоэлектрические разрезы трех рассматриваемых профилей по данным АМТЗ приведены на рис. 2<sup>2</sup>. На разрезе по профилю “Кировоградский” (см. *б*, *в*) выделяется низкоомная область (50–300 Ом · м) до глубины 1,5–2 км между точками наблюдений 5 и 4 в районе геологического разреза (см. *а*) с выявленными зонами альбититов по данным бурения. На разрезе по профилю “Клинцовский” (см. *д*, *е*) наиболее четко проявилась зона интенсивного метасоматоза в Кировоградской зоне разломов (см. *г*) в районе Клинцовского месторождения золота в виде низкоомных аномалий интенсивностью от 50 до 300 Ом · м на глубине 0–5 км — точки наблюдений 5 и 6, 7. На разрезе по профилю “Бобринецкий” на геоэлектрическом разрезе (см. *з*, *и*) наиболее четко проявилась зона метасоматоза (см. *жс*) в районе точек наблюдений 5 и 9 на глубине 0–5 км в Кировоградской зоне разломов в виде низкоомных участков интенсивностью от 50 до 300 Ом · м — точки наблюдений 5 и 6, 7. На геоэлектрическом разрезе значений электросопротивлений (глубина 25 км) низкоомная область интенсивностью от 100 до 500 Ом · м встречена на глубине 10–25 км в районе Кировоградской зоны разломов — точки наблюдений АМТЗ 5, 6, 7.

**Геоэлектрические разрезы по данным МТЗ.** По результатам исследований методом МТЗ были построены геоэлектрические разрезы до глубины 50 км для всех трех рассматриваемых профилей. На них рельефно проявились низкоомные аномалии в районе разломов. Особенно четко проявлена Кировоградская зона разломов до глубины 50 км. На

---

<sup>2</sup> Профиль “Кировоградский”: геологический разрез (*а*); геоэлектрические разрезы по данным АМТЗ — глубина до 5 км (*б*), глубина до 25 км (*в*).

Профиль “Клинцовский”: геологический разрез (*г*); геоэлектрические разрезы по данным АМТЗ — глубина до 5 км (*д*), глубина до 25 км (*е*).

Профиль “Бобринецкий”: геологический разрез (*жс*); геоэлектрические разрезы по данным АМТЗ — глубина до 5 км (*з*), глубина до 25 км (*и*).

Геоэлектрический разрез по данным МТЗ по профилю “Клинцовский” (*к*).

профиле “Клинцовский” к ней приурочена наиболее протяженная (до 6 км) низкоомная (интенсивностью от 5 до 300 Ом · м) глубинная (до 50 км) аномалия (см. к на рис. 2) в районе Клинцовского золоторудного месторождения — точки наблюдений 5, 6, 7.

1. Азаров Н. Я., Анциферов А. В., Шеремет Е. М., Глевасский Е. Б. Геолого-геоэлектрическая модель Орехово-Павлоградской шовной зоны Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 2005. – 190 с.
2. Азаров Н. Я., Анциферов А. В., Шеремет Е. М., Глевасский Е. Б. Геолого-геофизическая модель Криворожско-Кременчугской шовной зоны Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 2006. – 196 с.

Украинский государственный научно-исследовательский  
и проектно-конструкторский институт  
горной геологии, геомеханики и маркшейдерского  
дела НАН Украины, Донецк  
КП “Кировгеология”, Киев

Поступило в редакцию 13.08.2012

**І. Ю. Ніколаєв, Г. А. Калашник**

### **Застосування геоелектричних методів у Кіровоградському рудному районі центральної частини Українського щита для виявлення зон натрієвого метасоматозу з урановим зруденінням**

*Наведено результати досліджень геоелектричними методами аудіомагнітотелуричного (АМТЗ) і магнітотелуричного зондування (МТЗ) Кіровоградської глибинної зони розломів. Метасоматити, що містять уранове і золоте зруденіння, мають дуже складну конфігурацію. Виявлення зон метасоматозу можливе при наявності уранініту з асоціацією електропровідних мінералів — молібденіту, піриту, піротину, галеніту, магнетиту або золота з сульфідами. Проведені дослідження показали принципову можливість застосування геоелектричних методів для виявлення зон метасоматозу.*

**I. Yu. Nikolaev, H. A. Kalashnik**

### **The application of geoelectrical methods in the Kirovograd ore region of the central part of the Ukrainian shield to identify the areas of sodium metasomatism with uranium mineralization**

*The results of studies of the Kirovograd depth zone of faults by the geoelectric methods of audiomagnetotelluric and magnetotelluric sounding are presented. Metasomatites with uranium and aurum ores have very aggregate configuration. Indication of zones of metasomatism can be made in the presense of uranite with association of conducting minerals — molybdenite, pyrites, pyrrhotite, galenite, magnetite, or aurum with sulfides. The investigation shows the basic possibility of employment of geoelectrical methods for the indication of zones of metasomatism.*



Н. Л. Миронцов

## Численный метод решения прямой задачи импульсного индукционного каротажа

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)

Предложен эффективный метод численного решения прямой задачи импульсного индукционного каротажа. Такой метод основан на использовании неизвестных полных токов, что позволяет рассматривать реальную геометрию зонда (сечение витков в обмотке, количество витков, величину удельного электрического сопротивления обмотки и т. д.). Метод применим как для двухкатушечных зондов, так и зондов более сложной конструкции.

Идея импульсного индукционного каротажа (ИК) была предложена и проанализирована еще в 1972 г. [1]. Однако такой каротаж технически стал возможен лишь сравнительно недавно, так как требует измерения амплитуды ЭДС в приемном контуре с интервалами порядка наносекунд [2]. Указанная идея очень проста с точки зрения физики процесса. Действительно, представим, что вся окружающая зонд проводящая среда представляет собой всего одно элементарное кольцо (рис. 1).

Рассмотрим взаимодействие зонда импульсного ИК, состоящего из двух катушек (генераторной и измерительной), оси которых совпадают с осью такого элементарного кольца породы сопротивления  $R$  в режиме импульсного питания. Если в момент времени  $t_0$  к генераторной катушке приложить ЭДС величины  $\varepsilon_0$  (сила тока в генераторной катушке  $I_T \sim t$ ),

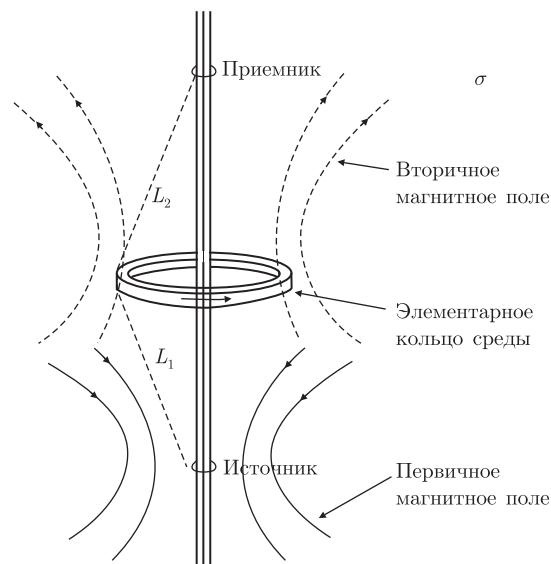


Рис. 1. Модель среды, состоящей из одного элементарного кольца

© Н. Л. Миронцов, 2013

то относительно тока элементарного кольца  $I_1$  и тока в приемной катушке  $I_{\Pi}$  можем записать [2, 3]:

$$M_{\Gamma} \frac{dI_{\Gamma}}{dt} = \varepsilon_0, \quad (1)$$

$$M_{\Gamma 1} \frac{dI_{\Gamma}}{dt} + M_1 \frac{dI_1}{dt} + I_1 R = 0, \quad (2)$$

$$M_{\Pi \Gamma} \frac{dI_{\Gamma}}{dt} + M_{1 \Pi} \frac{dI_1}{dt} + M_{\Pi} \frac{dI_{\Pi}}{dt} = 0, \quad (3)$$

где  $M_{\Gamma}$ ,  $M_{\Pi}$ ,  $M_1$  — индуктивности генераторной, приемной катушек и в элементарном кольце соответственно;  $M_{\Pi \Gamma}$ ,  $M_{1 \Pi}$ ,  $M_{\Gamma 1}$  — коэффициенты взаимной индукции между этими катушками. Решив систему (1)–(3), найдем значение силы тока в приемном контуре:

$$I_{\Pi} = \frac{\varepsilon_0}{M_{\Pi} M_{\Gamma}} \left( \frac{M_{1 \Pi} M_{\Gamma 1}}{R} \left( 1 - e^{-\frac{R}{M_1} t} \right) - M_{\Pi \Gamma} t \right). \quad (4)$$

Измеряемая же величина, аналогично классическому ИК (не сила тока, а ЭДС измерительного контура), будет равна:

$$\varepsilon_{\Pi} = -\frac{\varepsilon_0}{M_{\Pi} M_{\Gamma}} \left( R \frac{M_{1 \Pi} M_{\Gamma 1}}{M_1^2} e^{-\frac{R}{M_1} t} + M_{\Pi \Gamma} t \right). \quad (5)$$

Таким образом, измеряемой величиной для каждого положения зонда в скважине будет зависимость  $\varepsilon_{\Pi}(t)$ .

Теперь проанализируем возможность эффективного решения прямой задачи, но не для одного элементарного кольца среды, а для неоднородной бесконечной проводящей среды.

Будем использовать метод полных токов, где неизвестными являются интегральные токи [4, 5]. Для этого рассмотрим зонд ИК, состоящий из заданного количества генераторных и измерительных катушек, оси которых совпадают с осью аксиальной симметрии проводящей среды заданного УЭС:  $\rho = \rho(z, r)$ . Гальванический контакт обмоток катушек со средой отсутствует. Бесконечную проводящую среду вокруг зонда представим пространством  $D$ , которое, аналогично методу Доля [6], поделим системой концентрических цилиндров (с шагом  $dr$ ) и плоскостей, нормальных к оси симметрии (с шагом  $dz$ ). Представим  $D$  в виде объединения элементарных колец, которые получились вследствие такого деления:  $D = \bigcup K$ .

Воспользуемся принципом взаимной индукции: при изменении тока  $I^j$  в элементарном кольце  $j$  в элементарном кольце  $i$  возникает ЭДС величины  $\varepsilon^{ij}$ :

$$\varepsilon^{ij} = -M_{ij} \frac{dI^j}{dt},$$

где  $M_{ij}$  — коэффициент взаимной индукции (КВИ):

$$M_{ij} = \frac{1}{c} \oint_{C_i} \oint_{C_j} \frac{(\vec{dl}_i \cdot \vec{dl}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (6)$$

где  $c$  — скорость света;  $C_i$ ,  $C_j$  — контуры элементарных колец;  $\vec{dl}_i$ ,  $\vec{dl}_j$  — их направленные элементы, а  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  — соответственно расстояние между ними [3]. Полная ЭДС величины  $\varepsilon^i$ ,

возникающая в  $i$ -м элементарном кольце, будет суммой ЭДС, индуцированных отдельными токами в других кольцах:

$$\varepsilon^i = \sum_j \varepsilon^{ij} = - \sum_j M_{ij} \frac{dI_j}{dt}.$$

Для того чтобы получить окончательную систему уравнений, воспользуемся:

1) законом Ома в интегральной форме:

$$\varepsilon^i = I^i R_i$$

(здесь  $R_i$  — сопротивление элементарного кольца). В силу аксиальной симметрии:  $R_i = \oint_{C_i} \langle \rho \rangle \frac{dl_i}{dS_i}$  ( $\langle \rho \rangle$  — усредненное УЭС по сечению  $dS_i$  элементарного кольца);

2) выражением для коэффициента самоиндукции (КСИ):

$$M_{ii} = \frac{1}{c} \oint_{C_i} \oint_{C'_i} \frac{(d\vec{l}_i \cdot d\vec{l}'_i)}{|r_i - r'_i|}. \quad (7)$$

Отметим также, что, во-первых,

$$M_{ij} = M_{ji},$$

а, во-вторых, катушки, из которых состоит зонд, можно добавить в систему элементарных колец с учетом их реальных параметров: УЭС обмотки, количества витков в обмотке, внутреннего и внешнего радиуса обмотки, сечения провода обмотки и т. д.

Следует отметить одну тонкость: КВИ и КСИ для контуров конечного (не нулевого) сечения необходимо использовать не уравнения (6), (7), а формулы, учитывающие реальную геометрию. Вопрос такого расчета КВИ и КСИ подробно рассмотрен в работе [7].

В итоге можем получить:

$$M_\Gamma \frac{dI_\Gamma}{dt} = \varepsilon_0(t), \quad (8)$$

$$M_{\Gamma i} \frac{dI_\Gamma}{dt} + M_{\Pi i} \frac{dI_\Pi}{dt} + \sum_j M_{ij} \frac{dI_j}{dt} + I_i R_i = 0, \quad i = \overline{1, n}, \quad (9)$$

$$M_{\Gamma \Pi} \frac{dI_\Gamma}{dt} + \sum_j M_{\Pi j} \frac{dI_j}{dt} + I_\Pi R_\Pi = 0. \quad (10)$$

Система уравнений (8)–(10) решается просто [8, 9] и, таким образом, мы получаем значения токов в катушках и поле токов в среде.

Необходимо также указать на отличие описанного подхода от подхода, развитого в рамках линейной теории Доля, в которой генераторные катушки считаются точечными моментами, а изменение ЭДС в измерительных катушках вычисляется как изменение магнитного потока в точках их положений. При этом поток от каждого элементарного кольца не зависит от УЭС остальных колец системы, т. е. взаимодействие токов в различных кольцах

считалось пренебрежимо малым. Следовательно, отличие описанного метода от метода Доля состоит:

в введении катушек зонда с учетом их реальных характеристик в систему элементарных колец;

в учете взаимодействия токов в среде (взаимная индукция между всеми кольцами системы);

в учете индуктивности среды (самоиндукция каждого кольца системы).

Использование же импульсного питания позволяет применять двухкатушечные зонды, избежать возникновения неустраняемой погрешности, связанной с необходимостью калибровки прямого поля и температурной калибровки.

Таким образом, можно сделать вывод: метод полных токов позволяет эффективно решать прямую задачу импульсного ИК.

1. *Кауфман А. А., Соколов В. П.* Теория индукционного каротажа методом переходных процессов. – Новосибирск: СНИИГГИМС, 1972. – 108 с.
2. *Миронцов Н. Л.* О методе импульсного индукционного каротажа // Доп. НАН України. – 2010. – № 7. – С. 110–112.
3. *Тамм И. Е.* Основы электричества. – Москва: Наука, 1976. – 616 с.
4. *Миронцов М. Л.* Метод розв'язання прямої та оберненої задачі індукційного каротажу // Геофиз. журн. – 2007. – 29, № 5. – С. 212–214.
5. *Миронцов М. Л.* Метод розв'язання прямої та оберненої задачі індукційного каротажу // Доп. НАН України. – 2004. – № 9. – С. 130–133.
6. *Доль Г. Г.* Теория индукционного метода исследования разрезов скважин и его применение в скважинах, пробуренных с глинистым раствором на нефти // Вопросы промышленной геофизики. – Москва: Гостехиздат, 1957. – С. 252–274.
7. *Немцов М. В., Шамаев Ю. М.* Справочник по расчету индуктивностей. – Москва: Энергоиздат, 1981. – 136 с.
8. *Смирнов В. И.* Курс высшей математики. Т. 2. – Москва: Наука, 1951. – 448 с.
9. *Бахвалов Н. С., Жидков Н. П., Кобельков Г. М.* Численные методы: Учеб. пособие. – Москва: Наука, 1987. – 600 с.

*Институт геофизики им. С. И. Субботина  
НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 21.08.2012*

**М. Л. Миронцов**

### **Числовий метод розв'язання прямої задачі імпульсного індукційного каротажу**

*Запропоновано ефективний метод числового розв'язання прямої задачі імпульсного індукційного каротажу. Такий метод засновано на використанні невідомих повних струмів, що дозволяє розглядати реальну геометрію зонду (перетин витків в обмотці, кількість витків, величину питомого електричного опору обмотки тощо). Метод застосовний як для двокатушкових зондів, так і для зондів більш складної конструкції.*

M. L. Myrontsov

## **A numerical method for solution of the direct problem of pulse induction logging**

*An efficient method for the numerical solution of the direct problem of pulse induction logging is proposed. Such method is based on the use of total currents as unknown quantities, which allows us to consider the real geometry of a probe (cross section of winding turns, number of turns, resistivity of winding, and so on). The method is applicable for both two-coil probes and probes with more complicated design.*



УДК 546:548.3

Н. М. Муць, Л. Г. Аксельруд,  
член-кореспондент НАН України Р. Є. Гладішевський

### Модульована структура сполуки (Tb<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>)(Al<sub>0,17</sub>Si<sub>0,83</sub>)

*Рентгенівським дифракційним методом монокристала визначено кристалічну структуру чотирикомпонентної сполуки (Tb<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>)(Al<sub>0,17</sub>Si<sub>0,83</sub>): надпросторова група  $R\bar{3}m(00q)$ ,  $a = 0,4152(1)$ ,  $b = 1,0421(3)$ ,  $c = 0,3854(1)$  нм, хвильовий вектор модуляції  $q = 0,1440(1)$ , базовий структурний тип CrB.*

На сьогодні відомості про дослідження чотирикомпонентних металічних систем, на відміну від подвійних та потрійних, є малочисельними. Введення в системи додаткових компонентів із відмінною електронною будовою атома може змінити характер взаємодії компонентів і привести до утворення сполук з особливими кристалохімічними характеристиками та перспективними властивостями.

Проведені нами дослідження системи Pr–Ni–Al–Ge [1, 2] вказують на утворення протяжних чотирикомпонентних твердих розчинів на основі сполук PrGe<sub>2-x</sub> ( $x = 0,42-0,50$ ), Pr(Ni,Ge)<sub>2-x</sub> ( $x = 0,14$ ) й Pr(Al,Ge)<sub>2</sub>. Твердий розчин на основі сполуки Pr(Ni,Ge)<sub>2-x</sub> із дефектною структурою типу AlB<sub>2</sub> при 873 К та складу Pr(Ni<sub>0,20</sub>Al<sub>0,30</sub>Ge<sub>0,50</sub>)<sub>1,80</sub> характеризується частковим впорядкуванням атомів Ni, Al, Ge, а також вакансій, що описується неспіввимірно модульованою структурою; для складу Pr(Ni<sub>0,23</sub>Al<sub>0,03</sub>Ge<sub>0,74</sub>)<sub>1,85</sub> модуляції відсутні.

Чотирикомпонентна система Tb–Zr–Al–Si, яка є об'єктом цього дослідження, містить, як і згадана вище система, *f*-, *d*- і два *p*-елементи. Діаграми стану подвійних систем Tb–Zr [3], Tb–Al [3], Tb–Si [4], Zr–Al [3], Zr–Si [3] та Al–Si [3] побудовано в повному концентраційному інтервалі. Бінарна сполука ZrAl [5, 6] утворюється за перитектоїдною реакцією при 1548 К. Її структура належить до типу CrB (символ Пірсона *oS8*, просторова група *Cmcm*) і не зазнає змін з пониженням температури. Сполука ZrSi, яка утворюється за перитектичною реакцією при 2483 К, є диморфною: структура високотемпературної модифікації належить до типу CrB [7, 8], тоді як низькотемпературної модифікації (<1733 К) — до типу FeB (*oP8*, *Pnma*) [8].

© Н. М. Муць, Л. Г. Аксельруд, Р. Є. Гладішевський, 2013

Ізотермічний переріз діаграми стану потрібної системи Tb–Zr–Al при 773 К побудований в області високого вмісту Al (0,67–1 ат. ч. Al) [9]. Виявлено існування двох тернарних сполук:  $(\text{Tb}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{Al}_3$  (структурний тип  $\text{AuCu}_3$ ,  $cP4$ ,  $Pm\text{-}3m$ ) та  $(\text{Tb}_{0,80}\text{Zr}_{0,20})\text{Al}_3$  ( $\text{HoAl}_3$ ,  $hR60$ ,  $R\text{-}3m$ ). Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Al–Si при 1073 К представлений авторами роботи [8]. При цій температурі існують дві сполуки:  $\text{Zr}_3\text{Al}_4\text{Si}_5$  (структура власного типу,  $tI24$ ,  $I4_1/amd$ ) та  $\text{Zr}(\text{Al}_{2,7}\text{Si}_{0,3})(\text{TiAl}_3, tI8, I4/mmm)$ . Система характеризується також протяжними твердими розчинами на основі бінарних сполук системи Zr–Si. Твердий розчин  $\text{ZrAl}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x = 0\text{--}0,3$ ) [7] має структуру типу CrB, незважаючи на те що структура бінарної сполуки ZrSi, на основі якої він утворюється, при температурі дослідження належить до типу FeB. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–Zr–Si побудований при 873 К [10]. Встановлено існування трьох сполук:  $\text{Tb}_{2-1,08}\text{Zr}_{3-3,92}\text{Si}_4$  ( $\text{Sc}_2\text{Re}_3\text{Si}_4$ ,  $tP36$ ,  $P4_12_12$ ),  $(\text{Tb}_{0,6}\text{Zr}_{0,4})\text{Si}$  (CrB,  $oS8$ ,  $Cmcm$ ) та сполуки приблизного складу  $\sim\text{Tb}_{0,30}\text{Zr}_{0,40}\text{Si}_{0,30}$  із ромбічною структурою. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–Al–Si при 673 К в області 0–0,50 ат. ч. Pr наведений у роботі [11]. У цій системі утворюється шість сполук:  $\text{TbAl}_2\text{Si}_2$  ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ ,  $hP5$ ,  $P\text{-}3m1$ ),  $\text{Tb}(\text{Al}_{0,92-0,87}\text{Si}_{0,08-0,13})_3$  ( $\text{CdMg}_3$ ,  $hP8$ ,  $P6_3/mmc$ ),  $\text{Tb}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$  ( $\text{Y}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ ,  $mS14$ ,  $C2/m$ ),  $\text{Tb}(\text{Al}_{0,525-0,495}\text{Si}_{0,475-0,505})_2$  ( $\alpha\text{-ThSi}_2$ ,  $tI12$ ,  $I4_1/amd$ ),  $\text{Tb}_2\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{1,5}$  ( $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $tP10$ ,  $P4/mbm$ ),  $\text{Tb}_6\text{Al}_3\text{Si}$  (структура власного типу,  $tI80$ ,  $I4/mcm$ ).

Під час дослідження чотирикомпонентної системи Tb–Zr–Al–Si [12] нами було отримано ряд монокристалів (склади в атомних частках представлено, згідно з результатами хімічного аналізу):  $\text{Tb}(\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{0,85})(\text{Tb}_{0,493(8)}\text{Al}_{0,078(9)}\text{Si}_{0,429(9)})$ ,  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$  ( $\text{Tb}_{0,249(1)}\text{Zr}_{0,108(4)}\text{Al}_{0,108(5)}\text{Si}_{0,535(9)}$ ) і  $(\text{Tb}_{0,03}\text{Zr}_{0,97})(\text{Al}_{0,22}\text{Si}_{0,78})$  ( $\text{Tb}_{0,013(2)}\text{Zr}_{0,479(6)}\text{Al}_{0,110(4)}\text{Si}_{0,398(6)}$ ). Результати структурного уточнення засвідчили належність структури цих монокристалів до типу CrB з атомами Tb або статистичною сумішшю атомів Tb й Zr у положенні атомів Cr та статистичною сумішшю атомів Al й Si у положенні атомів B.

Відносно високі фактори розбіжності, що отримані в результаті уточнення структури чотирикомпонентної сполуки  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$  [12] у моделі типу CrB, можна пояснити структурними деформаціями, викликаними впорядкуванням атомів Tb й Zr і/або Al й Si. У цій роботі представлено результати уточнення структури сполуки  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$  як модульованої в чотиривимірному надпросторі.

Зразок, з якого відібрані кристали, виготовлений сплавленням шихти з вихідних компонентів (Tb — 0,999 мас. ч.; Zr — 0,999 мас. ч.; Al — 0,99985 мас. ч.; Si — 0,99999 мас. ч.) в електродуговій печі на мідному охолоджуваному водою поді за допомогою вольфрамового електрода в атмосфері аргону (0,99998 об. ч. Ar, додатково очищеного за допомогою розплавленого Ti-гетера). Зразок після першого сплавлення проплавили повторно, перевернувши на іншу сторону. Така необхідність викликана присутністю Zr з відносно високою температурою плавлення (2125 К). Температура синтезу не перевищувала температури кипіння алюмінію (2723 К).

Масив рентгенівських дифракційних даних отримали на монокристалічному дифрактометрі Stoe IPDS II. Сильні за інтенсивністю відбиття проіндексовані в ромбічній комірці типу CrB: просторова група  $Cmcm$ ,  $a = 0,4152(1)$ ,  $b = 1,0421(3)$ ,  $c = 0,3854(1)$  нм. Сателітні відбиття на дифракційних картинах вказали на модуляцію структури вздовж кристалографічного напрямку  $[001]$  з хвильовим вектором модуляції  $\mathbf{q} = 0,1440(1)$ . Уточнення структури в чотиривимірному надпросторі проводили за допомогою програми WinCSD-2000 [13].

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури сполуки  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$  у чотиривимірному надпросторі демонструє табл. 1. Координати та параметри теплового коливання атомів у базовій структурі наведено в табл. 2. Базовою просторовою групою для структурного уточнення була нецентросиметрична група  $Cm2m$ . Перехід від центросиметричної групи  $Cmcm$  структури типу  $\text{CrB}$  до нецентросиметричної дозволив розщепити кожен з правильних систем точок на дві. Систематичні погашення для чотирьох індексів  $h, k, l, m$  були відсутні, тому надпросторова група  $Pcm2m(00q)$  відповідає примітивній ґратці Браве [14]. Було уточнено склад статистичних сумішей атомів Tb та Zr ( $R1$  й  $R2$ ), тоді як склад статистичних сумішей атомів Al та Si ( $M1$  й  $M2$ ) зафіксовано відповідно до результатів хімічного аналізу. Усереднені відстані між атомами в структурі сполуки  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$  представлені в табл. 3. Коор-

Таблиця 1. Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури сполуки  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$

Склад, згідно з уточненням	$(\text{Tb}_{0,79(1)}\text{Zr}_{0,21(1)})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$
Надпросторова група	$Pcm2m(00q)$
Параметри елементарної комірки, нм:	
$a$	0,4152(1)
$b$	1,0421(3)
$c$	0,3854(1)
$V$ , нм <sup>3</sup>	0,1668(1)
Вектор модуляції $\mathbf{q}$	0,1440(1)
Кількість формульних одиниць $Z$	4
$F(000)$	280
Густина, г · см <sup>-3</sup>	6,858(5)
Коефіцієнт абсорбції, мм <sup>-1</sup>	35,528
Розмір кристала, мм	0,058 × 0,044 × 0,025
Форма кристала	пластинка
Колір кристала	сірий з металічним блиском
Проміня, довжина хвилі, нм	Mo $K\alpha$ , 0,071073
Фактори достовірності (кількість відбиттів)	
$R$ (основні відбиття)	0,0476 (456)
$R$ (сателіти)	0,2409 (309)
$R$ (усі відбиття)	0,0672 (765)
$S$	0,990
Метод сканування	$\varphi$ -обертання
Уточнення на основі	$F$
Кількість уточнюваних параметрів	18
Коефіцієнт екстинкції	0,00092(9)

Таблиця 2. Координати та параметри теплового коливання атомів ( $10^{-2}$  нм<sup>2</sup>) у базовій структурі сполуки  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$  (символ Пірсона  $oS8$ , просторова група  $Cm2m$ ,  $a = 0,4152(1)$ ,  $b = 1,0421(3)$ ,  $c = 0,3854(1)$  нм)

Атом	Правильна система точок	Координати атомів			$B_{\text{ізо}}$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$
		$x_0$	$y_0$	$z_0$				
$R1$	$2b$	0	0,71705(9)	1/2	0,93(1)	1,23(2)	0,87(2)	0,67(2)
$R2$	$2a$	0	0,0	0	1,26(2)	1,71(4)	1,20(3)	0,86(3)
$M1$	$2b$	0	0,4328(6)	1/2	0,8(1)	1,2(2)	0,5(2)	0,7(2)
$M2$	$2a$	0	0,2788(5)	0	0,9(1)	1,2(2)	0,7(2)	0,8(2)

Примітка.  $R1 = \text{Tb}_{0,813(2)}\text{Zr}_{0,187(2)}$ ,  $R2 = \text{Tb}_{0,76(1)}\text{Zr}_{0,24(1)}$ ;  $M1 = M2 = \text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83}$ ;  $B_{12} = B_{13} = B_{23} = 0$ .



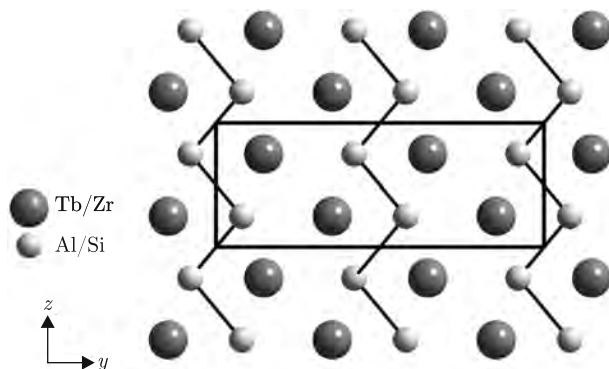


Рис. 1. Розташування атомів Tb/Zr і Al/Si у структурі сполуки  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$ : проекція вздовж кристалографічного напрямку [100]; елементарну комірку базової структури типу CrB виділено прямокутником

динати атомів у чотиривимірному надпросторі змінюються, згідно з рівняннями, поданими у табл. 4.

Таблиця 3. Усереднені міжатомні відстані в структурі сполуки  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$

Атом	$\delta$ , нм	Атом	$\delta$ , нм
$R1$	$-4M2$ 0,2905(1)	$R2$	$-1M2$ 0,2906(5)
	$-1M1$ 0,2963(7)		$-4M1$ 0,2918(2)
	$-2M1$ 0,3059(5)		$-2M2$ 0,3102(4)
	$-2R2$ 0,3522(1)		$-2R1$ 0,3522(1)
	$-4R2$ 0,3625(1)		$-4R1$ 0,3625(1)
	$-2R1$ 0,3854(1)		$-2R2$ 0,3854(1)
$M1$	$-2M2$ 0,2507(5)	$M2$	$-2M1$ 0,2507(5)
	$-4R2$ 0,2918(2)		$-4R1$ 0,2905(1)
	$-1R1$ 0,2963(7)		$-1R2$ 0,2906(5)
	$-2R1$ 0,3059(5)		$-2R2$ 0,3102(4)

Таблиця 4. Функції для координат атомів і коефіцієнтів заповнення позицій в чотиривимірному надпросторі для структури сполуки  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$  (надпросторова група  $P6_3/m2m(00q)$ )

Атом	Функція
$R1$	$x = x_0$ $y = y_0 + \cos(x_4) \times 0,0003(3) + \cos(2x_4) \times 0,0060(2) + \cos(3x_4) \times 0,0060(2)$ $z = z_0 + \sin(x_4) \times 0,0017(7) + \sin(2x_4) \times 0,0106(8) + \sin(3x_4) \times 0,0119(6)$ $G = \cos(x_4) \times 0,157(4) - \cos(2x_4) \times 0,134(2) + \cos(3x_4) \times 0,168(3)$
$R2$	$x = x_0$ $y = y_0 + \cos(x_4) \times 0,0073(2) + \cos(2x_4) \times 0,0025(3) + \cos(3x_4) \times 0,0004(3)$ $z = z_0 + \sin(x_4) \times 0,0164(7) + \sin(2x_4) \times 0,0098(8) - \sin(3x_4) \times 0,0020(9)$ $G = \cos(x_4) \times 0,088(4) + \cos(2x_4) \times 0,120(4) + \cos(3x_4) \times 0,046(5)$
$M1$	$x = x_0$ $y = y_0 - \cos(2x_4) \times 0,015(1) - \cos(3x_4) \times 0,006(2)$ $z = z_0 + \sin(2x_4) \times 0,020(4)$
$M2$	$x = x_0$ $y = y_0 + \cos(x_4) \times 0,004(1)$ $z = z_0 + \cos(2x_4) \times 0,002(1)$

Примітка.  $x_0$ ,  $y_0$  й  $z_0$  — координати атомів у базовій структурі (див. табл. 2);  $x_4$  — четверта координата атома в надпросторі;  $G$  — коефіцієнт заповнення позиції Tb/Zr.

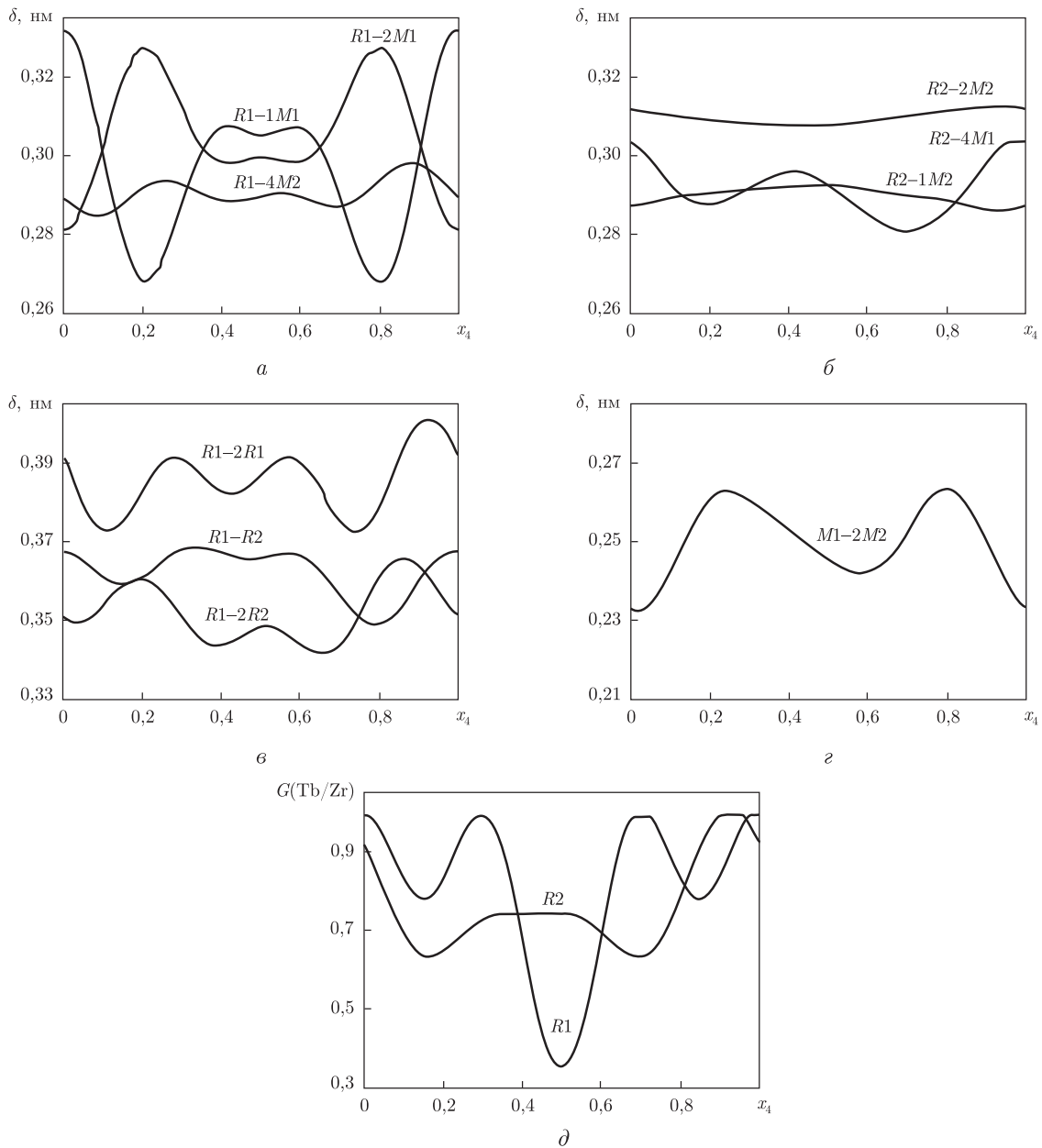


Рис. 2. Залежності міжатомних відстаней  $R-M$  (а, б),  $R-R$  (в) і  $M-M$  (г) та заповнення положень  $R$  (д) від координати  $x_4$  надпростору в структурі сполуки  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$  ( $R1 = \text{Tb}_{0,813(2)}\text{Zr}_{0,187(2)}$ ,  $R2 = \text{Tb}_{0,76(1)}\text{Zr}_{0,24(1)}$ ;  $M1 = M2 = \text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83}$ )

У структурі чотирьохкомпонентного монокристалу  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$  спостерігаються модуляції зміщення атомів з ідеальних позицій базової структури типу  $\text{CrB}$  і заміщення атомів  $\text{Tb}/\text{Zr}$ , що виявлені нами в результаті рентгеноструктурного дослідження. Хвильовий вектор модуляції направлений вздовж зигзагоподібних ланцюжків атомів  $\text{Al}$  й  $\text{Si}$  (рис. 1). Не виключено, що впорядкування (повне або часткове) атомів  $\text{Al}$  й  $\text{Si}$  у цих ланцюжках і є головною причиною (неспіввимірної) модуляції структури, однак рентгеновські дифракційні дані не дозволяють нам перевірити таке припущення.

У надпросторовій групі  $P6_3/m(00q)$ , в якій було уточнено модульовану структуру, статистичні суміші атомів  $R = \text{Tb/Zr}$  та  $M = \text{Al/Si}$  займають по два положення (див. табл. 2). Хвилі модуляції для різних положень, як і різне заповнення позицій  $R1$  й  $R2$  атомами  $\text{Tb}$  й  $\text{Zr}$ , підтверджують нецентросиметричність структури. Різниця між максимальним і мінімальним значеннями міжатомної відстані  $M-M$  у межах вектора модуляції є більшою, ніж відповідна різниця для відстаней  $R-R$  (рис. 2). Велику різницю амплітуди хвилі мають міжатомні відстані  $R1-2M1$  та  $R1-1M1$ , остання з яких є віддалю від “центру” тригональної призми, зайнятого атомами  $\text{Al/Si}$ , до “шапки” тригональної призми  $\text{Tb/Zr}$ , тобто до атома, що центрує одну з трьох прямокутних граней призми. Мінімальне значення цієї відстані відповідає максимальному значенню відстані  $M1-2M2$  і навпаки, що є віддалю від “центру” тригональної призми до двох інших її “шапок”. Щодо заселеності положень атомів більшого розміру (співвідношення  $\text{Tb/Zr}$ ), то найбільша її амплітуда спостерігається для положення  $R1$  (від 1,00 до 0,35 частки  $\text{Tb}$ ).

1. *Муць Н., Дендюк К., Гладшевський Є., Гладшевський Р.* Потрійна система  $\text{PrNi}_2\text{-PrAl}_2\text{-PrGe}_2$  в області багатій на  $\text{PrGe}_2$  при 873 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2005. – **46**. – С. 39–47.
2. *Lyaskovska (Muts) N., Gladyshevskii R.* Solid solutions in the  $\text{PrNi}_2\text{-PrAl}_2\text{-PrGe}_2$  system // XX Congr. Int. Union Crystallogr // Acta Crystallogr. – 2005. – **A61**. – P. 368.
3. *Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C., Hulliger F., Massalski T. B., Okamoto H., Osaki K., Prince A., Berndt M., Brandenburg K., Putz H., Iwata S.* Pauling File. Inorganic Materials Database. Binaries Edition. – Materials Park, Ohio: ASM International, 2002.
4. *Bulanova M. V., Mikolenko A. N., Meleshevich K. A. et al.* Terbium-silicon system // Z. Metallk. – 1999. – **90**, No 3. – S. 216–222.
5. *Pötzschke M., Schubert K.* Zum Aufbau einiger zu  $\text{T}^4\text{-B}^3$  homologer System. II. Die Systeme Titan-Aluminium, Zirkonium-Aluminium, Molybdäure Systeme // Z. Metallk. – 1962. – **53**, No 3. – S. 548–560.
6. *Kemattick R. J., Franzen H. F.* Thermodynamic study of the zirconium-aluminum system // J. Solid State Chem. – 1984. – **54**. – P. 226–234.
7. *Schob O., Nowotny H., Benesovsky F.* Strukturbestimmung an einigen Phasen in den Systemen:  $\text{Zr-Al-Si}$  und  $\text{Hf-Al-Si}$   $\{\text{ZrAl}_3(\text{Si}); \text{ZrSi}(\text{Al}); \text{Hf}(\text{Si}, \text{Al}); \text{Zr}_3\text{Si}_2; \text{Hf}_3\text{Si}_2\}$  // Monatsh. Chem. – 1961. – **92**. – S. 1218–1226.
8. *Raman A., Schubert K.* Über den Aufbau einiger zu  $\text{TiAl}_3$  verwandter Legierungsreihen. II. Untersuchungen in einigen  $\text{T-Al-Si}$ - und  $\text{T}^4\text{-In-Systemen}$  // Z. Metallk. – 1965. – **56**, No 1. – S. 44–52.
9. *Тыванчук А. Т.* Тройные системы  $\text{Al} - \{\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Lu}\} - \{\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}\}$  в области 66,7–100 ат. % алюминия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Львов. гос. ун-т. – Львов, 1979. – 24 с.
10. *Муць Н. М.* Кристалічна структура нових багатокомпонентних алюмінійсиліцидів та алюмінійгермідів  $\text{Pr}(\text{Tb})$  і  $d$ -елементів  $\text{Ni}(\text{Zr}, \text{Hf})$ : Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Львів. нац. ун-т. – Львів, 2007. – 20 с.
11. *Melnyk I., Pikus S., Semus'о N., Gladyshevskii R.* Phase diagrams of the  $\text{Ln-Al}\{-\text{Si}, \text{Ge}\}$  systems // Arch. Nauki Mater. – 2004. – **25**, No 2. – P. 113–131.
12. *Muts N., Gladyshevskii R.* CrB-type phases in the  $\text{Tb-Zr-Al-Si}$  system // Z. Anorg. allg. chem. – 2006. – **632**. – P. 2345–2349.
13. *Akselrud L. G., Zavalii P. Y., Grin Yu. N. et al.* // Mater. Sci. Forum. – 1993. – **133–136**. – P. 335–340.
14. *International Tables for Crystallography* / Ed. T. Hahn. – Dordrecht: Kluwer, 2002. – **A**. – 911 p.; Ed. A. J. C. Wilson, E. Prince. – Dordrecht: Kluwer, 1999. – **C**. – 992 p.

**Н. М. Муць, Л. Г. Аксельруд,**  
член-корреспондент НАН Украины **Р. Е. Гладышевский**

**Модулированная структура соединения  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$**

*Рентгеновским дифракционным методом монокристалла определена кристаллическая структура четырехкомпонентного соединения  $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$ : сверхпространственная группа  $P\text{Cm}2m(00q)$ ,  $a = 0,4152(1)$ ,  $b = 1,0421(3)$ ,  $c = 0,3854(1)$  нм; волновой вектор модуляции  $\mathbf{q} = 0,1440(1)$ , базовый структурный тип CrB.*

**N. M. Muts, L. G. Akselrud,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **R. E. Gladyshevskii**

**Modulated structure of the compound  $(\text{Tb}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.83})$**

*The crystal structure of the compound  $(\text{Tb}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.83})$  is refined on the basis of X-ray single-crystal diffraction data: modulated structure, superspace group  $P\text{Cm}2m(00q)$ ,  $a = 0.4152(1)$ ,  $b = 1.0421(3)$ ,  $c = 0.3854(1)$  nm; modulation wave vector  $\mathbf{q} = 0.1440(1)$ , basic structure type CrB.*

К. В. Рябченко, Е. С. Яновська, О. Ю. Кичкирук, В. А. Тьортих

## Адсорбційні властивості композита силікагель-поліанілін щодо катіонів перехідних металів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. М. Зайцевим)

*Шляхом *in situ* окиснювальної полімеризації аніліну в присутності частинок силікагелю синтезовано композит силікагель-поліанілін. Встановлено, що модифікований поліаніліном кремнезем виявляє адсорбційну активність щодо мікрокількостей іонів Рb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) і Fe(III) у нейтральному та лужному середовищах.*

Композити на основі неорганічних оксидів та поліаніліну відрізняються відносною простою синтезу, порівняно низькою собівартістю і цікавими поліфункціональними властивостями, які дозволяють застосовувати такі матеріали для створення сенсорних систем, антикорозійних покриттів, стаціонарних фаз у хроматографії, нових адсорбентів та каталізаторів. У статтях [1, 2] було встановлено, що поліанілін (ПАН), *in situ* іммобілізований на поверхні частинок природних мінералів різної хімічної природи (сапонітової глини Українського Поділля, карельського шунгіту та сокирницького кліноптилоліту), виявляє значну адсорбційну активність щодо аніонів форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI), P(V) та As(V). При цьому отримані композити характеризуються високою швидкістю адсорбції зазначених іонів та значною сорбційною ємністю, що дозволяє використовувати їх в очисних технологіях для вилучення, передконцентрування і регенерації хром-, молібден-, вольфрам- та арсенвмісних відходів, ефективно очищати стічні води від фосфат-іонів. Адсорбційні властивості композитів кремнезем-поліанілін відносно катіонів практично не вивчалися. Мета даної роботи полягала в дослідженні адсорбційних властивостей силікагелю з *in situ* іммобілізованим поліаніліном (СГ-ПАН) щодо катіонів перехідних металів.

У випадку використання як носіїв пористих силікагелей з відносно жорсткою структурою неорганічного каркасу властивості отриманих композитів з ПАН істотно залежать від умов синтезу та кількості нанесеного полімеру [3]. Іммобілізацію поліаніліну на поверхні силікагелю фірми “Merck” з розміром частинок 0,1–0,2 мкм (питома поверхня 256 м<sup>2</sup>/г, середній розмір пор 12 нм) здійснювали шляхом одностадійної окиснювальної полімеризації аніліну впродовж доби аналогічно [3]. Згідно з даними [4, 5], за обраних умов синтезу та співвідношень концентрацій реагентів поліанілін на поверхні силікагелю існує у вигляді емеральдинової основи. Синтез композита контролювали методами ІЧ спектроскопії та електронної спектроскопії дифузійного відбиття. Перерахований на поглинання спектр дифузійного відбиття збігається з електронним спектром поглинання поліаніліну [6, 7], що підтверджує іммобілізацію поліаніліну на поверхні силікагелю.

З метою визначення концентрації поліаніліну, іммобілізованого за обраних умов синтезу на поверхні кремнезему, був здійснений термогравіметричний аналіз композита. З ТГ-даних

розраховано, що до складу синтезованого композита СГ-ПАН входить близько 10% полімеру, концентрація ПАН на поверхні становить 111,1 мг/г [3].

Дослідження сорбційних властивостей композита СГ-ПАН проводили у статичному режимі. Для цього використовували 0,1 г адсорбенту на 25 мл розчинів хлоридів або нітратів Pb(II), Cu(II), Mn(II) Fe(III), Ni(II), Co(II), фіксуючи рівноважні концентрації катіонів спектрофотометричним (за методиками [8]) чи атомно-абсорбційним методами. Ступінь адсорбції іонів металів визначали аналогічно [9].

У ході досліджень залежності ступеня адсорбції катіонів перехідних металів композитом СГ-ПАН до робочих розчинів металів додавали 0,1 н стандартні буферні розчини у співвідношенні 1 : 5 (5 мл на кожні 25 мл робочого розчину). При цьому в початкових розчинах перехідних металів, узятих для досліджень, формувались первинні координаційні сфери різної хімічної природи, в яких залежно від хімічного складу буфера домінували аква-, аміно-, цитратні або хлоридні ліганди. В процесі взаємодії цих комплексів з поверхнею модифікованого кремнезему адсорбція металоіонів може здійснюватися: входженням атомів нітрогену в первинну координаційну сферу металу з утворенням на поверхні адсорбенту відповідних різнолігандних комплексів; іонним обміном з поверхнею первинних аніонних комплексів металів; осадженням гідроксоформ металів на поверхні композита у лужному середовищі (рН  $\geq 9$ ).

Найкращі умови адсорбції досліджених катіонів перехідних металів синтезованим композитом демонструє табл. 1. З даних таблиці видно, що синтезований адсорбент виявляє задовільну адсорбційну здатність відносно досліджених катіонів у лужному середовищі, де найкраще вилучає мікрокількості іонів Fe(III) на фоні аміачного буфера (рН 8,0) у вигляді  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{CH}_3\text{COO})$  та мікрокількості іонів Pb(II), Cu(II), Mn(II) Ni(II) Co(II) у вигляді аквагідроксокомплексів (рН 9,1). Кількісної адсорбції не було зафіксовано для жодного з досліджених катіонів. Виявлено, що композит СГ-ПАН не виявляє адсорбційної активності у кислому середовищі. Наведені результати можна пояснити тим, що, по-перше, у кислому середовищі відбувається протонізація атомів нітрогену емеральдинової форми поліаніліну з формуванням позитивного заряду поверхні сорбенту [10], що утруднює її взаємодію з комплексними катіонами металів. По-друге, спостерігається додаткова до комплексоутворення адсорбція, яка полягає у осадженні гідроксоформ металів, наявних у лужному середовищі при (рН  $\geq 9$ ), на поверхні композита.

Результати досліджень кінетичних характеристик синтезованого композита щодо адсорбції катіонів металів (рис. 1) свідчать про те, що при поглинанні іонів Pb(II), Mn(II),

Таблиця 1. Залежність ступеня адсорбції катіонів перехідних металів на поверхні композита силікагель-поліанілін від кислотності та хімічного складу середовища

Катіон	Оптимальні область рН і буферний розчин	Інтервал початкових концентрацій солі металу, ммоль/г	Максимальний ступінь вилучення металу, %
Cu(II)	9,1 боратний	0,0063–0,63	85,3
Co(II)	9,1 боратний	0,0068–0,68	86,7
Fe(III)	8,0 аміачно-ацетатний	0,015–0,67	56,0
Pb(II)	6,9 фосфатний	0,0013–0,02	53,3
Ni(II)	9,1 боратний	0,0068–0,68	78,1
Mn(II)	9,1 боратний	0,01–0,63	72,8

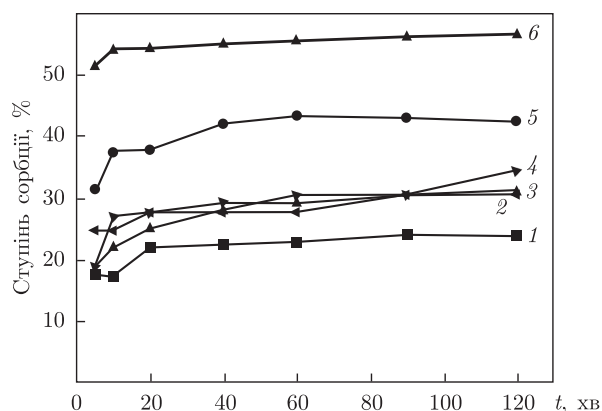


Рис. 1. Кінетика вилучення катіонів перехідних металів композитом силікагель-поліанілін: 1 — Fe(III), 2 — Cu(II), 3 — Ni(II), 4 — Co(II), 5 — Mn(II), 6 — Pb(II) при оптимальних значеннях рН для кожного з металів

Ni(II) та Fe(III) адсорбційна рівновага встановлюється достатньо швидко, менше ніж за 20 хв. Для іонів Cu(II) рівновага настає лише протягом 1 год, а для Co(II) — за 1,5 год контакту, що може опосередковано свідчити про окиснення іонів кобальту (II) на поверхні композита з подальшим формуванням комплексів Co(III).

Для встановлення сорбційної ємності композита СГ-ПАН були досліджені ізотерми сорбції іонів Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) та Fe(III). Оскільки при збільшенні вмісту досліджених металів у вихідних розчинах вище 20 мкг/мл їх гідросокомплекси досягають добутку розчинності і випадають в осад, то для побудови ізотерм сорбції досліджених катіонів використовували водні розчини солей без додавання буферних розчинів. Експерименти проводили з початковими кількостями солей металів у розчині від 0,0005 до 0,15 ммоль у розрахунок на 1 г сорбенту. Отримані результати представлено в табл. 2: сорбційна ємність синтезованого композита є вищою за таку для вихідного силікагелю щодо всіх досліджених іонів металів. Проте при адсорбції з водних розчинів солей металів без додавання буферів вона є незначною.

Для дослідження будови різнолігандних комплексів Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) та Fe(III), утворених вихідними аквакомплексами за участю центрів поверхні композита СГ-ПАН, були зняті спектри дифузійного відбиття та перераховані в електронні спектри поглинання. Електронні спектри поглинання різнолігандних комплексів Fe(III), Mn(II) та Pb(II) з ПАН на поверхні силікагелю мають подібний вигляд, зокрема широку смугу переносу заряду метал-ліганд при  $\lambda_{\max} = 500\text{--}700$  нм, інтенсивність якої є вищою, ніж у самого

Таблиця 2. Порівняння сорбційної ємності композита силікагель-поліанілін та вихідного силікагелю щодо іонів щодо іонів перехідних металів за аналогічних умов адсорбції

Катіон	Сорбційна ємність композита силікагель-поліанілін		Сорбційна ємність вихідного силікагелю
	ммоль/г	мг/г	ммоль/г
Mn(II)	0,028	1,54	0,016
Fe(III)	0,020	1,12	0,015
Pb(II)	0,004	0,83	0,003
Co(II)	0,027	1,59	0,022
Ni(II)	0,074	4,37	0,001
Cu(II)	0,030	1,92	0,005

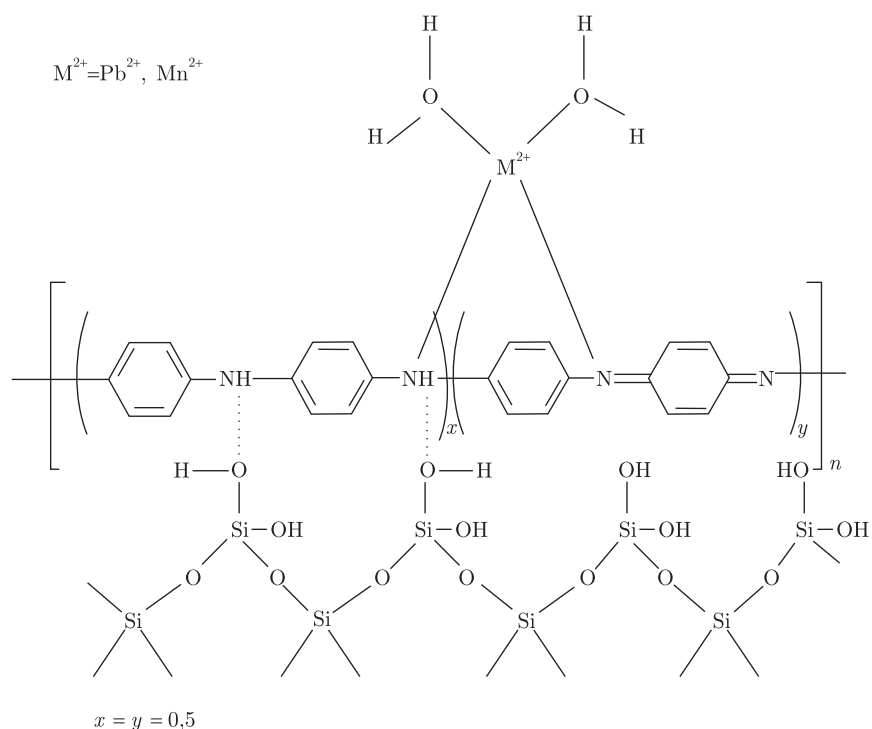


Рис. 2. Схематична будова різнолігандних комплексів Pb(II) та Mn(II) на поверхні композита силікагель-поліанілін

поліаніліну, що свідчить про входження атомів нітрогену поліаніліну в координаційні сфери металів у процесі адсорбції і утворення різнолігандних комплексів, можливу будову яких наведено на рис. 2. Електронні спектри різнолігандних комплексів Cu(II), Co(II) та Ni(II) на поверхні СГ-ПАН мають складний характер, що свідчить про утворення на поверхні композита різних за будовою комплексів.

Таким чином, силікагель з *in situ* іммобілізованим поліаніліном виявляє слабку комплексотвірну активність щодо катіонів Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) та Fe(III). Проте наявність в складі нанесеного полімеру –NH-груп дозволяє у майбутньому здійснити на поверхні поліаніліну закріплення комплексотвірних реагентів шляхом амінометилювання для підсилення комплексотвірної здатності адсорбенту щодо катіонів перехідних металів.

1. Будняк Т. М., Яновська Е. С., Тьортих В. А., Кичкирук О. Ю. Адсорбційні властивості природних мінералів з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Mo(VI), Cr(VI), As(V), V(V) та P(V) // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 5. – С. 43–47.
2. Будняк Т. М., Яновська Е. С., Тьортих В. А., Вознюк В. І. Адсорбційні властивості композиту сокирицький кліноптилоліт-поліанілін щодо аніонів елементів V та VI груп періодичної системи Д. І. Менделєєва // Доп. НАН України. – 2011. – № 3. – С. 141–145.
3. Рябченко К. В., Яновська Е. С., Тьортих В. А., Кичкирук О. Ю. Адсорбційні властивості силікагелю з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI) та V(V) // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 6. – С. 167–172.
4. Вознюк В. І., Тьортих В. А., Янишпольський В. В., Оніщенко Ю. К. Наноккомпозити кремнезем-поліанілін: спектроскопія видимої області // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – № 9. – С. 140–144.
5. Aboutanos V., Barisci J. N., Kane-Maguire L. A. P., Wallace G. G. Electrochemical preparation of chiral polyaniline nanocomposites // Synthetic Metals. – 1999. – **106**. – P. 89–95.



6. Sapirina I., Riede A., Stejskal J. In-situ polymerized polyaniline films. Film formation // Ibid. – 2001. – **123**. – P. 503–507.
7. Яцишин М., Лиходід А. Поліанілін. Модифікація поверхонь матеріалів та застосування // Вісн. Львів. ун-ту. – 2009. – **50**. – С. 324–329.
8. Марченко З. М. Фотометрическое определение элементов. – Москва: Мир, 1971. – 502 с.
9. Yanovska E. S., Tertykh V. A., Kichkiruk O. Yu., Dadashev A. D. Adsorption and complexing properties of silicas with analytical reagents grafted via the Mannich reaction // Adsorpt. Sci. and Technol. – 2007. – **25**, No 1–2. – P. 81–87.
10. Nascimento G. M., Temperini M. A. Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study // Europ. Polym. J. – 2008. – **44**. – P. 3501–3511.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка  
Державний університет ім. Івана Франка,  
Житомир  
Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 08.06.2012

**Е. В. Рябченко, Э. С. Яновська, О. Ю. Кичкирук, В. А. Тертых**

**Адсорбционные свойства композита силикагель-полианилин по отношению к катионам переходных металлов**

*Путем in situ окислительной полимеризации анилина в присутствии частиц силикагеля синтезирован композит силикагель-полианилин. Установлено, что модифицированный полианилином кремнезем проявляет адсорбционную активность по микроколичествам ионов Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) и Fe(III) в нейтральной и щелочной средах.*

**K. V. Ryabchenko, E. S. Yanovska, O. Yu. Kichkiruk, V. A. Tertykh**

**Adsorption properties of the composite silica gel-polyaniline with respect to cations of transition metals**

*Composite silica gel-polyaniline has been synthesized by in situ oxidative polymerization of aniline in the presence of silica particles. Silica modified with polyaniline was found to show the adsorption activity toward microamounts of Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), and Fe(III) ions under neutral and alkaline conditions.*

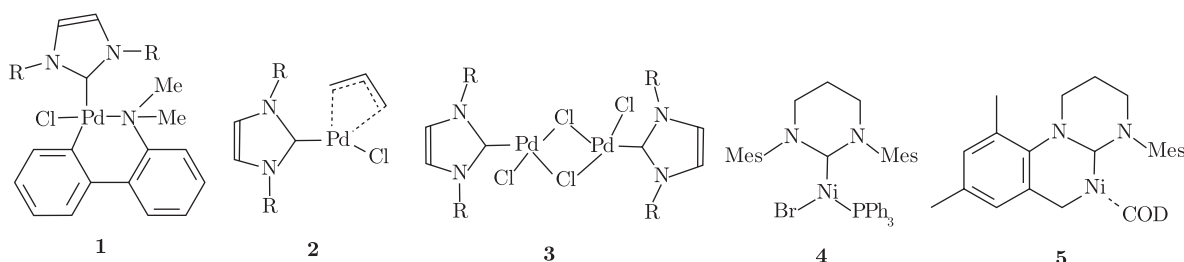
В. Ш. Сабєров, М. І. Короткіх, Н. В. Глиняна, А. В. Кисельов,  
Т. М. Пехтерева, Г. Ф. Раєнко, академік НАН України А. Ф. Попов,  
О. П. Швайка

## Каталіз відновного дехлорування *n*-дихлоробензену карбеновими комплексами паладію

Знайдено високий каталітичний ефект стерично екранованих карбенових комплексів паладію в реакції відновного дехлорування *n*-дихлоробензену, який в оптимальному варіанті значно переважає каталітичний ефект відомих карбенових комплексів перехідних металів. Показано, що найефективнішим є монокарбеновий комплекс йодиду паладію з 1,3-ди(2,6-діізопропілфеніл)імідазол-2-іліденовим лігандом. Виявлено зростання каталітичних ефектів знайдених каталізаторів у присутності катіонів літію й натрію відносно калію.

Галогенароматичні сполуки (галогенарени) широко застосовуються як пестициди, фарм-препарати, пластифікатори, термодомішки тощо. Але для багатьох з них знайдено високу токсичність. Серед таких сполук виділяються пестициди (ДДТ, гексахлоробензен), діоксини (як найтоксичніші органічні сполуки), споріднені поліхлородибензофурані (фурані), поліхлоробіфенілі [1]. Усі ці речовини Стокгольмською конвенцією від 18.05.2002 р. внесені в перелік 12 найнебезпечніших “стійких органічних забруднювачів”.

Одним із шляхів знешкодження галогенаренів можуть бути каталітичні реакції їх відновного дегалогенування (гідродегалогенування). Найкращими каталізаторами цієї реакції на сьогодні є карбенові комплекси паладію. Застосування генерованого *in situ* каталізатора на основі Pd(dba)<sub>2</sub> й 1,3-дизаміщених імідазол-2-іліденів дає змогу отримувати високі виходи продуктів дегалогенування при температурі 100 °С у діоксані (TON до 28–50 год<sup>-1</sup>, TOF до 28–50 год<sup>-1</sup>) [2]. Сполука **1** забезпечує помірну ефективність каталізу в реакціях дегалогенування моноклоробензенів навіть при кімнатній температурі [3] (TON 100 год<sup>-1</sup>, TOF 200 год<sup>-1</sup>), а комплекс **2** — в перетворенні *n*-дихлоробензену при 60 °С (TON 194 год<sup>-1</sup>, TOF 111 год<sup>-1</sup>) [4]. Застосування мікрохвильового випромінювання при 120 °С дає найвищу швидкість реакції, причому майже кількісний вихід продукту досягається всього за 2 хв (TON 4000 год<sup>-1</sup>, TOF 120000 год<sup>-1</sup> для *n*-хлоротолуєну; TON 3800 год<sup>-1</sup>, TOF 114000 год<sup>-1</sup> для *n*-дихлоробензену) [4]. Але цей напрям є енергоємним і пов'язаний з поки нетехнологічним у великих масштабах переробки сировини мікрохвильовим обладнанням.



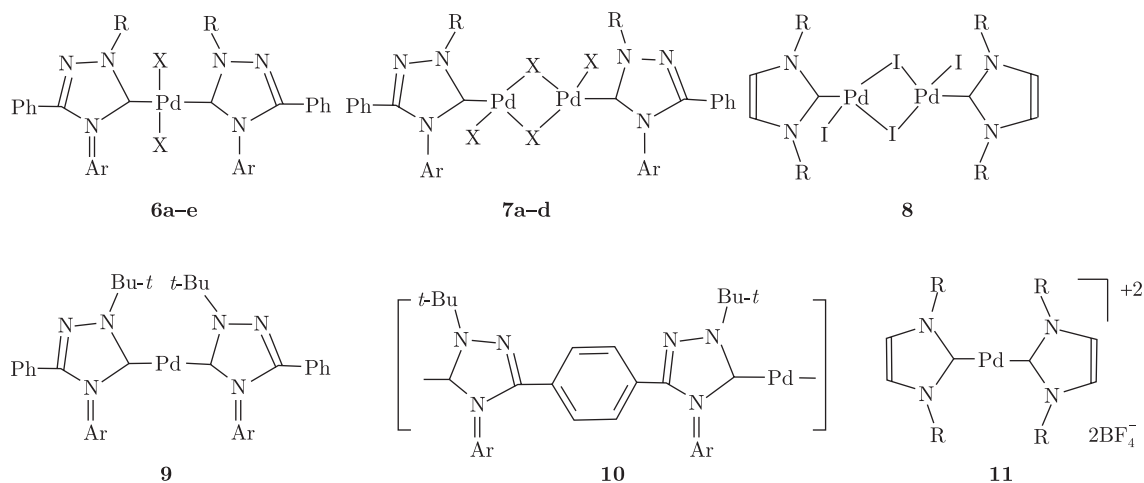
**1–3** R = Dipp (2,6-діізопропілфеніл); **4, 5** Mes — мезитил (2,4,6-триметилфеніл).

© В. Ш. Сабєров, М. І. Короткіх, Н. В. Глиняна, А. В. Кисельов, Т. М. Пехтерева, Г. Ф. Раєнко, А. Ф. Попов, О. П. Швайка, 2013

Найвищі показники TON і TOF було досягнуто із застосуванням каталізатора сполуки **3** в реакції дегалогенування поліхлоробіфенілів при 80 °С в ізопропанолі [5] (10000 й 417 год<sup>-1</sup> відповідно). Каталітична ефективність комплексу нікелю **4**, що отримана з Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> і відповідного карбену [6], в реакції дебромування *n*-бромфлуоробензену та дехлорування *n*-хлорофлуоробензену (активованих галогенаренів) невелика (TON 15–22 год<sup>-1</sup>, TOF 4–44 год<sup>-1</sup> при 25 °С). Комплекси нікелю (0) **5** на основі гетероциклічних карбенів, застосовували для дефлуорування флуоробензенів [7]. Виявлено, що каталізатори типу L<sub>2</sub>Ni при дії ізопентоксиду натрію при 100 °С менш ефективні (TON 12 год<sup>-1</sup>, TOF 4 год<sup>-1</sup> для L = Mes), ніж типу LNi (TON 18–31 год<sup>-1</sup>, TOF 6–10 год<sup>-1</sup> відповідно). Як можна бачити, в цілому описаним вище комплексам характерна недостатня ефективність каталізу.

Раніше нами було знайдено ефективні карбенокомплексні каталізатори реакції відновлення кратних зв'язків [8, 9].

Авторами даного повідомлення поставлено за мету дослідити ефективність каталізу ряду карбенових комплексів паладію **6–10** у реакції відновного дегалогенування *n*-дихлоробензену, який може слугувати модельною сполукою для відомих хлоромісних стійких органічних забруднювачів. Дегалогенування проводили під дією алкоксидів лужних металів і гідроксиду натрію:



**6a** X = Cl, R = *t*-Bu, Ar = *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **6b** X = I, R = *t*-Bu, Ar = *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **6c** X = I, R = *t*-Bu, Ar = *n*-H<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **6d** X = I, R = Ad, Ar = Mes; **6e** X = I, R = *t*-Bu, Ar = Dipp; **7a** X = Cl, R = *t*-Bu, Ar = Dipp; **7b** X = I, R = *t*-Bu, Ar = Dipp; **7c** X = Cl, R = Ad, Ar = Dipp; **7d** X = I, R = Ad, Ar = Dipp; **8** R = Dipp; **9** Ar = *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **10** Ar = Ph; **11** R = Dipp, Dipp = 2,6-(*i*-Pr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

Синтез нових біскарбенових комплексів **6a–e** здійснювали шляхом прямої взаємодії 1-*tert*-бутил-3,4-діарил-1,2,4-триазол-5-іліденів з галогенідами паладію (хлоридом і йодидом) у співвідношенні 2 : 1 у середовищі тетрагідрофурану, згідно з методикою роботи [8]. Для отримання монокарбенових комплексів **7a–d** й **8** застосовували аналогічний метод, але у співвідношенні карбен : паладієгалогенід 1 : 1. У результаті взаємодії 1-*tert*-бутил-3,4-діарил-1,2,4-триазол-5-іліденів або 1,1'-біс(*tert*-бутил-3,4-діарил-1,2,4-триазол-5-іліденів з тетра(трифенілфосфін)паладієм Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> синтезовано мономерний і полімерний біскарбенові комплекси **9**, **10**. Вихід сполук **6–10** 68–84%. Комплекси

порівняння сполуки **3** отримано в процесі взаємодії відповідного 1,3-діарилімідазол-2-ілідену з хлоридом паладію за методикою, описаною в статті [10]. Будову сполук підтверджено методами елементного аналізу,  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопії. Найхарактернішими сигналами в спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР сполук **6–10** є сигнали карбеноїдного атома вуглецю в області 168–172 м. ч.

Тестову реакцію проводили шляхом нагрівання реакційної суміші *n*-дихлоробензену з ізопропоксидом калію або натрію, які генеруються з *трет*-бутоксиду калію, *трет*-бутоксиду натрію або гідроксиду натрію в ізопропанолі при 80 °С. Повноту проходження реакції аналізували в процесі виділення хлориду натрію або калію, які нерозчинні в ізопропанолі. Ефективність каталізу оцінювали за показниками TON і TOF. Основні результати вивчення каталітичної ефективності карбенових комплексів **3**, **6–10** наведено в табл. 1, з якої видно, що реакція відновного дехлорування *n*-дихлоробензену проходить із більшістю застосованих карбенових комплексів достатньо ефективно. Проте з *трет*-бутоксидом калію та триазоліліденовими комплексами **6**, **7** вона найповільніша (максимальні значення TON й TOF досягають 1400–1440 год<sup>-1</sup> й 176–180 год<sup>-1</sup> відповідно для стерично екранованих комплексів **6d** й **7c**).

Каталіз комплексом імідазол-2-ілідену сполуки **3** є значно (майже на порядок) ефективнішим: TON до 17600 год<sup>-1</sup>, TOF до 1560 год<sup>-1</sup>. Із заміною в ньому хлорид-іона на йодид (новий комплекс **8**) ефективність каталізу додатково зростає (TON до 44000 год<sup>-1</sup>, TOF до 1830 год<sup>-1</sup>). Комплекси паладію (0) **9**, **10** виявилися малоефективними (TON 160–320 год<sup>-1</sup>, TOF 20–40 год<sup>-1</sup>).

Заміна реагенту на *трет*-бутоксид натрію дозволяє досягти схожого рівня ефективності для імідазол-2-іліденового комплексу **8** (TON 46000 год<sup>-1</sup>, TOF 1916 год<sup>-1</sup>) та значного зростання (майже на порядок) показників ефективності триазоліліденових комплексів **6d**, **7b**, **c** (TON 7200 — 15400 год<sup>-1</sup>, TOF 300–2230 год<sup>-1</sup>), що перевищують такі навіть для еталонного комплексу **3** (TON 6400 год<sup>-1</sup>, TOF 266 год<sup>-1</sup>).

Звертає на себе увагу зниження каталітичної ефективності комплексу **3** в експерименті з *трет*-бутоксидом натрію відносно такого з *трет*-бутоксидом калію (TON 17600 год<sup>-1</sup>, TOF 734 год<sup>-1</sup>).

В подальшому нами здійснено перевірку ефективності дії як реагенту гідроксиду натрію в ізопропанолі в присутності карбенокомплексних каталізаторів **3**, **6–10**. Застосування гідроксиду натрію є найперспективнішим з точки зору технології переробки (детоксикації) хлороароматичних відходів виробництва, оскільки він є дешевшим в порівнянні з алкоксидами.

Встановлено, що триазоліліденові комплекси **7a–d** показують високу ефективність і в реакції з гідроксидом натрію (TON 2000 — 6800 год<sup>-1</sup>, TOF 176 — 284 год<sup>-1</sup>), яка перевищує таку з *трет*-бутоксидом калію в 1,5–5 разів. Відомий комплекс **3** виявився навіть дещо ефективнішим в реакції з гідроксидом натрію (TON 19200 год<sup>-1</sup>, TOF 800 год<sup>-1</sup>), ніж з *трет*-бутоксидом калію (TON 17600 год<sup>-1</sup>, TOF 734 год<sup>-1</sup>) і *трет*-бутоксидом натрію (TON 6400 год<sup>-1</sup>, TOF 266 год<sup>-1</sup>). Але комплекс **8** показує найвищу ефективність (TON 42000 год<sup>-1</sup>, TOF 1750 год<sup>-1</sup>), яка мало відрізняється від такої для комплексу в реакціях з *трет*-бутоксидом калію і *трет*-бутоксидом натрію. Для каталізатора сполуки **3** при розведенні до 0,001% (моль) спостерігається зниження каталітичної ефективності (TON 10000 год<sup>-1</sup>, TOF 416 год<sup>-1</sup> проти 19200 і 800 год<sup>-1</sup> відповідно при мольній концентрації 0,01%). Імовірно, що в умовах рівноваги гідроксиду натрію і ізопропоксиду натрію, що зміщена в бік гідроксиду, при низькій концентрації комплексу відзначається дезактивація цього каталізатора.

Перебіг реакції з *трет*-бутоксидом калію в присутності комплексу **7c** з додаванням 1% (моль) *трет*-бутоксиду літію відбувається ефективніше, ніж з тим самим реагентом без домішки більше ніж у 5 разів (TON 8000 год<sup>-1</sup>, TOF 334 год<sup>-1</sup>). Каталітичний ефект комплексу **8** у присутності 1% (моль) *трет*-бутоксиду літію також збільшується (TON 60000 год<sup>-1</sup>, TOF 2500 год<sup>-1</sup> проти 42000 і 1750 год<sup>-1</sup> відповідно для комплексу **8** без домішки).

Іонізований комплекс паладію **11** виявився менш ефективним (TON 8600 год<sup>-1</sup>, TOF 358 год<sup>-1</sup>), ніж галогенідні сполуки **3**, **8**, однак при концентрації 0,1% (моль) він ефективно каталізує реакцію, забезпечуючи високий рівень TOF 1000 год<sup>-1</sup>.

Таблиця 1. Каталітична ефективність карбенових комплексів перехідних металів сполук **6–10** у реакції дегалогенування *n*-дихлоробензену під дією *трет*-бутоксиду калію, *трет*-бутоксиду натрію і гідроксиду натрію в ізопропанолі при 80 °С

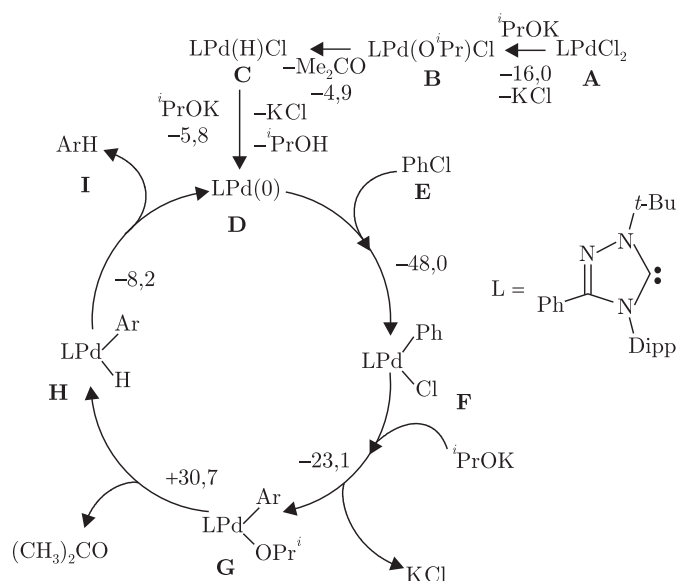
Експеримент	Катализатор	Кількість каталізатора, % (моль)	Тривалість реакції, год	Конверсія, %	TON, год <sup>-1</sup>	TOF, год <sup>-1</sup>
1	<b>6a</b>	0,1	8	25	500	62
2	<b>6b</b>	0,1	8	11	220	28
3	<b>6c</b>	0,1	8	16	320	40
4	<b>6d</b>	0,1	8	70	1400	175
5	<b>6e</b>	0,1	8	38	760	95
6	<b>7a</b>	0,1	8	66	1320	165
7	<b>7b</b>	0,1	8	58	1160	145
8	<b>7c</b>	0,1	8	72	1140	180
9	<b>7c*</b>	0,01	24	40	8000	334
10	<b>3</b>	0,01	8	63	12600	1560
11	<b>3</b>	0,01	24	88	17600	734
12	<b>8</b>	0,01	24	100	20000	834
13	<b>8</b>	0,001	24	22	44000	1830
14	<b>9</b>	0,1	8	8	160	20
15	<b>10</b>	0,1	8	16	320	40
16	<b>6d</b>	0,01	24	53	10600	440
17	<b>7b</b>	0,01	24	36	7200	300
18	<b>7c</b>	0,01	6	77	15400	2230
19	<b>3</b>	0,01	24	32	6400	266
20	<b>8</b>	0,01	24	100	20000	834
21	<b>8</b>	0,001	24	23	46000	1916
22	<b>6d</b>	0,1	8	11	220	28
23	<b>7a</b>	0,1	8	100	2000	250
24	<b>7b</b>	0,01	24	21	4200	176
25	<b>7c</b>	0,1	8	100	2000	250
26	<b>7c</b>	0,01	24	34	6800	284
27	<b>7d</b>	0,01	24	21	4200	176
28	<b>3</b>	0,01	24	96	19200	800
29	<b>3</b>	0,001	24	5	10000	416
30	<b>8</b>	0,01	24	100	20000	834
31	<b>8</b>	0,001	24	21	42000	1750
32	<b>8*</b>	0,001	24	30	60000	2500
33	<b>11</b>	0,01	24	100	8600	358

Примітка. В експериментах 1–15 реагент — *трет*-бутоксид калію; 16–21 — *трет*-бутоксид натрію; 22–33 — гідроксид натрію.

\*Реагент — *трет*-бутоксид калію, з домішкою 1% (моль) *трет*-бутоксиду літію.

Слід зазначити, що такий моногалогенарен, як 4-бромдифеніл, а також дихлорозаміщений амін 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметан реагують з 0,1% (моль) каталізатора **6b** при кімнатній температурі, даючи після 1–4 год реакції кількісні виходи дифенілу і 4,4'-діамінодифенілметану відповідно. Реакція *n*-дихлоробензену з 0,1% (моль) високоефективного каталізатора **8** після трьох діб процесу при кімнатній температурі дає 20% конверсії. *n*-Хлорнітробензен реагує за тих самих умов з *tert*-бутоксидом калію в присутності комплексу **8** ще ефективніше (конверсія 50%), але за рівних умов з гідроксидом натрію дає виключно азо-*n*-хлоробензен — продукт відновлення нітрогрупи.

Механізм реакції гідродегалогенування галогенаренів, зокрема *n*-дихлоробензену [11], полягає в утворенні спочатку (при взаємодії комплексу паладію (II) **A** з ізопропоксидом металу) комплексу паладію (0) (**D**), який далі реагує з галогенареном **E**, даючи продукт приєднання останнього до паладію (**F**):



Активованій комплекс **F** реагує з ізопропоксидом металу з нуклеофільним заміщенням галогену та утворенням, внаслідок розпаду отриманого ізопропокси-комплексу сполуки **G**, аддукту *H*-арену з паладієм **H**. Нарешті розпад останнього дає *H*-арен сполуки **I** і комплекс паладію (0) **D**. Теплові ефекти на стадіях при каталізі комплексом **7a** перетворення хлоробензену, що оцінені нами за методом DFT, B3LYP5, 3-21G, свідчать про сильно екзотермічну взаємодію сполуки паладію (0) **D** з хлоробензеном ( $\Delta H$   $-48,0$  ккал/моль) та ендотермічне перетворення сполуки **G** у **H** ( $\Delta H$   $+30,7$  ккал/моль). Можливою найповільнішою стадією процесу за участю алкоксидів є взаємодія вихідної сполуки **A** з ізопропоксидом металу ( $\Delta H$   $-16,0$  ккал/моль), яка повинна починатися з утворення молекулярного комплексу цих сполук. Стійкість комплексів залежить від стеричних умов в молекулі.

Таким чином, нами було знайдено нові високоефективні каталізатори реакції гідродегалогенування галогенаренів типу сполуки **6–8**, які є перспективними для розв'язання промислової задачі знешкодження галогенароматичних відходів виробництва. Найбільший ефект у реакції виявляє стерично екранований імідазол-2-іліденовий йодидний комплекс **8**. Встановлено значний вплив катіона металу в реагенті на каталітичну ефективність карбе-

нових комплексів, що дозволяє шляхом заміни калію на натрій або літій істотно підвищити ефективність вказаних катализаторів.

*Роботу виконано при фінансовій підтримці НАН України (грант № 248, 04.04.2012).*

1. Зеленая химия России: Сб. ст. / Под ред. В. В. Лунина, П. Тунло, Е. С. Локтева. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2004. – 225 с.
2. Viciu M. S., Grasa G. A., Nolan S. P. Catalytic Dehalogenation of Aryl Halides Mediated by a Palladium/Imidazolium Salt System // *Organometallics*. – 2001. – **20**, No 16. – P. 3607–3612.
3. Navarro O., Marion N., Oonishi Y. et al. Suzuki-Miyaura,  $\alpha$ -Ketone Arylation and Dehalogenation Reactions Catalyzed by a Versatile *N*-Heterocyclic Carbene-Palladacycle Complex // *J. Org. Chem.* – 2006. – **71**, No 2. – P. 685–692.
4. Navarro O., Kaur H., Mahjoor P., Nolan S. P. Cross-Coupling and Dehalogenation Reactions Catalyzed by (*N*-Heterocyclic carbene)Pd(allyl)Cl Complexes // *Ibid.* – 2004. – **69**, No 9. – P. 3173–3180.
5. Akzinnay S., Bisaro F., Cazin C. S. J. Highly efficient catalytic hydrodehalogenation of polychlorinated biphenyls (PCBs) // *Chem. Commun.* – 2009. – **45**. – P. 5752–5753.
6. Davies C. J. E., Page M. J., Ellul C. E. et al. Ni(I) and Ni(II) ring-expanded *N*-heterocyclic carbene complexes: C-H activation, indole elimination and catalytic hydrodehalogenation // *Ibid.* – 2010. – **46**. – P. 5151–5153.
7. Kuhl S., Schneider R., Fort Y. Catalytic Carbon-Fluorine Bond Activation with Monocoordinated Nickel-Carbene Complexes: Reduction of Fluoroarenes // *Adv. Synth. Catal.* – 2003. – **345**, No 3. – P. 341–344.
8. Коротких Н. И., Саберов В. Ш., Киселев А. В. и др. Карбеновые комплексы никеля, палладия и меди (I) – эффективные катализаторы реакции восстановления кетонов // *Химия гетероцикл. соединений*. – 2011. – № 12. – P. 1854–1864.
9. Пат. 62301A UA. Карбенові комплекси перехідних металів / М. І. Коротких, В. Ш. Саберов, А. В. Кисельов, К. О. Марічев, Н. В. Глиняна, О. П. Швайка / Заяв. 17.01.2011; Опубл. 25.08.2011; Бюл. № 16.
10. Viciu M. S., Kissling R. M., Stevens E. D., Nolan S. P. An Air-Stable Palladium/*N*-Heterocyclic Carbene Complex and Its Reactivity in Aryl Amination // *Org. Lett.* – 2002. – **4**, No 13. – 2229–2231.
11. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* / Ed. by S. P. Nolan. – Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2006. – 68 p.

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецьк*

*Надійшло до редакції 16.07.2012*

**В. Ш. Саберов, Н. И. Коротких, Н. В. Глиняная, А. В. Киселев,  
Т. М. Пехтерева, Г. Ф. Раенко, академик НАН Украины А. Ф. Попов,  
О. П. Швайка**

### **Катализ восстановительного дехлорирования *n*-дихлоробензола карбеновыми комплексами палладия**

*Найден высокий каталитический эффект стерически экранированных карбеновых комплексов палладия в реакции восстановительного дехлорирования *n*-дихлоробензола, который в оптимальном варианте значительно превосходит каталитический эффект известных карбеновых комплексов переходных металлов. Показано, что наиболее эффективным является монокарбеновый комплекс йодида палладия с 1,3-ди(2,6-дизопропилфенил)имидазол-2-илиденовым лигандом. Обнаружено возрастание каталитических эффектов найденных катализаторов в присутствии катионов лития и натрия относительно калия.*

V. S. Saberov, M. I. Korotkikh, N. V. Glinyana, A. V. Kiselyov,  
T. M. Pekhtereva, G. F. Rayenko,  
Academician of the NAS of Ukraine A. F. Popov, O. P. Shvaika

### **Reductive dechlorination catalysis of *p*-dichlorobenzene by palladium carbene complexes**

*A high catalytic effect of sterically screened carbene complexes of palladium is found for the reductive dechlorination of *p*-dichlorobenzene, which considerably exceeds, in its optimal variant, the effect of the known transition metal carbene complexes. The monocarbene complex of palladium iodide with 1,3-di(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene is shown to be most effective. An additional growth of the catalytic effect is revealed in the presence of lithium and sodium cations relative to potassium cations.*



С. Г. Соболева, академик НАН Украины С. А. Андронати,  
Т. Л. Карасева, Е. А. Костенко

## Синтез и актопротекторные свойства производных 2-( $\beta$ -морфолино)этилмеркапто-1,6-дигидропиримидина

*Синтезированы новые производные 2-( $\beta$ -морфолино)этилмеркапто-1,6-дигидропиримидина и изучена их актопротекторная и антигипоксическая активность. Полученные соединения увеличивают работоспособность (актопротекторная активность) крыс на моделях нормо-, гипо- и гипертермии и проявляют антигипоксическую активность на модели гемической гипоксии. Некоторые из изученных соединений в дозе 2,5 и 12,5 мг/кг проявили более высокую актопротекторную и антигипоксическую активность по сравнению с бемитилом.*

Профессиональная деятельность человека в современных условиях все более связывается с влиянием на его организм различных экстремальных воздействий: повышенных физических и психических нагрузок, резких перепадов температуры и влажности воздуха, содержания в нем кислорода, различных токсикантов, гравитационных и других факторов.

Адаптационные системы организма во многих случаях не успевают срабатывать, что приводит к быстрому истощению организма, развитию различных заболеваний, а также может быть причиной чрезвычайных ситуаций. Поэтому все большую остроту приобретает необходимость создания лекарственных препаратов не только для больных, но и практически здоровых людей. Речь идет о проблеме создания эффективных и безопасных современных средств, повышающих резистентность организма к экстремальным воздействиям как в клинических условиях, так и в процессе деятельности практически здоровых людей. Арсенал имеющихся у медиков средств лишь частично может быть использован с этой целью.

Актопротекторы — это препараты, действие которых направлено на поддержание нормальной жизнедеятельности, сохранение умственной и физической работоспособности в экстремальных условиях благодаря нормализации энергетического баланса клетки, снижения интенсивности окислительных процессов в тканях и организме в целом. За счет этого происходит экономия резерва кислорода, позволяющая особенно эффективно повышать работоспособность в экстремальных условиях. Следовательно, важнейшим эффектом актопротекторов является антигипоксическое действие. К числу актопротекторов могут быть отнесены парацетам и другие ноотропные препараты. Актопротекторы представлены веществами синтетического и природного происхождения различной структуры (гутимин, апрессин, мефексамид, центрофеноксин, изотиобармин, бемитил, аскорбиновая кислота, АТФ, жень-шень, элеутерококк, левзея и другие). Ранее было показано, что новым классом актопротекторов и антигипоксантов являются некоторые производные дигидропиримидина [1–3].

В настоящем исследовании нами были синтезированы и фармакологически изучены новые производные дигидропиримидина 1–7.

---

© С. Г. Соболева, С. А. Андронати, Т. Л. Карасева, Е. А. Костенко, 2013



Т. пл. 189–192 °С; выход 62% (способ 2). **5** — Т. пл. 210–213 °С; выход 66% (способ 2). **6** — Т. пл. 220–223 °С; выход 78%. **7** — Т. пл. 217–221 °С; выход 67% (способ 2).

Изучение фармакологических свойств проводилось на белых беспородных крысах, массой 160–280 г и мышах массой 25–30 г. Исследуемые соединения вводились внутривентриально в виде суспензии с Твин-80 в дозах 2,5 и 12,5 мг/кг за 40 мин до начала тестирования. Крысам и мышам контрольных групп вводили внутривентриально 0,9% раствор NaCl. В качестве препарата сравнения использовался бемитил в дозах 2,5 и 12,5 мг/кг. Для изучения влияния синтезируемых соединений на работоспособность использовалась модель плавательной пробы в условиях гипотермии, нормотермии и гипертермии при температуре воды 10, 28 и 40 °С соответственно [4]. В этих условиях определяли продолжительность плавания крыс с нагрузкой на хвосте (вес нагрузки составлял 10% массы тела крысы) в бассейне под действием исследуемых веществ до появления признаков полного утомления (ныряние, опускание на дно). Каждая доза веществ изучалась на выборке из 10 животных [5]. Антигипоксическую активность исследуемых веществ определяли методом гемической гипоксии с нитритом натрия [6]. Токсичность исследуемых соединений определяли методом “Литчфилда и Уилкоксона” [7]. Статистическая обработка полученных результатов проводилась методом расчета средней арифметической и ее уровня значимости с использованием коэффициента Стьюдента [8].

В результате проведенных исследований в данном ряду были обнаружены соединения с выраженными актопротекторными свойствами. Так, в дозе 2,5 мг/кг соединения **1–4** и **6** достоверно увеличивают в 1,5–2,3 раза время плавания крыс с нагрузкой на хвосте в бассейне в условиях нормотермии по сравнению с контролем (табл. 1). Наиболее активными оказались соединения **1** и **2**. Изопропил- и изобутилпроизводные в дозе 2,5 мг/кг достоверно увеличивали продолжительность плавания крыс в бассейне по сравнению с контролем в 2 и 2,3 раза соответственно, а также на 120 и 154% превосходили по эффективности бемитил (2,5 мг/кг). Следует отметить, что бемитил в дозах 2,5 мг/кг на указанной модели не повышает работоспособность животных и продолжительность плавания крыс не отличается от контрольных значений. Вещества **5** и **7** практически не влияют на работоспособность крыс, так как время плавания подопытных животных находится на уровне контрольных значений.

Из представленных данных видно, что у контрольных крыс продолжительность плавания в воде (10 °С) в среднем составила 86 с. Введение в организм животных соединений

Таблица 1. Влияние соединений **1–7** в дозе 2,5 мг/кг на работоспособность крыс на модели плавательной пробы в условиях нормо-, гипо- и гипертермии в сравнении с бемитилом (2,5 мг/кг),  $n = 10$

Соединения	Длительность плавания крыс, с		
	28 °С	10 °С	40 °С
<b>1</b>	256* ± 19,5	213* ± 17,2	328* ± 32,4
<b>2</b>	295* ± 30,5	130* ± 11,4	202* ± 18,3
<b>3</b>	185* ± 14,7	173* ± 15,4	208* ± 19,5
<b>4</b>	177* ± 13,8	109* ± 11,2	—
<b>5</b>	130 ± 10,4	151* ± 12,3	—
<b>6</b>	189* ± 15,8	120* ± 8,4	234* ± 24,1
<b>7</b>	144 ± 15,3	171* ± 15,2	—
Контроль	127 ± 13,2	86 ± 7,5	159 ± 16,1
Бемитил 2,5 мг/кг	116 ± 12,1	78 ± 7,9	140 ± 13,2

\* Достоверно при  $p < 0,05$  по сравнению с бемитилом.

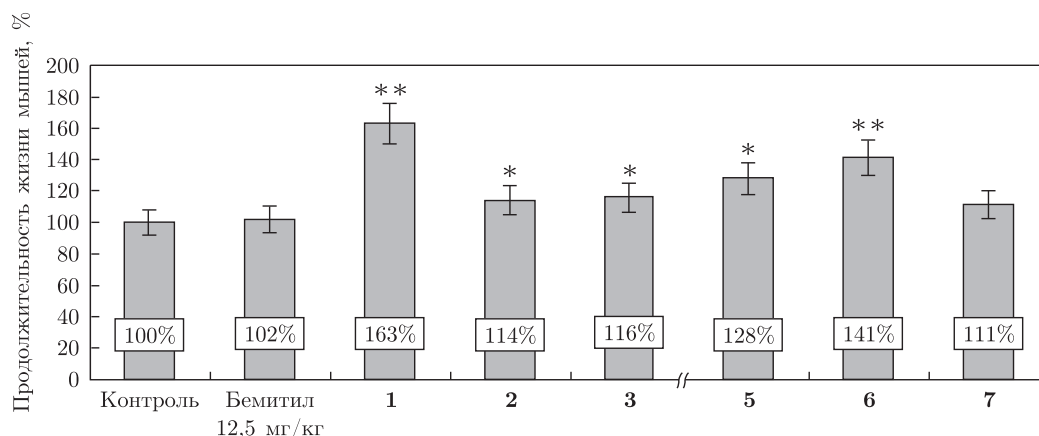


Рис. 1. Антигипоксическая активность соединений 1–7 в дозе 12,5 мг/кг в сравнении с бемитилом (12,5 мг/кг).

\*Достоверность отличий в сравнении с бемитилом,  $p \geq 0,05$ ; \*\*достоверность отличий в сравнении с контролем,  $p \geq 0,05$

1–7 повышает физическую работоспособность крыс в условиях опыта (см. табл. 1). При этом соединения 1, 3, 5 и 7 увеличивают продолжительность времени плавания крыс в 2,5, 2,0, 1,7 и 2 раза соответственно по сравнению с контрольными показателями. Наиболее высокой эффективностью обладают соединения 1, 3, 5 и 7, которые на 173, 121, 93 и 119% соответственно усиливают работоспособность животных в плавательной пробе в сравнении с бемитилом (2,5 мг/кг). Соединения 2, 4 и 6 оказались менее эффективными в условиях гипотермии в сравнении с соединениями 1, 3, 5, 7. Термопротекторную активность соединений 1–7 оценивали по физической выносливости крыс — продолжительности плавания до появления утомления в воде при +40 °С. В условиях гипертермии (см. табл. 1) наиболее эффективными оказались вещества 1 и 6, которые в 2 и 1,4 раза соответственно увеличивали физическую выносливость животных по сравнению с контролем. Следует отметить, что соединение 1 с изопропильным заместителем в положении 5 на 134% превышает по активности препарат сравнения бемитил, а соединение 6 — на 67%, при этом продолжительность плавания крыс при гипертермии под влиянием соединения 1 на 28% выше, чем при нормотермии.

Известно, что одной из существенных особенностей действия актопротекторов является способность сохранять высокую физическую работоспособность в условиях экстремальных тепловых нагрузок [9]. Коррекция гипертермии актопротекторами проявляется в нормализации энергетического обмена, стабилизации окислительного фосфолирования, торможении перекисного и микросомального окисления, защите биологических мембран [9]. Универсальность актопротекторных средств заключается в том, что они действуют не на системном, а на клеточном (тканевом) уровне. Именно клеточный уровень действия этих препаратов допускает возможность профилактики смягчения влияния неблагоприятных факторов окружающей среды на любой орган [9].

Антигипоксическая активность соединений в дозе 12,5 мг/кг была изучена в опытах на мышах. В результате проведенных экспериментов было установлено, что соединение 1, 5, 6 в дозе 12,5 мг/кг обладает выраженной антигипоксической активностью (рис. 1). Так, подопытная группа животных при введении веществ 1, 5, 6 прожила на 63, 28 и 41% соответственно больше контрольной с нитритом натрия, что свидетельствует о выраженном

антигіпоксическом ефекте соединений. Соединение **1** по противогіпоксической активности на 23% превосходило по эффекту бемитил, а соединение **6** проявило такой же противогіпоксический эффект, как бемитил.

Таким образом, соединения **1–7** относятся к малотоксичным соединениям. Их ЛД<sub>50</sub> ≥ ≥ 650 мг/кг.

1. Пат. 1263 Украина. Хлоргидрат 2-(β-диэтиламино)этил-5-изопропилтиобарбитуровой кислоты, проявляющий антигіпоксическую и адаптогенную активность, и способ его получения / А.В. Богатский, С.А. Андронати, Л.А. Литвинова и др. – Оубл. 30.12.93; Офіц. бюл. “Промислова власність” № 3.
2. Соболева С. Г., Герасименко И. Ф., Кравчук Л. Г. и др. 2-(β-Диэтиламино)этилмеркаптодигидропиримидины // Докл. АН. – 1992. – **327**, № 3. – С. 349–353.
3. Соболева С. Г., Полякова М. А., Андронати С. А. и др. Поиск актопротекторов в ряду производных пиримидина // Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по целенаправленному изысканию физиологически активных веществ. – Рига: Б. и., 1981. – С. 76–78.
4. Бобко Ю. Г., Виноградов В. М., Катков В. Ф. Фармакологическая коррекция утомления. – Москва: Медицина, 1984. – 208 с.
5. Стребнева В. М., Давыдова В. Н., Хасина Э. И. и др. Влияние хитозана на физическую работоспособность // XI Рос. нац. конгр. “Человек и лекарство”: Тез. докл. – Москва: Б. и., 2004. – С. 831–832.
6. Лук'яничук В. Д., Савченкова Л. В., Немайтих О. Д. Пошук і експериментальне вивчення потенційних протигіпоксичних засобів: Методичні рекомендації. – Київ: Здоров'я, 2002. – 28 с.
7. Гацура В. В. Методы первичного фармакологического исследования биологически активных веществ. – Москва: Медицина, 1974. – 130 с.
8. Лажин Г. Ф. Биометрия: Учеб. пособие для студентов биол. спец. высш. учеб. заведений. – Москва: Высш. шк., 1990. – 350 с.
9. Новиков В. С., Шустов Е. Б., Горанчук В. В. Фармакологическая коррекция гипертермии и гипотермии // ЦЭМПИНФОРМ. – 2001. – № 4(46). – С. 14–16.

Фізико-хімічний інститут  
ім. А. В. Богатського НАН України, Одеса  
Одеський національний університет  
ім. І. І. Мечникова

Поступило в редакцію 02.07.2012

**С. Г. Соболева, академік НАН України С. А. Андронати, Т. Л. Карасьова,  
К. А. Костенко**

### **Синтез і актопротекторні властивості похідних 2-(β-морфоліно)етилмеркапто-1,6-дигідропіримідину**

*Синтезовано нові похідні 2-(β-морфоліно)етилмеркапто-1,6-дигідропіримідину та вивчено їх актопротекторну й антигіпоксичну активність. Отримані сполуки підвищують працездатність (актопротекторну активність) щурів на моделях нормо-, гіпо- і гіпертермії та володіють антигіпоксичною активністю на моделі гемічної гіпоксії. Деякі з вивчених сполук у дозах 2,5 й 12,5 мг/кг виявили більш високу актопротекторну й антигіпоксичну активність у порівнянні з бемітилом.*

**S. G. Soboleva**, Academician of the NAS of Ukraine **S. A. Andronati**,  
**T. L. Karasyova**, **E. A. Kostenko**

**Synthesis and actoprotective properties of  
2-( $\beta$ -morpholino)ethylmercapto-1,6-dihydropyrimidine derivatives**

*2-( $\beta$ -Morpholino)ethylmercapto-1,6-dihydropyrimidine derivatives are synthesized, and their actoprotective and antihypoxic properties are studied. The obtained compounds raise the capacity work of rats (actoprotective activity) on the models of normo-, hypo-, and hyperthermia and possess antihypoxic effects on the model of haemic hypoxia. Some of these compounds in a dose of 2.5 mg/kg demonstrate a higher actoprotective and antihypoxic activity than that of bemitylum.*

А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець

## Пряма та непряма твердофазна спектрофотометрична йодометрія для визначення форм йоду, окисників та відновників

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. М. Зайцевим)

Розроблено метод твердофазної спектрофотометричної йодометрії з використанням пінополіуретану для визначення співіснуючих у розчині  $I_2$  й  $I^-$  та  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ , а також інших окисників на прикладі  $NO_2^-$  й  $H_2O_2$  після еквівалентного перетворення аналітів у  $I_2$ . Межа виявлення  $I_2$  становить  $9 \text{ мкг/дм}^3$ , лінійність градувального графіка зберігається до  $1200 \text{ мкг/дм}^3$ . На прикладі  $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  показано можливість визначення сірковмісних відновників після окиснення їх надлишком  $MnO_4^-$  або  $IO_3^-$  та подальшої реакції залишку окисника з йодидом з виділенням еквівалентної кількості  $I_2$ .

Пряма і непряма йодометрія у розчинах використовується в аналітичній практиці для титриметричного та спектрофотометричного визначення окисників і відновників [1]. Спектрофотометрична йодометрія ґрунтується на детектуванні йоду у формі  $I_3^-$  ( $\epsilon_{290} = 38970 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$  та  $\epsilon_{350} = 25750 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$  [2]) або йодкрохмального комплексу ( $\epsilon_{590} = 40000\text{--}45000 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$  [3]). Останній варіант є чутливішим, але менш точним. Це зумовлено тим, що крохмаль є сумішшю амілози ( $\lambda_{\text{max}} = 620\text{--}680 \text{ нм}$ ) та амілопектину ( $\lambda_{\text{max}} = 520\text{--}555 \text{ нм}$ ).

Спектрофотометричне визначення окисників ґрунтується на попередньому окисненні ними надлишку  $I^-$  до  $I^0$  з подальшим детектуванням  $I_2$  ( $I_3^-$ ), що утворився, а відновників — на частковому відновленні надміру  $I_2$  ( $I_3^-$ ) з подальшим детектуванням поглинання залишку  $I_2$  ( $I_3^-$ ).

Підвищення чутливості та вибірковості визначення досягається концентруванням із застосуванням рідинної [4] і твердофазної екстракції [5]. Як носії у твердофазній екстракції використовують неорганічні і органічні сорбенти різної природи. Відомо, що йод з водних розчинів вилучається активованим вугіллям [6], композитним полістирен-дивінілбенzenом з імпрегнованим полівінілпіролідом [2, 7] та пінополіуретанами (ППУ) [8–11].

Відомо застосування ППУ для розділення і концентрування неорганічних і органічних речовин. Застосування ППУ для визначення мікрокількостей йоду в науковій літературі не описано. Тому наша мета полягала в розробці методик прямого і непрямого визначення співіснуючих форм йоду та деяких інших окисників і відновників із застосуванням прямої і непрямої йодометрії.

**Експериментальна частина.** ППУ на основі поліетерів ППУ-1 та поліестерів ППУ-2 нарізали у формі дисків діаметром 15 мм та заввишки 3 мм (середня маса дисків 0,024–0,025 г) і перед використанням промивали 1 моль/л сірчаною кислотою, водою і ацетоном [10].

*Приготування стандартного розчину йоду.* З метою мінімізації втрат йоду при розбавленні концентрованих розчинів за рахунок його леткості стандартні водні розчини елемент-

ного йоду (у формі трийодиду) готували шляхом підкислення сірчаною кислотою до рН 1 розчину йодату (V) необхідної концентрації у присутності надлишку йодиду.

*Сорбція  $I_2$  на ППУ.* Реакцію утворення елементного йоду проводили в медичному шприці об'ємом  $10\text{ см}^3$ , мінімізуючи таким чином контакт розчину з киснем повітря та запобігаючи можливим втратам йоду внаслідок його леткості. Для сорбції диск ППУ закріплювали між поршнем і носиком іншого такого самого за об'ємом шприця, витиснувши при цьому повітря з сорбенту, та перекачували розчин з першого шприця у другий крізь диск ППУ впродовж  $2,5\text{ хв}$  зі швидкістю  $4\text{ см}^3/\text{хв}$ .

*Окиснення йодиду до  $I_2$ .* Для окиснення йодиду до молекулярного йоду нами було застосовано стандартну методику із застосуванням оксону [12]. Для цього до  $10\text{ см}^3$  водного розчину йодиду з  $1,0 < \text{pH} < 4,0$  додавали  $0,1\text{ см}^3$   $0,1\%$ -го робочого розчину оксону, витримували  $0,5\text{ хв}$ , утворений йод, як описано вище, сорбували на ППУ.

*Постадійне відновлення  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$  і  $BrO_3^-$  йодидом до  $I_2$ .* До суміші розчинів  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$  та  $BrO_3^-$  додавали надмір йодиду і суміш поступово підкислювали розчином сульфатної кислоти до рН  $4,5$ ,  $3,5$  і  $1,5$ , розчин при певному рН витримували впродовж  $10\text{ хв}$ , йод, що виділявся, сорбували ППУ. При рН  $4,5$  сорбували йод, виділений в результаті окиснення йодиду йодатом (VII). При рН  $3,5$  і  $1,5$  вилучали йод, утворений при окисненні йодиду йодатом (V) і броматом (V).

*Відновлення нітриту і пероксиду водню йодидом.* До розчину нітриту або пероксиду додавали певну кількість розчинів сульфатної кислоти, йодиду і мікрокількості  $Cu(II)$  або молібдату як каталізаторів. Йод, що виділявся, сорбували на ППУ за наведеною вище методикою.

*Окиснення відновників ( $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$  або  $S_4O_6^{2-}$ ) надлишком окисника з подальшим відновленням його залишку йодидом.* До водних розчинів  $SCN^-$  або  $S_2O_3^{2-}$ , або  $S_4O_6^{2-}$  додавали певну кількість сульфатної кислоти та окисника, суміш витримували при певній температурі впродовж фіксованого часу. Далі до утвореного розчину при кімнатній температурі додавали розчин йодиду. Йод, що утворився в кількості, еквівалентній залишку окисника, сорбували на ППУ.

**Результати експерименту.** Сорбція  $I_2$  на ППУ. Вибір типу ППУ. Сорбція йоду на ППУ зумовлена взаємодією йоду з киснем поліефірних ланцюгів сорбенту за донорно-акцепторним механізмом, про що свідчать зміщення смуг коливань  $C-O$  зв'язків у ІЧ-спектрах ППУ-1 з  $1094$  до  $1076\text{ см}^{-1}$ . Смуга, що відповідає коливанням  $C=O$  подвійних зв'язків ППУ-2, дещо розширюється і зсувається з  $1727$  до  $1724\text{ см}^{-1}$ , що підтверджує участь цих груп у закріпленні йоду на поверхні сорбенту. Ймовірно, молекули йоду, що є акцепторами електронів, утворюють комплекси з переносом заряду з атомами кисню поліефірних груп сорбенту, що є  $\sigma$ -донорами електронів [6].

Максимуми світлопоглинання концентратів, отриманих сорбцією елементного йоду з газової фази, з водного сульфатнокислого розчину йоду та з розчину трийодиду, збігаються. Це свідчить про те, що йод на ППУ вилучається в молекулярній формі  $I_2$ .

У спектрах поглинання ППУ-1 (крива 1 на рис. 1), обробленого розчином трийодиду, спостерігається одна смуга поглинання з  $\lambda_{\text{max}}$  при  $360\text{ нм}$ . У спектрі ППУ-2 (див. криву 2 на рис. 1), крім смуги з  $\lambda_{\text{max}}$  при  $360\text{ нм}$ , спостерігається плече при  $560\text{ нм}$ . Це свідчить про можливість детектування йоду методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ).

Ізотерми сорбції йоду на ППУ ілюструє рис. 2, з якого видно, що за формою вони належать до Н-типу. Наявність ділянки хемосорбції вказує на високу спорідненість сорбату до сорбенту.





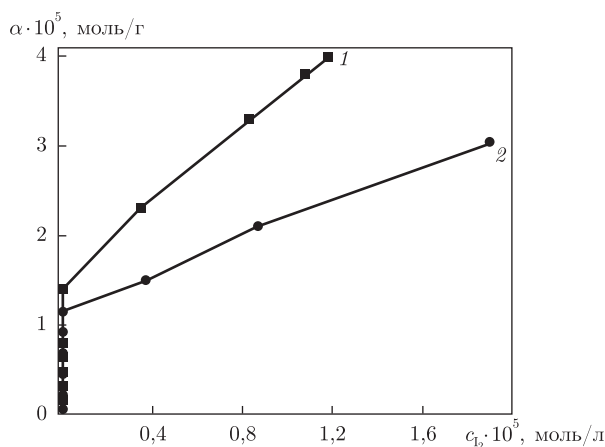
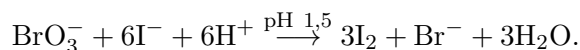
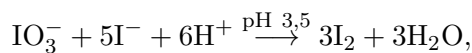
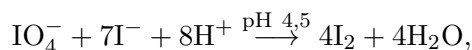


Рис. 2. Ізотерми сорбції йоду на ППУ: 1 – ППУ-1; 2 – ППУ-2.  
 $c_{I^-} = 0,03$  моль/л; рН 1,0;  $T = (293 \pm 1)$  К

з подальшим вилученням утвореного йоду та детектуванням методом ТСФ. У цьому разі з одного грам-моля йодиду утворюється три грам-моля йоду з відповідним зниженням межі виявлення від 9 до 1,5 мкг/дм<sup>3</sup>.

Визначення  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$  і  $BrO_3^-$  у модельних питних водах, що знезаражені шляхом їх озонування.  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$  й  $BrO_3^-$  відновлюються  $I^-$  за умов, оптимальних для кожного з оксогалогенатів:



Перебіг реакцій при оптимальному значенні рН завершується за 10 хв (рис. 3). Експериментально встановлено, що оптимальною для кількісного перетворення оксогалогенатів у  $I_2$  є концентрація йодиду калію 0,02 моль/л.

Встановлені закономірності покладено в основу методик визначення оксогалогенатів при їх взаємній присутності: в розчин додавали надмір  $I^-$  і створювали рН  $\sim 4,5$ .  $I_2$ , що утворювався в кількості, еквівалентній вмісту йодату (VII), вилучали таблеткою ППУ-1, як

Таблиця 1. Метрологічні характеристики йодометричного твердофазного спектрофотометричного визначення деяких аналітів з використанням ППУ-1

Аналіт	Межа виявлення, мкг/дм <sup>3</sup>	Діапазон лінійності ГГ, мкг/дм <sup>3</sup>
$I_2$	9,0	30–1200
$I^-$	9,0	30–1200
$I^-$ (при застосуванні реакції ампліфікації)	1,5	5,0–200
$IO_4^-$	1,7	6,0–230
$IO_3^-$	2,1	7,0–280
$BrO_3^-$	1,5	5,0–200
$NO_2^-$	3,3	10–430
$H_2O_2$	1,2	4,0–160

Примітка.  $V_{\text{водної фази}} = 10 \text{ см}^3$ ;  $m_{\text{ППУ-1}} = (0,025 \pm 0,001) \text{ г}$ ;  $n = 5$ ;  $P = 0,95$ .

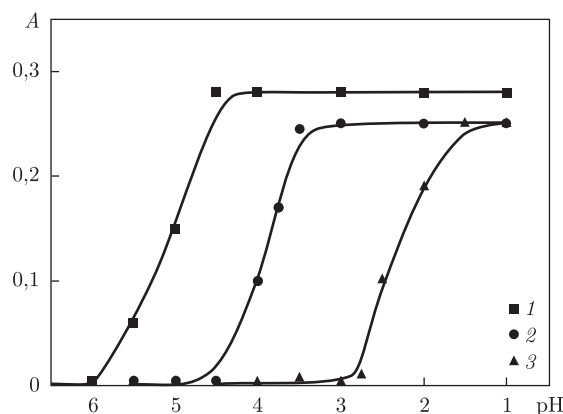
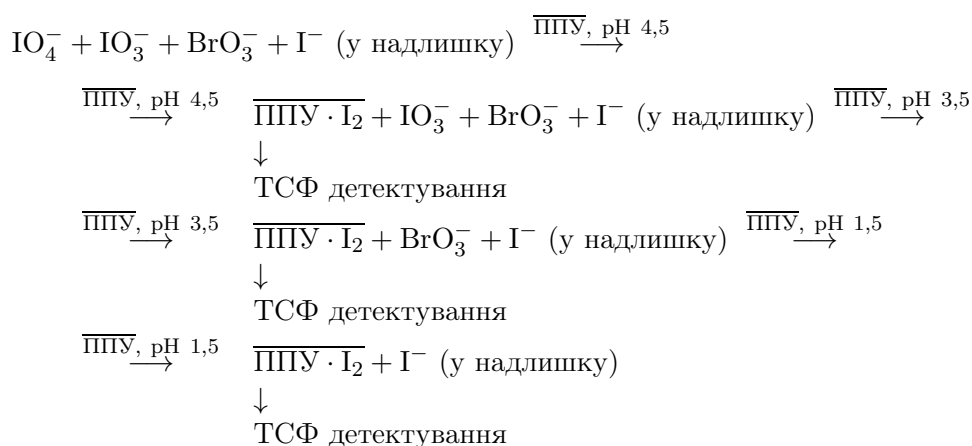


Рис. 3. Взаємодія оксогалогенатів з йодидом залежно від рН середовища: 1 –  $\text{IO}_4^-$ ; 2 –  $\text{IO}_3^-$ ; 3 –  $\text{BrO}_3^-$ .  
с, моль/л:  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^- = 4,3 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{I}^- = 8 \cdot 10^{-3}$

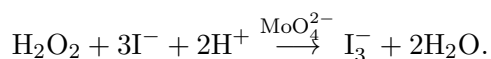
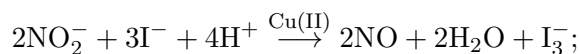
вказано вище, та детектували ТСФ. Далі розчин підкислювали до рН 3,5, аналогічно визначали вміст йодату (V), а останнім — вміст бромату (V), вилучаючи  $\text{I}_2$ , що утворювався при його відновленні за умов рН 1,5.

Схематично визначення оксогалогенатів можна представити таким чином:



Метрологічні характеристики розроблених методик визначення оксогалогенатів наведено в табл. 1.

Визначення інших окисників на прикладі  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Йодид окиснюється нітритом та пероксидом гідрогену до йоду в кислому середовищі у присутності як каталізаторів  $\text{Cu(II)}$  [13] та молібдату [14], згідно з реакцією:



Встановлено, що кількісне окиснення досягається при концентрації сульфатної кислоти  $\geq 0,25$  моль/л, йодиду  $\geq 4,0$  ммоль/л та концентрації каталізаторів 0,05–0,1 мкмоль/л. Оскільки каталізатори прискорюють не лише індикаторну, а й фонову реакцію (між  $\text{I}^-$  і  $\text{O}_2$

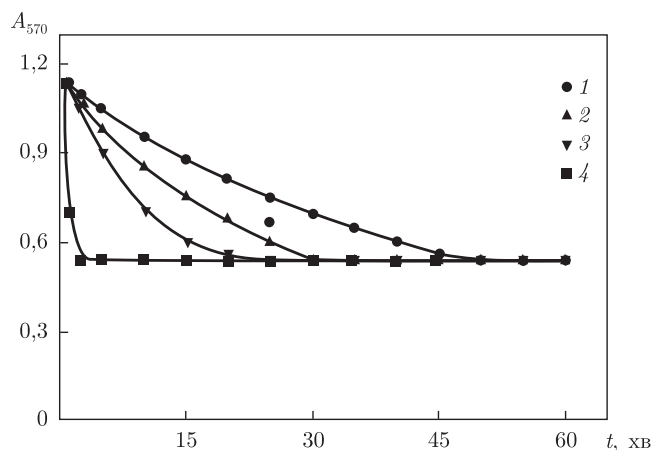
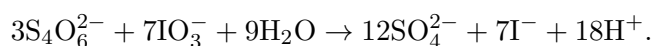
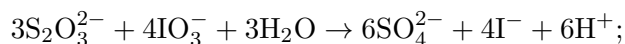
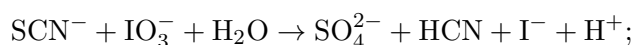


Рис. 4. Вплив температури на швидкість окиснення тїоціанату йодатом:  $T \pm 1$ , К: 1 – 293; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323.  
 $c$ , моль/л:  $\text{SCN}^- 2 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{IO}_3^- 4 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{I}^- 0,02$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,02$

повітря), то для отримання задовільних метрологічних характеристик визначення проводили в деаерованих водних розчинах, пропускаючи крізь них азот. Метрологічні характеристики наведено у табл. 1, з якої видно, що МВ для  $\text{NO}_2^-$  й  $\text{H}_2\text{O}_2$  становлять 3,3 й 1,8  $\text{мкг/дм}^3$  відповідно.

Визначення сульфуровмісних відновників на прикладі  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  і  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ . Відомо [15], що аніони  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  й  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  окиснюються до  $\text{SO}_4^{2-}$  перманганатом та йодатом при нагріванні ( $T = 313$  К,  $\text{pH} \sim 1$ ), згідно з такими реакціями:



Як приклад, на рис. 4 наведено залежність швидкості окиснення тїоціанату йодатом від температури. Видно, що кількісне окиснення 35  $\text{мкг}$   $\text{SCN}^-$  досягається при витримуванні розчину при  $\text{pH} \sim 1$  при  $T = 313$  К впродовж 30 хв. Залишок окисника, наприклад  $\text{MnO}_4^-$  або  $\text{IO}_3^-$ , відновлювали, додаючи до отриманого розчину надлишок йодиду. Кількість виділеного йоду, що еквівалентна кількості доданого надлишку окисника, вилучали ППУ, як вказано вище, та детектували методом ТСФ.

Таким чином, запропонована методологія визначення форм йоду (деяких окисників і відновників методом твердофазної йодометрії з використанням ППУ) не передбачає застосування токсичних органічних розчинників. Це робить ТСФ методики екологічно безпечними та дає змогу істотно знизити МВ, наприклад молекулярного йоду з 100  $\text{мкг/дм}^3$  у разі екстракційного до 1,5–9,0  $\text{мкг/дм}^3$  у разі сорбційного концентрування.

1. Moreda-Pineiro A., Romaris-Hortas V., Bermejo-Barrera P. A review on iodine speciation for environmental, biological and nutrition fields // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – 26, No 11. – P. 2107–2152.

2. *Gazda D. B., Lipert R. J., Fritz J. S., Porter M. D.* Investigation of the iodine-poly(vinylpyrrolidone) interaction employed in the determination of biocidal iodine by colorimetric solid-phase extraction // *Analytica Chim. Acta.* – 2004. – **510**, No 2. – P. 241–247.
3. *Марченко З., Бальцезжак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – Москва: Лаб. знаний, 2007. – 510 с.
4. *ГОСТ 23268.18-78.* Воды минеральные лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. – Введ. 01.01.80 // Методы определения йодид-ионов. – Москва: Изд-во стандартов, 1980. – С. 92–95.
5. *Запорожец О. А., Гавер О. М., Сухан В. В.* Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // *Успехи химии.* – 1997. – **66**, № 7. – С. 702–712.
6. *Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С.* Химия и технология брома, иода и их соединений. – Москва: Химия, 1995. – 432 с.
7. *Arena M. P., Porter M. D., Fritz J. S.* Rapid, Specific Determination of Iodine and Iodide by Combined Solid-Phase Extraction/Diffuse Reflectance Spectroscopy // *Anal. Chem.* – 2002. – **74**, No 1. – P. 185–190.
8.  *Bowen J. M.* Absorption by Polyurethane Foams; New Method of Separation // *J. Chem. Soc. (A).* – 1970. – No 7. – P. 1082–1085.
9. *Трохименко А. Ю., Запорожець О. А.* Сорбція мікрокілокостей іоду на пінополіуретанах та її аналітичне застосування // Тези доп. річн. сесії наукової ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія” – Гурзуф, АР Крим, 2012. – С. 49.
10. *Трохименко А. Ю., Запорожець О. А.* Постадійне вилучення пінополіуретанами співіснуючих у водних розчинах форм іоду // *Вісн. Львів. нац. ун-ту ім. Івана Франка. Сер. хім.* – 2012. – **53**. – С. 185–191.
11. *Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А.* Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных соединений и ее аналитическое применение // *Успехи химии.* – 2002. – **71**, № 2. – С. 180–197.
12. *Standard methods for the examination of water and wastewater.* – 19<sup>th</sup> ed. – Washington, DC: WEF, AWWA, APHA, 1995. – P. 4.73.
13. *Miura Y., Kusakari K.* Flow Injection Analysis of Nitrite Based on Spectrophotometric Measurements of Iodine Formed by Oxidation of Iodide with Nitrite // *Anal. Sci.* – 1999. – **15**, No 9. – P. 923–925.
14. *de Andrade J. C., Eiras S. P., Bruns R. E.* Study of the Mo(W) catalytic response in the oxidation of iodide by hydrogen peroxide using a monosegmented continuous-flow system // *Analytica Chim. Acta.* – 1991. – **255**, No 1. – P. 149–155.
15. *Запорожец О. А., Трохименко А. Ю.* Непрямое спектрофотометрическое определение тиоцианат-ионов по йодкрахмальной реакции // *Химия и химич. технология воды.* – 2008. – **30**, № 5. – С. 544–551.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 03.07.2012

**А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожец**

### **Прямая и косвенная твердофазная спектрофотометрическая йодометрия для определения форм йода, окислителей и восстановителей**

*Разработан метод твердофазной спектрофотометрической йодометрии с использованием пенополиуретана для определения сосуществующих в растворе  $I_2$ ,  $I^-$  и  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ , а также других окислителей на примере  $NO_2^-$  и  $H_2O_2$  после эквивалентного превращения аналитов в  $I_2$ . Предел обнаружения  $I_2$  составляет 9 мкг/дм<sup>3</sup>, линейность градуировочного графика сохраняется до 1200 мкг/дм<sup>3</sup>. На примере  $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$  и  $S_4O_6^{2-}$  показана возможность определения серосодержащих восстановителей после окисления их избытком  $MnO_4^-$  или  $IO_3^-$  и последующей реакции остатка окислителя с йодидом с выделением эквивалентного количества  $I_2$ .*

A. Yu. Trohimenko, O. A. Zaporozhets

### Direct and indirect solid-phase spectrophotometric iodimetry for the determination of forms of iodine and oxidizing and reducing agents

*Solid-phase spectrophotometric iodimetry method with the use of polyurethane foam is developed to determine the co-existing in a solution of  $I_2$ ,  $I^-$  and  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ , as well as other oxidants by the example of  $NO_2^-$  and  $H_2O_2$  after the equivalent transformation of analytes in  $I_2$ . The detection limit of  $I_2$  is  $9 \text{ mkg/dm}^3$  with linear calibration curve up to  $1200 \text{ mkg/dm}^3$ . The possibility of the determination of sulfur-containing reducing agents after oxidation of  $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  with excess  $MnO_4^-$  or  $IO_3^-$ , and the subsequent reaction of the oxidant residue and iodide with the liberation of an equivalent amount of  $I_2$  is shown.*



УДК 597.2/.5

Е. А. Водясова

### Значения индекса отолигов у разновразмерных групп анчоуса *Engraulis encrasicolus* у берегов Крыма

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Г. Е. Шульманом)

Исследована зависимость индекса сагиттальных отолигов ( $l/d$ ) от стандартной длины тела ( $SL$ ) у *Engraulis encrasicolus* в Азово-Черноморском регионе. Показано, что  $l/d$  индекс не является постоянной величиной и изменяется в зависимости от линейных размеров тела особей хамсы. Это связано с разнонаправленностью изменений значений длины ( $l$ ) и ширины ( $d$ ) отолига. Отмечено, что известные значения  $l/d$  индекса для ряда выделяемых внутривидовых группировок хамсы (азовской, прибрежной и др.) попадают в область нормального распределения для черноморской популяции. Это означает, что данный показатель не может быть использован в качестве единственного критерия для изучения популяционной структуры азово-черноморского анчоуса.

Европейский анчоус *Engraulis encrasicolus* имеет широкий ареал распространения и важное промысловое значение для Азово-Черноморского региона. Его внутривидовая структура до конца не установлена. В настоящее время признано существование двух форм хамсы, отличающихся по ряду морфологических признаков, которые были выделены в два подвида: черноморская *Engraulis encrasicolus ponticus* Aleksandrov и азовская *Engraulis encrasicolus maeoticus* Puzanov [1, 2]. Основным критерием их идентификации является индекс сагиттальных отолигов  $l/d$  (отношение длины отолига к его ширине). Данный показатель позволяет одновременно определять возраст и популяционную принадлежность анчоуса. Однако его применение в качестве различительного внутривидового критерия имеет ряд проблем, требующих критического анализа.

С одной стороны, это обусловлено более сложной внутривидовой структурой анчоуса в Азово-Черноморском регионе, чем предполагалось ранее. Известно, что средние значения  $l/d$  индекса для азовской и черноморской хамсы равны 1,96 и 2,15 соответственно [3]. При анализе уловов хамсы в осенне-зимний период у побережья Крыма была выделена группировка, популяционная принадлежность которой не установлена. Индекс отолигов для нее составил 2,41 [4]. В других исследованиях говорилось о возможности существования "прибрежной" формы со значением  $l/d$  2,04 [5]. Популяционные исследования, основанные

© Е. А. Водясова, 2013

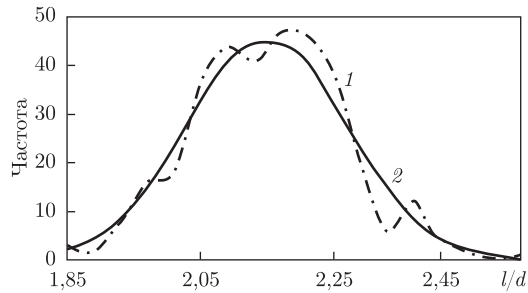


Рис. 1. Распределение по частотам индекса отолигов: 1 — эмпирическая кривая распределения; 2 — теоретическая кривая

на изучении белкового полиморфизма (лактатдегидрогеназы, аспаратаминотрансферазы, изоцитратдегидрогеназы, эстеразы), показали также существование азово-черноморских гибридов с механической или генетической примесью атлантического анчоуса [6]. Значения индекса отолигов для гибридных форм рассчитано не было. Необходимо отметить, что средние значения  $l/d$  в вышеупомянутых работах близки и существует вероятность значительного перекрытия кривых нормального распределения, что ставит под сомнение надежность данного критерия.

С другой стороны, следует обратить внимание и на различные значения углового коэффициента в уравнениях регрессии, отражающих зависимость между длиной и шириной отолигов и линейными размерами рыбы [7]. Это позволяет предположить, что значения  $l/d$  имеют возрастную динамику, т. е. не являются постоянными величинами. Изучению этих аспектов проблемы и посвящена настоящая работа.

Материалом для исследования послужили особи черноморского анчоуса (*E. encrasicolus ponticus* Aleksandrov), собранные в Черном море в районе Севастополя (бухта Стрелецкая и мыс Лукул) в ноябре–декабре 2010 г. Возраст рыб определяли по сагиттальным отолигам [8]. У каждой особи измеряли стандартную длину тела ( $SL$ ) с точностью до 1 мм, а также длину ( $l$ ) и ширину ( $d$ ) отолига с точностью до 0,025 мм (измерения проводили под биноклем МБС-10 с помощью окуляр-микрометра) [9]. Всего было изучено 346 отолигов: 121 — из бухты Стрелецкая и 224 — с мыса Лукул. На основании полученных значений рассчитывали индекс отолигов — как отношение длины отолига к его ширине. Результаты представлены в виде  $\bar{x} \pm S_x$ .

При анализе особенностей распределения  $l/d$  индекса обе группы рыб (б. Стрелецкая и м. Лукул) рассматривали как один массив данных (рис. 1). С помощью критерия Пирсона ( $\chi^2$ ) была подтверждена нормальность распределения:  $\chi_{\text{эмп}}^2 = 16,99$ ;  $\chi_{\text{кр}}^2 = 33,4$ . Среднее значение составило  $2,15 \pm 0,12$ .

Эмпирическая кривая распределения имеет три вершины: в районе 2,09; 2,18 и 2,37, что близко к значениям, отмеченным в начале сообщения. Это может определяться неоднородностью выборки — примесью особей из других внутривидовых группировок, особенностью возрастного состава или влиянием каких-либо иных неконтролируемых факторов. Полученное среднее значение  $l/d$  —  $2,15 \pm 0,12$  соответствует известным для черноморской популяции. Необходимо отметить, что все вышеприведенные величины  $l/d$  индекса для других внутривидовых группировок хамсы (1,96; 2,41; 2,04) [3–5] попадают с определенной вероятностью в область данного нормального распределения для черноморской популяции. Для уменьшения ошибки при определении популяционной принадлежности необо-



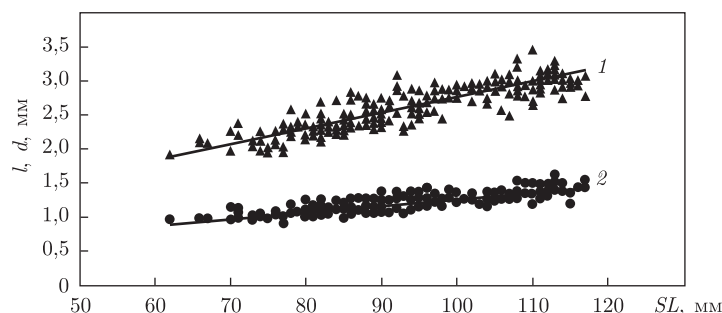


Рис. 2. Зависимости между линейными размерами рыбы и длиной (1) и шириной (2) отолиотов

димо дальнейшее комплексное исследование характера распределения  $l/d$  индекса у всех внутривидовых группировок хамсы. Особое внимание при этом следует уделить пограничным областям.

Зависимости между длиной ( $l$ ) и шириной ( $d$ ) отолиотов и линейными размерами особей представлены на рис. 2. Они хорошо описываются уравнениями линейной регрессии:

$$l = 0,02SL + 0,51; \quad R^2 = 0,76;$$

$$d = 0,01SL + 0,35; \quad R^2 = 0,67.$$

Ранее показано, что индекс отолиотов не зависит от линейных размеров рыбы [3]. Однако, как следует из уравнений  $l(SL)$  и  $d(SL)$ , различия в значениях углового коэффициента достигают 2 раз. Данный факт говорит о различной скорости увеличения длины и ширины отолиотов по мере роста особей хамсы, что должно влиять и на значения  $l/d$  индекса. Уравнение, отражающее эту зависимость, имеет следующий вид:

$$\frac{l}{d} = 0,0024SL + 1,9286.$$

Несмотря на небольшое значение углового коэффициента разброс значений индекса отолиотов, обусловленный линейными размерами особей, будет влиять на определение популяционной принадлежности анчоуса.

В качестве примера рассмотрим значения  $l/d$  индекса для двух исследуемых групп рыб: б. Стрелецкая, м. Лукулл (табл. 1). Видно, что полученные эмпирические значения средних  $l/d_{\text{эмп}}$  фактически соответствуют расчетным величинам  $l/d_{\text{теор}}$ . Различия статистически выражены. Однако стандартная длина тела особей, отловленных в районе м. Лукул, на 17,3% ниже ( $p < 0,001$ ). У этой группы также меньшие значения  $l/d$  индекса ( $p < 0,001$ ).

Таким образом, в результате проведенного анализа показано, что известные величины  $l/d$  индекса для азовской, прибрежной и черноморской рас анчоуса попадают в область нормального распределения для рассматриваемой в работе группировки рыб. Значения  $l/d$

Таблица 1. Зависимость параметра отолиота от стандартной длины рыбы

Группа рыб	Количество отолиотов	$SL$ , мм	$l/d_{\text{эмп}}$	$l/d_{\text{теор}}$
б. Стрелецкая	121	$105,0 \pm 0,7$	$2,19 \pm 0,01$	$2,18 \pm 0,01$
м. Лукул	223	$86,8 \pm 0,6$	$2,14 \pm 0,01$	$2,14 \pm 0,01$

индекса не являются постоянной величиной и изменяются в зависимости от линейных размеров тела особей хамсы (стандартная длина —  $SL$ ). Это связано с разнонаправленностью изменений значений  $l$  и  $d$  отолита. Данный показатель может быть использован для сравнения азовской и черноморской рас только при анализе особей одноразмерных групп. Требуется его дальнейшее изучение с целью получения уравнений зависимости  $l$ ,  $d$  и  $l/d$  от  $SL$  для азовской популяции *E. encrasicolus*.

1. Рыбы Черного моря. Определитель по фауне СССР. Вып. 86 / Под ред. А. Н. Световидова. – Москва: Наука, 1964. – 550 с.
2. Chashchin A. K. The Black Sea populations of anchovy // Scientia Marina. – 1996. – No 60 (supl. 2). – P. 219–225.
3. Сказкина Е. П. Различие азовской и черноморской хамсы (*Engraulis encrasicolus maoticus* Puzanov, *Engraulis encrasicolus ponticus* Aleks.) по отолитам // Вопр. ихтиологии. – 1965. – 5, № 4. – С. 600–605.
4. Зуев Г. В., Мурзин Ю. Л. Применение графического метода вероятностной бумаги для изучения внутривидовой неоднородности азово-черноморской хамсы // Современные проблемы теоретической и практической ихтиологии: Материалы II Междунар. ихтиол. науч.-практ. конф., Севастополь, 16–19 сент. 2009 г. – Севастополь: ИнБЮМ НАН Украины, 2009. – С. 57–59.
5. Зуев Г. В., Гуцал К. Д., Мельникова Е. Б., Бондарев В. А. К вопросу о внутривидовой неоднородности зимующей у побережья Крыма хамсы // Современные проблемы экологии Азово-черноморского региона – 2007: Материалы III Междунар. конф., Керчь, 10–11 окт. 2007 г. – Керчь: ЮгНИРО КРАЭМ, 2007. – С. 15–23.
6. Калнин В. В., Калнина О. В. Интрогрессивная гибридизация рас и популяционная структура анчоуса Черного моря // Генетика. – 1985. – 21, № 8. – С. 1352–1360.
7. Гетьман Т. П. Морфология отолитов некоторых видов рыб Азово-черноморского бассейна // Мор. экол. журн. – 2005. – Отд. вып. 1. – С. 13–22.
8. Чугунова Н. И. Руководство по изучению возраста и роста рыб: Метод. пособие по биологии. – Москва: Изд-во АН СССР, 1959. – 125 с.
9. Мина М. В. О методике определения возраста рыб при проведении популяционных исследований // Типовые методики исследования продуктивности видов рыб в пределах их ареалов: Ч. II. – Вильнюс: Мокслас, 1976. – С. 31–37.

Институт биологии южных морей  
им. А. О. Ковалевского НАН Украины,  
Севастополь

Поступило в редакцию 12.06.2012

К. О. Водясова

### Значення індексу отолітів у різнорозмірних груп анчоуса *Engraulis encrasicolus* біля берегів Криму

Досліджено залежність індексу сагітальних отолітів ( $l/d$ ) від стандартної довжини тіла ( $SL$ ) у *Engraulis encrasicolus* в Азово-Чорноморському регіоні. Показано, що  $l/d$  індекс не є постійною величиною і змінюється залежно від лінійних розмірів тіла особин хамси. Це пов'язано з різноспрямованістю змін значень довжини ( $l$ ) і ширини ( $d$ ) отоліта. Відзначено, що відомі значення  $l/d$  індексу для ряду внутрішньовидових угруповань хамси (азовської, прибережної та ін.) потрапляють в область нормального розподілу для чорноморської популяції. Це означає, що даний показник не може бути використаний як єдиний критерій для вивчення популяційної структури азово-чорноморського анчоуса.

E. A. Vodiasova

**Values of index of otoliths from different size groups of anchovy  
*Engraulis encrasicolus* off the coast of the Crimea**

*The dependence of the index sagittal otoliths ( $l/d$ ) from the standard body length is analyzed for *Engraulis encrasicolus* in the Azov-Black Sea region. It is shown that the  $l/d$  index is not constant and varies with the linear size of the body of anchovy. This is due to different growths of length ( $l$ ) and width ( $d$ ) of the otolith. It is noted that the known values of  $l/d$  index for intraspecific groups of anchovy (Azov, coastal, etc.) fall within the normal distribution for the Black population. This means that this rate cannot be used as the sole criterion for the study of a population structure of the Azov-Black Sea anchovy.*

С. В. Межжерин, Л. Н. Янович, Е. И. Жалай, М. М. Пампура,  
Л. А. Васильева

## Репродуктивная изоляция двух викарных форм перловицы овальной *Unio crassus* Philipsson, 1788 (*Bivalvia*, *Unionidae*) с низким уровнем генетической дифференциации

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины И. А. Акимовым)

Проведенный аллозимный популяционный анализ и секвенирование двух митохондриальных генов перловицы овальной *Unio crassus* s. lato доказали реальность двух репродуктивно изолированных в зоне парапатрии равнинной и горной групп популяций этого моллюска, которые с учетом четких морфологических и генетических различий следует рассматривать как разные виды *U. crassus* s. str. и *U. stevenianus* соответственно. Поскольку уровень генетической дивергенции этих двух видов очень незначительный, а репродуктивная изоляция между ними надежная, то полученные результаты подтверждают, что для запуска видообразования достаточно незначительных генных различий.

Систематика европейских двустворчатых моллюсков семейства *Unionidae* во многом неоднозначна. И причина этого состояния заключается уже не столько в затянувшемся противостоянии двух научных школ: российской, согласно взглядам апологетов которой род *Unio* представлен в Европе не менее чем 10 видами, и европейской, сторонники которой считают, что в Европе обитают только три широкоареальных вида, сколько в необходимости дальнейшего уточнения статуса ряда географических форм этих трех широко распространенных полиморфных видов. Очевидно, что именно по пути придания статуса надвидов с последующим вычленением в их пределах ряда викарных видов (алловидов) и следует ожидать прогресса в систематике этой группы моллюсков. Эту точку зрения подтверждает ряд геногеографических исследований [1–4].

Одним из предполагаемых надвидовых комплексов является перловица овальная *Unio crassus*. Оказалось [5], что между номинативной равнинной и предгорной ее формой из рек Карпат и Крыма, последняя уже выделялась в качестве вида *U. stevenianus* Krynicki, 1837 [6], не только существуют устойчивые морфологические различия (рис. 1), но и в зоне парапатрии, которая располагается в Закарпатье (рис. 2), имеет место резкая переходная зона в частотах аллелей локуса *Mdh-1*. Этот факт дает основания считать, что в случае с равнинной и предгорной формами имеет место эволюционная дивергенция на систематически значимом уровне. Для подтверждения данного предположения проведено генетическое исследование, акцентированное, с одной стороны, на картирование с помощью энзимных локусов зоны парапатрии, проходящей по предгорьям Закарпатья, а с другой — на оценку степени генетической дивергенции этих форм на фоне их дифференциации в пределах европейских *Unio* путем секвенирования последовательностей двух митохондриальных генов.

---

© С. В. Межжерин, Л. Н. Янович, Е. И. Жалай, М. М. Пампура, Л. А. Васильева, 2013

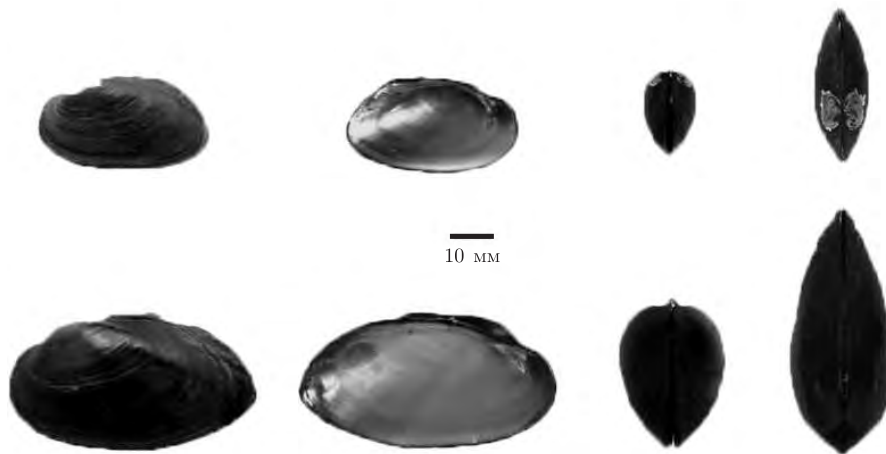


Рис. 1. Общий вид моллюсков: сверху — мелкая форма *U. stevenianus* (предгорья Карпат, р. Боржава, с. Вильховка); снизу — крупная форма *U. crassus* (р. Случь, бассейн р. Припять, г. Барановка, Житомирская обл.)

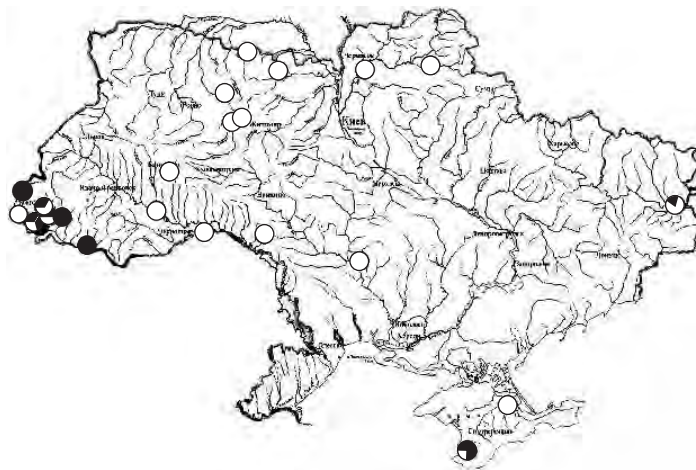


Рис. 2. Изменчивость генных частот локуса *Mdh-1* в популяциях *Unio crassus* s. lato на территории Украины. Аллели: *Mdh-1*<sup>100</sup> — заполнение черным цветом, *Mdh-1*<sup>110</sup> — белым

Материалом для исследования послужили серии моллюсков *Unio crassus* s. lato, собранные в разных регионах Украины. Особое внимание при этом было уделено выборкам из Закарпатья и Крыма.

Аллозимный анализ осуществлен с помощью электрофореза в полиакриламидном геле.

Выделение геномной ДНК производилось по стандартному протоколу с использованием набора ДНК-ЭКСТРАН-2 (“Синтол” Кат № EX-511). Для сравнительного анализа использовались частичные сиквенсы двух митохондриальных генов — субъединицы I цитохром оксидазы (COI) длиной 572 п. о. и гена 16S рРНК длиной 471 п. о.

Соответствующие последовательности были амплифицированы с праймерами

LCO1490 5'-GGTCAACAAATCATAAAGATATGG-3',

COI-H 5'-TCAGGGTGACCAAAAATCA-3' для COI [7];

16sar 5'-CGACTGTTTAAACAAAAACAT-3',

16sbr 5'-CCGTTCTGAACTCAGTCATGT-3' для 16S [8].

Реакция амплификации фрагмента COI проводилась по следующей циклограмме: 95 °С 5 мин, затем 35 циклов — 95 °С 30 с, 50 °С 60 с, 72 °С 60 с. Для амплификации гена 16s использовалась такая же программа, за исключением пониженной до 40 °С температуры отжига праймеров. Реакционная смесь содержала 10 мкл 2,5-кратной реакционной смеси ("Синтол" Кат. № М-428), по 10 пкМ праймеров и 50 нг геномной ДНК в общем реакционном объеме 25 мкл. После ферментативной очистки смесью экзонуклеазы I (Fermentas Кат. № EN0581) и щелочной фосфатазы (СибЭнзим Кат. № E328) фрагменты секвенировались в двух направлениях на генетическом анализаторе ABI 3130xl (Applied Biosystems). Полученные последовательности после вычитки и выравнивания внесены в GenBank.

Полученные данные по распределению генотипов локуса *Mdh-1* в исследованных выборках в предгорном Закарпатье приведены в табл. 1. Очевидно, что частота аллеля *Mdh-1*<sup>110</sup> в выборках резко убывает с высотой (рис. 3). Причем в выборке из Латорицы, взятой с наименьшей высоты (98 м над у. м.), имеет место его фиксация, тогда как в выборке из Апшицы, самого возвышенного места (237 м над у. м.), этот аллель замещается альтернативным *Mdh-1*<sup>100</sup>. В промежуточном высотном диапазоне встречаются выборки с разным сочетанием аллелей локуса *Mdh-1*.

Таким образом, наличие с высокой частотой гена *Mdh-1*<sup>100</sup> или его фиксация отличает предгорные популяции этого вида от равнинных. При этом обращает на себя внимание явный дефицит гетерозигот в случаях, когда встречаются особи двух альтернативных генотипов (см. табл. 1). Эта же тенденция еще более очевидна по региону. Выраженный дефицит гетерозигот в данном случае связан со смешением в зоне парapatрии двух разных генетических объектов — предгорной и равнинной форм перловицы овальной, между которыми либо происходит ограниченная гибридизация, либо, вероятнее всего, имеет место репродуктивная изоляция. Последнее следует из того, что гетерозиготы *Mdh-1*<sup>100/110</sup> также часто появляются в популяциях, в которых представлены только особи предгорного типа, как и в смешанных популяциях (см. табл. 1), а потому их наличие следует объяснять полиморфизмом этого локуса у предгорной формы.

Подобная дифференциация по локусу *Mdh-1* отмечена и в Крыму — между мелкой предгорной формой "*U. stevenianus*" и крупной равнинной "*U. stepanovi*". В этом случае по-

Таблица 1. Частоты аллелей и эмпирическое распределение генотипов, а также результаты ( $\chi^2$ ) его соотношения с теоретическим в выборках перловицы овальной в предгорном Закарпатье

Бассейн реки	Высота над у. м.	Широта	Долгота	Частота <i>Mdh-1</i> <sup>100</sup>	Генотип			$\chi^2$
					100/100	100/110	110/110	
Боржава	142	48°15'49"	23°4'32"	0,92	20	2	0	0,56
	124	48°07'00"	22°43'00"	0,66	8	2	3	4,98
Апшица	237	48°0'24"	23°45'44"	1	3	0	0	0
Уж	115	48°37'7"	22°17'55"	1	9	0	0	0
Латорица	98	48°25'50"	22°9'50"	0	0	0	28	0
	124	48°25'60"	22°43'00"	0,96	22	2	0	0,01
	117	48°27'00"	22°37'60"	0,48	11	0	12	22,99**
	133	48°28'60"	22°43'00"	0,33	2	0	4	6,06*
В целом				0,61	75	6	47	104,1**

\*  $p < 0,01$ . \*\*  $p < 0,0001$ .

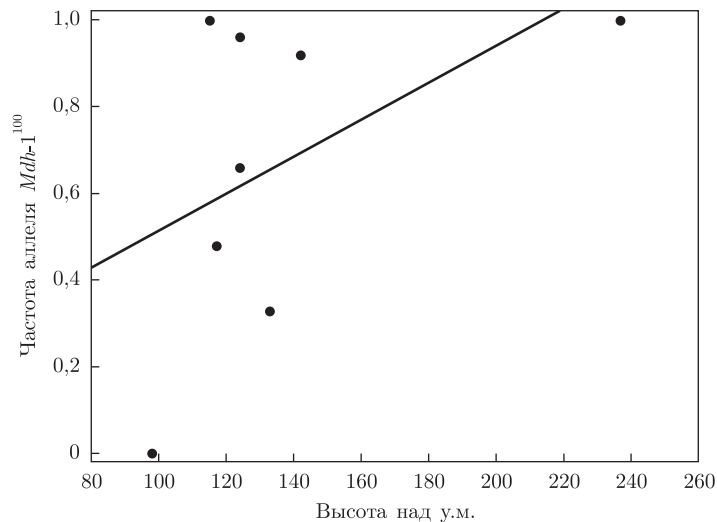


Рис. 3. Изменение частоты аллеля  $Mdh-1^{100}$  в популяциях *Unio crassus s. lato* Закарпатья в зависимости от высоты над уровнем моря

пуляции первой также имеют в основном гомозиготы  $Mdh-1^{100/100}$  при редких гетерозиготах  $Mdh-1^{100/110}$ , тогда как вторая (в данном исследовании из-за крайней немногочисленности единичный экземпляр) имела свойственную популяциям равнинной Украины фиксацию аллеля  $Mdh-1^{110}$ .

Проведившийся ранее мультилокусный анализ на уровне аллозимов [5] показал незначительный уровень дифференциации предгорной и равнинной форм *U. crassus s. lato*. Средняя генетическая дистанция была только  $D_{Nei} = 0,08$ . Незначительная дивергенция отмечается и при анализе генетической дифференциации этих форм по полинуклеотидным последовательностям митохондриальных локусов. Хотя ее значение и превышает средний уровень генетических дистанций особей разных географических популяций видов перловиц, но все же, как видно (рис. 4), генетическая дифференциация не выходит за пределы максимальных ее значений между особями разных популяций одного вида. При этом особи крымской и карпатской популяций предгорной мелкой формы *U. stevenianus* кластеризуются вместе, а особь крупной равнинной *U. stepanovi* из Крыма объединяется с равнинными популяциями номинативной *U. crassus*. Это в целом подтверждает правильность вывода, что равнинные крупные формы должны рассматриваться как *U. crassus*, а предгорные — как отдельный вид *U. stevenianus*.

Таким образом, исследование, проведенное с использованием как аллозимного популяционного анализа, так и изменчивости нуклеотидных последовательностей ДНК гомологичных генов, показывает, что крымская и карпатские предгорные формы перловицы овальной, несмотря на незначительный уровень генетической дифференциации, следует рассматривать в пределах *U. stevenianus*. Местом обитания этого вида являются быстрые речки на участках предгорий. Тогда как популяции плавнотекущих равнинных рек принадлежат к номинативному виду *U. crassus*. Представители двух видов достаточно хорошо отличаются своими размерами (см. рис. 1), имеют незначительную эволюционно-генетическую дискретность и репродуктивно изолированы друг от друга. Именно поэтому они вполне могут трактоваться как две независимые эволюционирующие субстанции, хотя время их дивергенции по историческим меркам незначительно и, вероят-

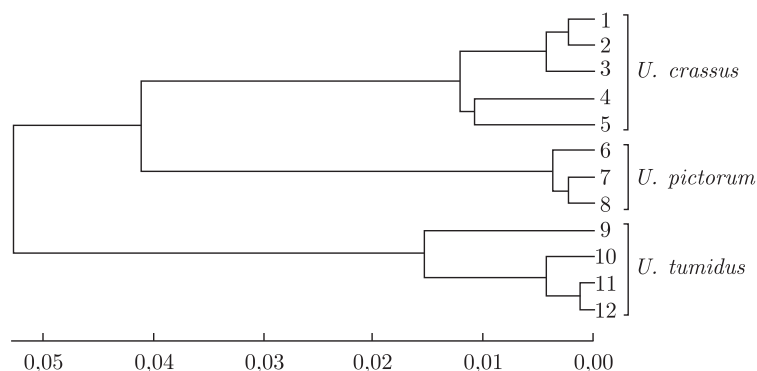


Рис. 4. UPGMA фенограмма генетических дистанций [9, 10], построенная по гомологичным последовательностям двух гомологичных локусов (COI и 16S) между отдельными особями трех видов рода *Unio*.

1 — *U. stepanovi* (р. Карасевка, с. Желябовка); 2 — *U. crassus* (р. Случь, пгт Барановка); 3 — *U. crassus* (р. Северский Донец, г. Станично-Луганское); 4 — *U. stevenianus* (р. Черная, с. Хмельницкое); 5 — *U. stevenianus* (р. Боржава, с. Ольховка); 6 — *U. pictorum* (р. Северский Донец, г. Станично-Луганское); 7 — *U. pictorum* (р. Дунай, с. Вилково); 8 — *U. pictorum* (р. Тетерев, г. Житомир); 9 — *U. tumidus* (р. Случь, пгт Барановка); 10 — *U. tumidus* (р. Тетерев, г. Житомир); 11 — *U. tumidus* (р. Дунай, г. Вилково); 12 — *U. tumidus* (р. Карасевка, с. Желябовка)

но, связано с изоляцией в период одного из позднеплейстоценовых геологических событий.

В заключение необходимо подчеркнуть, что исследование имеет важное теоретическое значение, поскольку обосновывает, что в ряде случаев репродуктивная изоляция возникает при весьма незначительном уровне генетической дифференциации, а это еще раз подтверждает возможность того, что видообразование может протекать достаточно быстро и скачкообразно.

1. Nagel K.-O., Badino G., Celebrano G. Systematics of European naiads (Bivalvia: Margaritidae and Unionidae): a review and some new aspects // Malacol. Rev. – 1998. – Supl. 7 (Bivalvia I). – P. 83–104.
2. Nagel K.-O., Badino G. Population genetics and systematics of European Unionoidea // Ecol. Stud. – 2001. – **145**. – P. 51–79.
3. Nagel K.-O., Badino G., Alessandria B. Population genetics of European Anodontinae (Bivalvia: Unionidae) // J. Moll. Stud. – 1996. – **62**. – P. 343–357.
4. Межжерин С. В., Васильева Л. А., Жалай Е. И., Янович Л. Н. Геноеографическая структура европейского ареала перловицы обыкновенной *Unio pictorum* (Linnaeus, 1758) (Bivalvia, Unionidae) по данным аллозимного анализа // Вісн. Укр. тов-ва генетиків і селекціонерів. – 2010. – **8**, № 2. – С. 243–249.
5. Межжерин С. В., Васильева Л. А., Жалай Е. И., Янович Л. Н. Аллозимная и конхиологическая изменчивость перловиц рода *Unio* (Bivalvia: Unionidae) в Украине // Вестн. зоологии. – 2011. – **45**, № 4. – С. 307–319.
6. Жадин В. И. Фауна СССР. Моллюски. Сем. Unionidae. – Москва; Ленинград, 1938. – Т. 4, вып. 1. – 169 с.
7. Machordom A., Araujo R., Erpenbeck D., Ramos M. A. Phylogeography and conservation genetics of endangered European Margaritiferidae (Bivalvia: Unionidae) // Biol. J. Linn. Soc. – 2003. – **78**. – P. 235–252.
8. Lydeard C., Mulvey M., Davis G. M. Molecular systematics and evolution of reproductive traits of North American freshwater unionacean mussels (Mollusca: Bivalvia) as inferred from 16S rRNA DNA sequences // Proc. Roy. Soc. London. – 1996. – **351**. – P. 1593–1603.
9. Tamura K., Nei M., Kumar S. Prospects for inferring very large phylogenies by using the neighbor-joining method // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2004. – **101**. – P. 11030–11035.



10. Tamura K., Peterson D., Peterson N. et al. MEGA5: Molecular Evolutionary Genetics Analysis using Maximum Likelihood, Evolutionary Distance, and Maximum Parsimony Methods // Mol. Biol. and Evol. – 2011. – 28. – P. 2731–2739.

Институт зоологии им. И. И. Шмальгаузена  
НАН Украины, Киев  
Житомирский государственный университет  
им. Ивана Франко

Поступило в редакцию 13.06.2012

**С. В. Межжерін, Л. М. Янович, О. І. Жалай, М. М. Пампура,  
Л. А. Васільєва**

**Репродуктивна ізоляція двох вікарних форм перлівниці овальної  
*Unio crassus* Philipsson, 1788 (Bivalvia, Unionidae) з низьким рівнем  
генетичної диференціації**

*Проведений алозимний популяційний аналіз та секвенування двох мітохондріальних генів перлівниці овальної *Unio crassus* s. lato довели реальність двох репродуктивно ізольованих у зоні парапатрії рівнинної та гірської груп популяцій даного моллюска, які з урахуванням чітких морфологічних і генетичних відмінностей слід розглядати як різні види *U. crassus* s. str. та *U. stevenianus* відповідно. Оскільки рівень генетичної дивергенції цих двох видів дуже незначний, а репродуктивна ізоляція між ними надійна, то отримані результати підтверджують, що для запуску видоутворення достатньо незначних генних відмінностей.*

**S. V. Mezhzherin, L. M. Yanovych, Y. I. Zhalay, M. M. Pampura,  
L. A. Vasilieva**

**Reproductive isolation of two *Unio crassus* Philipsson, 1788 (Bivalvia,  
Unionidae) vicarious forms with low genetic differentiation level**

*The allozymic population analysis and the sequencing of *Unio crassus* s. lato two mitochondrial genes have shown two lowland and highland groups reproductively isolated within parapatria of this mollusk, which can be viewed due to distinct morphological and genetic differences as different species: *Unio crassus* str. and *U. stevenianus*. As the genetic divergence level of these mollusks is relatively low and the reproductive isolation is reliable, the obtained results prove that the gene differences are sufficient to start the species formation.*

Н. С. Петренко, академік НАН України О. А. Кришталь

## Вплив мутацій серину 275 з “лівого плавника” P2X3 рецептора на показники активації каналу та десенситизацію

*P2X3 рецептори експресуються в сенсорних нейронах і відповідають за генерацію болювих сигналів після активації їх АТФ. Вони є перспективними мішенями для анальгетичних ліків, проте до сьогодні достеменно не відома точна структура для сайту зв'язування АТФ. Цей фактор сповільнює розробку нових специфічних ліків. За допомогою гомологічної моделі P2X3 рецептора було ідентифіковано амінокислоту серин 275 з ділянки так званого “лівого плавника”, яка розташована біля імовірного сайту зв'язування АТФ і може служити потенціальним кандидатом, що фіксує агоніст у сайті зв'язування та впливає на кінетичні параметри каналу. Для перевірки даної гіпотези було сконструйовано декілька мутантних рецепторів, де серин 275 було замінено на амінокислоти з різними гідропатичними властивостями, а саме S275A, S275V та S275C. За допомогою методики петч клемпу протестовано різні мутанти і виконано порівняння їх функціональних властивостей з гідропатичним індексом для серину, аланіну, валіну, цистеїну. Показано, що серин 275 впливає на процеси десенситизації рецептора, ресенситизацію, ефективність зв'язування агоністів та амплітуду струмів, що вони генерують. Висловлено припущення, що в дикому типі рецептора серин 275 формує “кришку” для сайту зв'язування шляхом формування водневих зв'язків з агоністом. Таким чином агоніст утримується в сайті зв'язування, запобігаючи його швидкій дисоціації. Зроблено висновок, що серин 275, вірогідно, напряму контактує з агоністом, стимулюючи активацію рецептора та десенситизацію.*

Однією з найбільш інтригуючих функцій зовнішньоклітинної АТФ є її роль у процесі ініціації та передачі болювого сигналу шляхом активації пуринергічних рецепторів P2X3 [1]. Периферичні АТФ-активовані P2X3 рецептори відіграють вирішальну роль при ушкодженні тканин та їх запаленні. АТФ-генеровані P2X3 рецептори експресуються в ноцицептивних нейронах і є перспективними мішенями для анальгетичних ліків [2].

Явище довготривалої десенситизації є характерною особливістю P2X3 рецепторів, залучених до процесів передачі болювих сигналів [3, 4]. Десенситизація — це інактивація рецептора при довготривалій присутності агоніста, і виникає вона після активації каналу внаслідок прикріплення агоніста до сайту зв'язування. Розвиток десенситизації залежить від рівня дисоціації агоніста із сайту зв'язування.

Нещодавно була опублікована кристалічна структура для P2X4 рецептора, у якій кожна з трьох субодиниць рецептора зображена у вигляді дельфіна, що виринає з океану (океан-плазматична мембрана) [5, 6]. Цікавою ділянкою в даній структурі є так званий “лівий плавник” — петля, яка направлена в імовірний сайт зв'язування АТФ та бере участь у взаємодіях субодиниць-субодиниць і, відповідно, може відігравати важливу роль у конформаційних змінах під час зв'язування агоніста. Проте механізм та структура сайту зв'язування для АТФ ще досі точно не встановлені. Оскільки багато з пуринових рецепторів задіяні у процесах болю опосередковано з їх активацією АТФ, то розуміння вищенаведених явищ

дало б можливість розробити анальгетичні препарати, які б усували або зменшували участь пуринергічних рецепторів у механізмах ініціації та передачі болю.

На основі гомологічної моделі P2X<sub>3</sub> рецептора була висунута гіпотеза про важливість ролі серину 275 у процесах взаємодії з агоністом, активації та десенситизації. Тому нами, за допомогою методу петч клемпу та мутагенезу було експериментально досліджено роль амінокислоти серину 275 з “лівого плавника” на параметри функціонування P2X<sub>3</sub> рецептора.

**Методи.** *Плазмідна та трансфекція.* Для трансфекції використовували плазмідні, що містили рецептор P2X<sub>3</sub> у комбінації з зеленим флуоресцентним білком (enhanced green fluorescent protein (GFP)). Ген P2X<sub>3</sub> рецептора щура було субклоновано у pIRES2-EGFP (“Clontech”, США). Рецептори з однократною мутацією були сконструйовані за допомогою полімеразно-ланцюгової реакції з використанням специфічних олігонуклеотидних праймерів, що перекриваються (синтезовано “VBC-Genomics”, Австрія), та сайт-направленого мутагенезного комплексу “QuikChange II” (“Stratagene”, США) і P2X<sub>3</sub>/pIRES2-EGFP як матриці. Правильність послідовності перевіряли. Для візуалізації трансфєкованих клітин у флуоресцентному мікроскопі застосовували зелений флуоресцентний білок (GFP). В експериментах використовували дикий тип рецептора P2X<sub>3</sub> (далі WT) та рецептори, мутовані в позиції серин 275 на аланін (S275A), цистеїн (S275C) або валін (S275V). Такі мутації були вибрані з огляду на гідрофобні властивості амінокислот (гідропатичний індекс або індекс гідрофобності) та структуру їх бічного ланцюга. Індекс гідрофобності амінокислоти — це число, що характеризує гідрофобні чи гідрофільні властивості її бічного ланцюга. Чим більше число гідрофобного індексу, тим більш гідрофобною є амінокислота. Найбільш гідрофобною є амінокислота ізолейцин (4,5) та валін (4,2). Найбільш гідрофільною є аргінін (-4,5) та лізин (-3,9).

*Електрофізіологія.* Для дослідження властивостей рекомбінантних рецепторів P2X<sub>3</sub> використовували лінію клітин HEK293. HEK293 були трансфєковані 2000 нг плазмідної ДНК за допомогою FuGENE 6 (“Roche Diagnostics”, США). Досліди проводили за методикою петч клемпу в конфігурації “ціла клітина” із застосуванням підсилювача НЕКА РС-10 (“НЕКА Elektronik”). Клітини постійно омивали (3 мл/хв) фізіологічним розчином, що містив, мМ: NaCl 152, KCl 2,5, глюкозу 10, CaCl<sub>2</sub> 2, MgCl<sub>2</sub> 1, HEPES 10 (рН доведено до 7,4 за допомогою NaOH). Скляні мікропіпетки виготовляли з легкоплавких капілярів діаметром 1,5 мм. Діаметр отвору в кінчику піпетки становив 2–3 мкм. Опір отриманих піпеток становив 3–5 МОм [7]. Піпетки заповнювали розчином такого складу, мМ: CsCl 130, EGTA 5, CaCl<sub>2</sub> 0,5, MgCl<sub>2</sub> 5, K<sub>2</sub>АТФ 5, NaГТФ 0,5 та HEPES 10 (рН доведено до 7,2 за допомогою CsOH). Осмолярність внутрішньопіпеткового розчину доводили до 290 мОсм.

Візуалізацію трансфєкованих клітин здійснювали за допомогою флуоресцентного інвертованого мікроскопа IX-71 Olympus з фільтрами та розташованої на ньому 175 В ксенонної лампи. Підтримуваний потенціал становив -70 мВ. Дані аналізували, використовуючи програму FitMaster (“НЕКА Elektronik”) та Origin 8.0 (“Microcal”, США).

*Аплікаційна система.* У дослідженнях використовували агоністи P2X<sub>3</sub> рецепторів  $\alpha$ ,  $\beta$ -меАТФ та АТФ (придбані у “Sigma-Aldrich”), які розчиняли у фізіологічному розчині до фінальної концентрації перед експериментом. Аплікацію агоністів (час зміни розчину 20–40 мс) здійснювали за допомогою швидкої перфузійної системи RSC-200 (“BioLogic Science Instruments”).

*Аналіз даних.* Дані наведено як середнє значення  $\pm$  стандартна похибка (*SE*) середнього (*n* — число клітин). Статистичну достовірність оцінено за допомогою *t*-тесту Стьюдента для

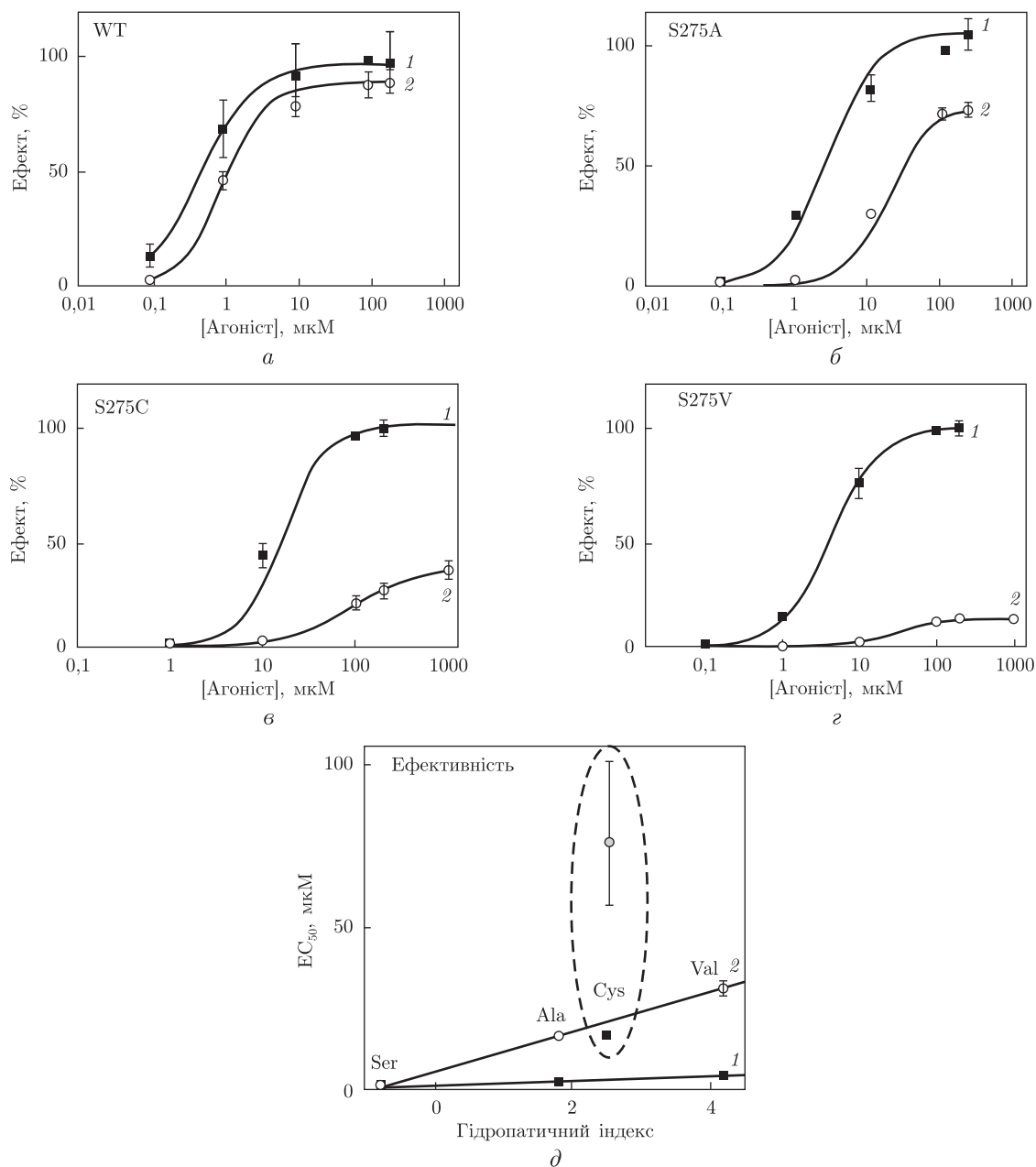


Рис. 1. Порівняння впливу різних неполярних амінокислот у позиції 275 на параметр  $EC_{50}$  в рецепторі P2X3. На графіку наведені зміни в значеннях  $EC_{50}$  для АТФ (1) та  $\alpha, \beta$ -меАТФ (2) як функція гідропатичного індексу. Лінійне апроксимування застосовувалося для S275 (Ser), S275A (Ala) та S275V (Val). Зауважимо, що  $EC_{50}$  для S275C (Cys) не використовувався в апроксимуванні (окреслені штриховою лінією). Дані отримані з 4–10 клітин

параметричних даних чи тесту Манна–Уїтні для непараметричних даних з використанням GraphPad Prism 4.03 (“GraphPadSoftware Inc.”, США) або Origin 8.0 (“Microcal”). Рівень значущості  $P < 0,05$  був обраний за індикатор достовірної різниці.

**Результати.** Сумарні графіки, що описують результати різних замін серину 275 у P2X рецепторі, наведені на рис. 1–4. Спочатку проводилися експерименти, в результаті яких бу-

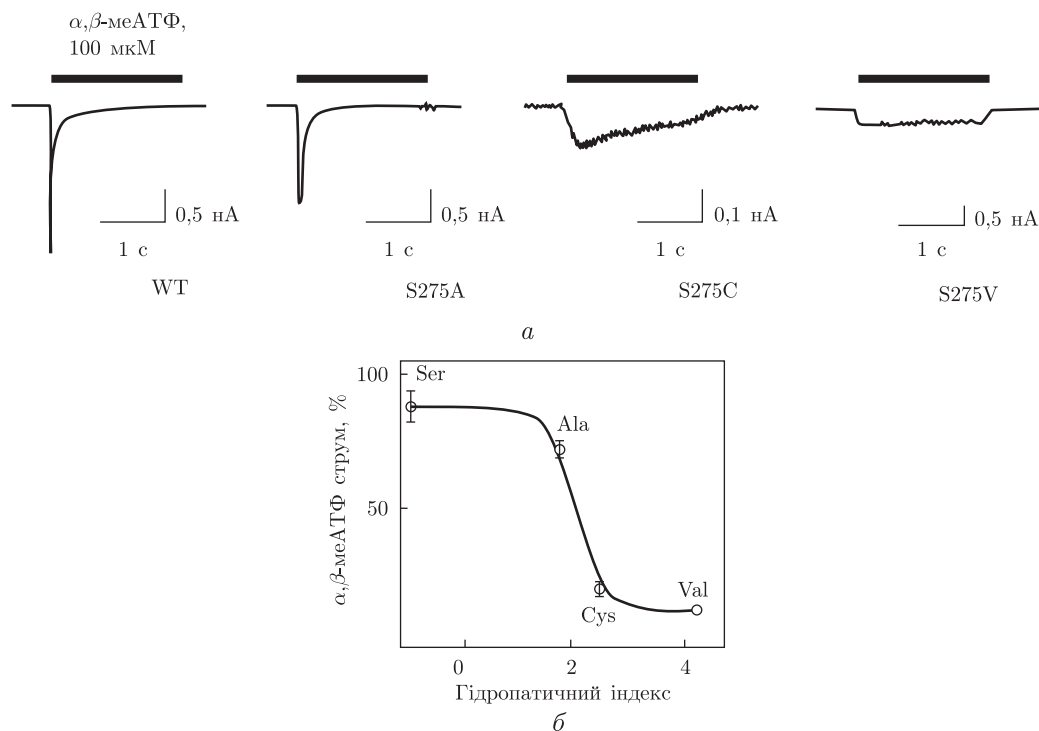


Рис. 2. Порівняння струмів різних мутантів, викликаних прикладанням  $\alpha, \beta$ -меАТФ у концентрації 100 мкМ. *a* — приклади  $\alpha, \beta$ -меАТФ струмів у WT (Ser), S275A (Ala), S275C (Cys) та S275 V (Val); *б* — сигмоїда, що сполучає точки максимального струму, індукованого 100 мкМ  $\alpha, \beta$ -меАТФ у S275, S275A, S275C та S275V формах. Результати нормалізовані до відповідей, індукованих 100 мкМ АТФ. Дані отримані з 4–10 клітин

ли побудовані криві доза–ефект для  $\alpha, \beta$ -меАТФ та АТФ у дикому типі рецептора та трьох мутантах і обчислені значення  $EC_{50}$  (рис. 1, *a–г*). В ряді мутантних рецепторів з вмістом серин–аланін–валін параметр  $EC_{50}$  для  $\alpha, \beta$ -меАТФ лінійно зростає, пропорційно до значень гідропатичного індексу амінокислот. Збільшення значень  $EC_{50}$  говорить про підвищення порогу активації рецептора для того чи іншого агоніста (див. рис. 1, *д*). Мутація серину на цистеїн підвищила поріг активації більше, ніж аналогічна мутація з валіном (проте гідропатичний індекс цистеїну менший за такий для валіну (див. рис. 1, *в, г*). Подібні результати отримані і для АТФ (див. рис. 1).

Наступним кроком було порівняння струмів різних мутантів, викликаних прикладанням  $\alpha, \beta$ -меАТФ у концентрації 100 мкМ на 2 с (рис. 2). Амплітуда струмів для  $\alpha, \beta$ -меАТФ (як процентна частка від відповідей на прикладання 100 мкМ АТФ) зменшувалася в ряді серин–аланін–цистеїн–валін з різким зниженням амплітуди для найбільш гідрофобних амінокислот: цистеїну і валіну (див. рис. 2, *б*).

За рахунок зміщення параметра  $EC_{50}$  у правий бік кривої доза–ефект для  $\alpha, \beta$ -меАТФ та АТФ у концентрації 100 мкМ кінетичні параметри активації та деактивації струмів були також сповільнені. Стала часу десенситизації зростала монотонно (рис. 3). Так, у дикому типі рецептора, що представлений серином у позиції 275, струм швидше переходив у десенситизований стан порівняно з мутантом S275A. На противагу дикому типу рецептора, в мутантному S275A рівень десенситизації був значно зміненим: час спаду струму був сповільнений у 13 разів для  $\alpha, \beta$ -меАТФ ( $n = 10$ ), у 2 рази для АТФ ( $n = 8$ ) порівняно з WT.

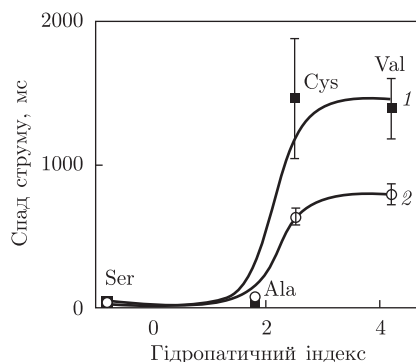


Рис. 3. Порівняння впливу різних неполярних амінокислот у позиції 275 на процес ініціації десенситизації в рецепторі P2X3. На графіку наведені зміни в значеннях константи часу спаду струму для АТФ (1) та  $\alpha, \beta$ -меАТФ (2) як функція гідропатичного індексу для S275, S275A, S275C та S275V. Дані отримані з 4–10 клітин

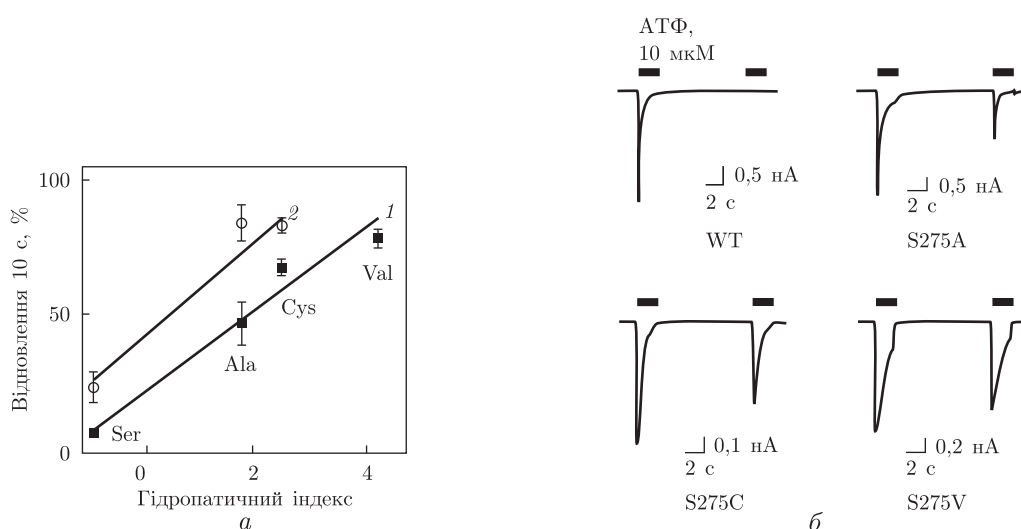


Рис. 4. Порівняння впливу різних неполярних амінокислот у позиції 275 на процес відновлення з десенситизації рецептора P2X3. *a* — на графіку наведені значення відновлення з десенситизації (дані 10 с парного протоколу, як частка від першого тестового струму) для АТФ (1) та  $\alpha, \beta$ -меАТФ (2) як функція гідропатичного індексу для S275, S275A, S275C та S275V, зауважимо лінійний характер функції апроксимування; *б* — приклади парних протоколів з 10 с інтервалом для АТФ. Дані отримані з 4–10 клітин

У мутантних рецепторах S275C та S275V процес ініціації десенситизації був ще більш сповільнений (див. рис. 3).

Для дослідження процесу відновлення рецептора з десенситизації також були використані парні протоколи. Після отримання першого тестового струму другий запис генерувався з інтервалом в 10 с для агоністів  $\alpha, \beta$ -меАТФ та АТФ в дикому та мутантних типах рецепторів. І час, потрібний для відновлення рецептора, зменшувався майже лінійно, корелюючи з гідропатичним індексом (рис. 4).

**Обговорення результатів.** Базуючись на даних досліджень гомологічної моделі P2X3 рецептора щура, була ідентифікована амінокислота серин 275, що розташована у “лівому плавнику” в межах ектодомену, як один з найважливіших учасників сайту зв’язування агоніста. Відповідно до наших припущень були проведені експерименти з тестування декількох

мутантів серину в позиції 275 і була підтверджена важлива роль цієї амінокислоти у формуванні десенситизації і чутливості до АТФ та  $\alpha, \beta$ -меАТФ.

P2X3 рецептори активуються різними агоністами, в тому числі  $\alpha, \beta$ -меАТФ [4, 8, 9], що активний лише у P2X1 та P2X3 рецепторах [10]. Зважаючи на це, ми протестували  $\alpha, \beta$ -меАТФ та АТФ, що були повними агоністами дикого типу рецептора P2X3. Проте в мутантному рецепторі S275A  $\alpha, \beta$ -меАТФ став лише частковим агоністом. Тести з  $\alpha, \beta$ -меАТФ, проведені на мутантних рецепторах S275C та S275V, показали ще більш значні зменшення в амплітуді струмів. Виходячи з цього, можна припустити, що бічний ланцюг серину 275 відіграє важливу роль у зв'язуванні агоніста, особливо  $\alpha, \beta$ -меАТФ. Це можна пояснити наявністю розташованих поряд позитивно заряджених залишків амінокислот, що були ідентифіковані в попередніх дослідженнях і які залучені до зв'язування агоніста [5, 11]. Важливо, що, на противагу серину 275, сусідній серин 269 не бере участі у зв'язуванні агоністів [12, 13]. Це узгоджується з його периферійним розташуванням на зовнішній частині білка в гомологічній моделі.

Поряд зі збільшеним значенням показника  $EC_{50}$  ми також виявили, що в мутантному рецепторі S275A час наростання струму до пікового значення, активований  $\alpha, \beta$ -меАТФ, був довшим, ніж у дикому типі рецептора. Це може бути пов'язано з більш слабким зв'язуванням агоніста чи швидкою дисоціацією. Тому можна припустити, що в рецепторах, в яких відсутній серин 275, треба більше часу для зв'язування агоніста в сайті та перенесення конформаційних змін у трансмембранну зону для відкриття каналу.

Відмінності у властивостях десенситизації були ще більш значними в дикому типі P2X3 порівняно з мутантними рецепторами. У мутантних різновидах здатність рецептора до десенситизації була зменшена під впливом усіх агоністів, тоді як у дикому типі вони швидко десенситизували рецептор. Така слабка активність агоністів у мутантних рецепторах може бути пов'язана повільним зв'язуванням чи швидкою дисоціацією.

Дослідити процес дисоціації агоніста з рецептора на завжди вдається за допомогою електрофізіологічного обладнання. Проте оскільки у P2X3 рецепторі дисоціація агоніста — це обмежуючий фактор повільного відновлення з десенситизації, то рівень дисоціації можна оцінити, використовуючи так звані парні протоколи для струму [4]. З використанням даних протоколів ми показали, що для мутантних рецепторів відновлення з десенситизації відбувалося набагато швидше. Це свідчить про те, що дисоціація агоніста здійснюється набагато швидше, коли “лівий плавник” модифікований і бічний ланцюг серину 275 відсутній. Ми припускаємо, що у WT агоніст зазвичай перебуває в пастці, ніби прикритий так званим “лівим плавником” на вході до сайту зв'язування. Таким чином, “лівий плавник” може служити “кришкою”, в якій бічний ланцюг S275 знаходиться в контакті з лігандною молекулою, перешкоджаючи її швидкій дисоціації. Коли ми замінили серин на аланін, ефективність “кришки” зменшилася внаслідок відсутності полярної групи в аланіні, що, вірогідно, бере участь у формуванні водневого зв'язку з агоністом. Можливо, що, застосовуючи більш гідрофобні та громіздкі амінокислоти, такі як цистеїн та валін, ми забезпечили додаткові стеричні взаємодії з певними агоністами ( $\alpha, \beta$ -меАТФ), і це пояснює статистично достовірне зниження амплітуди струму в мутантних рецепторах S275C та S275V. Наведені результати свідчать про можливість полярної взаємодії між бічним ланцюгом серину 275 та молекулою агоніста.

Таким чином, показано, що серин 275 відіграє важливу роль в процесах зв'язування/вивільнення агоністів із сайту зв'язування рецептора шляхом закриття входу до сайту, опосередкованого бічним ланцюгом серину 275. Висунуто гіпотезу про те, що серин 275 може безпосередньо взаємодіяти з АТФ та його аналогами, контролювати рівень асоціації

та дисоціації агоністів, що обумовлюють такі характеристики, як десенситизація та показники активації каналу тощо.

1. Burnstock G., Wood J. N. Purinergic receptors: their role in nociception and primary afferent neurotransmission // *Curr. Opin. Neurobiol.* – 1996. – **6**, No 4. – P. 526–532.
2. North R. A. The P2X3 subunit: a molecular target in pain therapeutics // *Curr. Opin. Investig. Drugs.* – 2003. – **4**, No 7. – P. 833–840.
3. North R. A. Molecular physiology of P2X receptors // *Physiol Rev.* – 2002. – **82**, No 4. – P. 1013–1067.
4. Sokolova E., Skorinkin A., Moiseev I. et al. Experimental and modeling studies of desensitization of P2X3 receptors // *Mol. Pharmacol.* – 2006. – **70**, No 1. – P. 373–382.
5. Kawate T., Michel J. C., Birdsong W. T. et al. Crystal structure of the ATP-gated P2X(4) ion channel in the closed state // *Nature.* – 2009. – **460**, No 7255. – P. 592–598.
6. Hattori M., Gouaux E. Molecular mechanism of ATP binding and ion channel activation in P2X receptors // *Nature.* – 2012. – **485**, No 7397. – P. 207–212.
7. Sakmann B., Neher E. Single-channel recording. – New York etc.: Springer Science+Business Media, LLC, 2009. – 700 p.
8. North R. A., Surprenant A. Pharmacology of cloned P2X receptors // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* – 2000. – **40**, No 563–80. – P. 563–580.
9. Sokolova E., Skorinkin A., Fabbretti E. et al. Agonist-dependence of recovery from desensitization of P2X(3) receptors provides a novel and sensitive approach for their rapid up or downregulation // *Brit. J. Pharmacol.* – 2004. – **141**, No 6. – P. 1048–1058.
10. Evans R. J. Structural interpretation of P2X receptor mutagenesis studies on drug action // *Ibid.* – 2010. – **161**, No 5. – P. 961–971.
11. Khakh B. S., North R. A. P2X receptors as cell-surface ATP sensors in health and disease // *Nature.* – 2006. – **442**, No 7102. – P. 527–532.
12. Stanchev D., Flehmig G., Gerevich Z. et al. Decrease of current responses at human recombinant P2X3 receptors after substitution by Asp of Ser/Thr residues in protein kinase C phosphorylation sites of their ecto-domains // *Neurosci. Lett.* – 2006. – **393**, No 1. – P. 78–83.
13. Petrenko N., Khafizov K., Tvrdonova V. et al. Role of the ectodomain serine 275 in shaping the binding pocket of the ATP-gated P2X3 receptor // *Biochemistry.* – 2011. – **50**, No 39. – P. 8427–8436.

Міжнародний центр молекулярної фізіології  
НАН України, Київ  
А. І. Віртанен Інститут молекулярних наук,  
Куопіо, Фінляндія

Надійшло до редакції 08.10.2012

**Н. С. Петренко, академик НАН України О. А. Кришталь**

### **Влияние мутаций серина 275 с “левого плавника” P2X3 рецептора на показатели активации канала и десенситизацию**

*P2X3 рецепторы экспрессируются в сенсорных нейронах и отвечают за генерацию болевых сигналов после активации их АТФ. Они являются перспективными мишенями для анальгетических лекарств, однако до сих пор точно не известна точная структура для сайта связывания АТФ. Этот фактор замедляет разработку новых специфических лекарств. С помощью гомологической модели P2X3 рецептора была идентифицирована аминокислота серин 275 с участка так называемого “левого плавника”, расположенная возле предполагаемого сайта связывания АТФ и которая может служить потенциальным кандидатом, фиксирующим агонист в сайте связывания и влияющим на кинетические параметры канала. Для проверки данной гипотезы было сконструировано несколько мутантных рецепторов, где серин 275 был заменен на аминокислоты с разными гидропатическими свойствами, а именно S275A, S275V и S275C. С помощью методики пэтч клэмп протестированы различные му-*



танты и проведено сравнение их функциональных свойств с гидропатическим индексом для серина, аланина, валина, цистеина. Показано, что серин 275 влияет на процессы десенситизации рецептора, ресенситизацию, эффективность связывания агонистов и амплитуду токов, которые они генерируют. Высказано предположение, что в диком типе рецептора серин 275 формирует “крышку” для сайта связывания путем формирования водородных связей с агонистом. Таким образом агонист удерживается в сайте связывания, что предотвращает его быструю диссоциацию. Сделан вывод, что серин 275, вероятно, напрямую контактирует с агонистом, стимулируя активацию рецептора и десенситизацию.

**N. S. Petrenko**, Academician of the NAS of Ukraine **O. O. Krishtal**

### **Effect of serine 275 mutations from the “left flipper” of P2X3 receptor on the receptor activation and desensitization**

*P2X3 receptors expressed in sensory neurons are responsible for generation of pain signals after activation by extracellular ATP. P2X3 receptor is a prospective target for analgesic drugs, however, the structure of ATP binding site is not known in such details which can help to design new specific ligands. Using the homology model of P2X3 receptor, we identified serine 275 from the region of so-called “left flipper”, which is located near the hypothetical ATP binding site as a potential candidate for the capture of the agonist in the binding pocket and affects channel kinetic characteristics. To explore this hypothesis, we generated several mutants where serine 275 was substituted with aminoacids with variable hydrophobic properties: S275A, S275V and S275C. Using patch clamp technique we tested these mutants and compared their functional properties with the hydropathy indices for serine, alanine, valine, cysteine. It is shown that serine 275 takes part in the processes of receptor desensitization and resensitization and influences the efficiency of agonist binding and the generated current amplitude. We suggest that serine 275 in the WT P2X3 receptor shapes a cap for the binding pocket, by forming H-bonds with the agonist and, in such way, capturing agonist in the binding site, preventing its fast dissociation. Taken together, our results suggest that serine 275 probably directly interacts with the agonist to promote receptor activation and desensitization.*



УДК 577.181.5:57.016.4

Л. Е. Козеко

## Влияние гелданамицина на синтез белков теплового шока Hsp70 и Hsp90 в проростках *Arabidopsis thaliana*

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Е. Л. Кордюм)

*Изучено влияние гелданамицина (ГДА) на синтез белков теплового шока Hsp70 и Hsp90 в Arabidopsis thaliana. ГДА является специфичным ингибитором АТФ-зависимых шаперонных функций Hsp90. Показано, что обработка антибиотиком проростков вызывает индукцию синтеза стрессовых белков Hsp70 и Hsp90 в отсутствие стресса. Обработка антибиотиком семян приводит к повышению конститутивного уровня этих белков в проростках, а также к усилению индукции их синтеза при тепловом стрессе. Таким образом, полученные данные подтверждают существование механизма авторегуляции синтеза белков теплового шока белками Hsp90.*

Неотъемлемым компонентом реакции клетки на действие различных неблагоприятных факторов является индукция синтеза белков теплового шока (heat shock protein (Hsp)). Выполняя шаперонные функции, эти белки в условиях стресса обеспечивают дезагрегацию денатурированных белков, их поддержание в ненативном состоянии, рефолдинг или деградацию [1]. Установлено, что инициация транскрипции генов *hsp* происходит при взаимодействии транскрипционных факторов — факторов теплового шока (ФТШ) — с регуляторными элементами в промотерной последовательности этих генов, получившими название элементов теплового шока [2–4]. На животных клетках показано, что возможным механизмом подавления активности ФТШ может быть его связывание в мономерной форме с белками семейства Hsp90 [5]. В последние годы появились доказательства того, что подобный механизм существует и в растительных клетках [6]. Эффективным подходом в этих исследованиях является использование ингибиторов функционирования Hsp90, которые с высокой аффинностью взаимодействуют с АТФ-связывающим сайтом N-терминального домена молекулы Hsp90, тем самым блокируя АТФазный цикл шаперона [7].

Целью настоящего исследования была проверка гипотезы об авторегуляции экспрессии белков теплового шока белками Hsp90 у растений с использованием ингибитора Hsp90 гелданамицина (ГДА) в разных концентрациях.

---

© Л. Е. Козеко, 2013

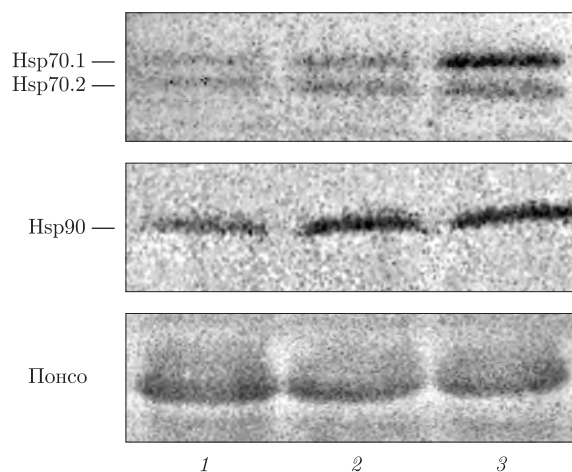


Рис. 1. Иммуноблоты Hsp70 и Hsp90 контрольных проростков (1) и проростков, подвергнутых тепловому стрессу — 45 °С 1 ч (2) и 37 °С 2 ч + 24 °С 2 ч + 45 °С 1 ч (3). Окрашивание мембраны Понсо служит контролем загрузки белка

**Материалы и методы исследования.** Работу проводили с *Arabidopsis thaliana* (L.) Неунн экотипа Columbia (Col). Стерилизованные с поверхности семена выдерживали при 4 °С в течение 48 ч, после чего в первом эксперименте высаживали на среду, содержащую 0,5 комплекса минеральных солей Мурасиге–Скуга, 1% сахарозы, 0,8% агара, и далее содержали при (24 ± 1) °С и 16-часовом фотопериоде. 12-суточные проростки инкубировали с раствором ГДА в течение 6 ч при 24 °С. Во всех экспериментах ГДА (“Sigma”, США) применяли в концентрациях 1, 10 и 100 мкмоль/л. Обработку им растительного материала проводили при комнатной температуре в темноте (для предотвращения инактивации нестойкого на свету антибиотика). В контроле растительный материал инкубировали в стерильной дистиллированной воде при тех же условиях.

В следующих экспериментах антибиотиком обрабатывали непосредственно семена. Для этого семена после выдерживания при 4 °С инкубировали с ГДА в течение 24 ч, после чего высаживали на среду и проращивали как описано выше. Анализировали 12-суточные проростки.

Для создания теплового стресса 12-суточные проростки подвергали тепловому стрессу в следующих режимах: 1) 45 °С, 1 ч; 2) 37 °С, 2 ч; 3) 37 °С, 2 ч + 24 °С, 2 ч + 45 °С, 1 ч.

Выделение белка, электрофоретическое разделение суммарных растворимых белков в полиакриламидном геле (ПААГ) в денатурирующих условиях и иммуноблоттинг проводили как описано ранее [8]. Для иммунодетекции использовали первичные мышинные антитела, специфичные к консервативным участкам цитозольных Hsp70 и Hsp90 (“Sigma”). В качестве вторичных антител использовали антимишинные IgG, конъюгированные с биотином, которые визуализировали с помощью экстравидин-пероксидазной системы (“Sigma”). В качестве внутреннего контроля загрузки белка использовали белковые треки на нитроцеллюлозной мембране, окрашенные Понсо С.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Анализ белков Hsp70 проростков *A. thaliana* выявил две иммунореактивные зоны, обозначенные нами как Hsp70.1 и Hsp70.2 соответственно (рис. 1). Зона Hsp70.1 соответствует цитоплазматическим изоформам AtHsp70-1 и AtHsp70-2 с молекулярной массой 71,4 кДа, зона Hsp70.2 — цитоплазматическим изоформам AtHsp70-3 и AtHsp70-4 (71,1 кДа) и AtHsp70-5 (70,9 кДа) [9]. На иммуно-

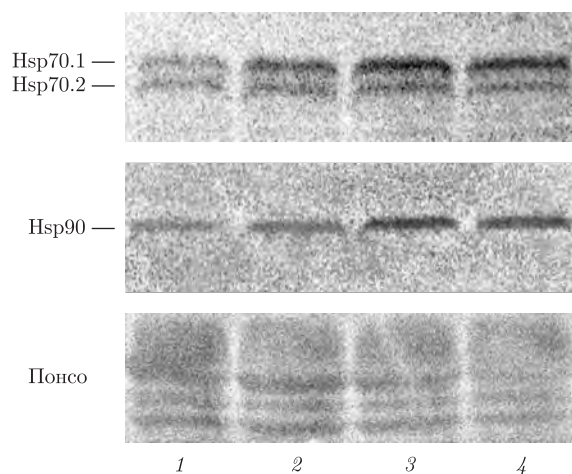


Рис. 2. Иммуноблоты Hsp70 и Hsp90 контрольных проростков (1) и проростков, инкубированных с ГДА в концентрациях 1 мкмоль/л (2), 10 мкмоль/л (3) и 100 мкмоль/л (4)

блотах Hsp90 выявлена одна зона белка, которая может содержать цитоплазматические изоформы AtHsp90-1, AtHsp90-2, AtHsp90-3 и AtHsp90-4 с близкой молекулярной массой [10].

Индукция генов *hsp* является универсальной реакцией клеток различных организмов на действие высокой температуры, однако степень индукции для разных генов различна [6, 9]. В подтверждение этому нами показана индукция синтеза белков Hsp70 и Hsp90 в ответ на действие высокой температуры (см. рис. 1). При этом максимальная индукция выявлена для Hsp70.1 у проростков, прошедших перед жестким тепловым воздействием (45 °С) предварительную акклимацию при 37 °С, что указывает на наличие индуцибельных изоформ, играющих существенную роль в стрессовой реакции и адаптации клетки. Количество Hsp70.2 изменялось незначительно. Показана также небольшая активация синтеза Hsp90, что характерно для белков этого семейства: они в достаточном количестве содержатся в клетке при нормальных условиях (house keeping function proteins) и только в некоторой степени активизируют свой синтез в стрессовых условиях [11].

6-часовая обработка проростков ГДА при 24 °С вызывала индукцию синтеза как Hsp70, так и Hsp90 (рис. 2). Степень индукции увеличивалась с повышением концентрации антибиотика. Изменения, как и при действии высокой температуры, были максимально выражены для Hsp70.1, в меньшей мере — для Hsp70.2, тогда как активация синтеза Hsp90 наблюдалась при более высоких концентрациях антибиотика. Таким образом, ГДА вызывал в клетках проростков индукцию синтеза Hsp в отсутствие стресса.

Известно, что экспрессия генов *hsp* быстро активируется при резких изменениях внешних факторов, достигая максимума в первые часы, и затем постепенно снижается до первоначального уровня [12]. Кроме того, показано, что ГДА быстро теряет свою активность на свету [13]. Для того чтобы выяснить, сохраняется ли эффект ГДА длительное время, с антибиотиком инкубировали семена, а для анализа использовали 12-дневные проростки. Обработка семян ГДА во всех исследованных концентрациях не снижала их жизнеспособности и не влияла на состав суммарных растворимых белков проростков. Вместе с тем были зарегистрированы количественные изменения изучаемых белков теплового шока (рис. 3). Уровень Hsp70 возрастал с повышением концентрации ГДА, в большей степени — у Hsp70.1. В то же время повышенное содержание Hsp90 регистрировалось только при максимальной

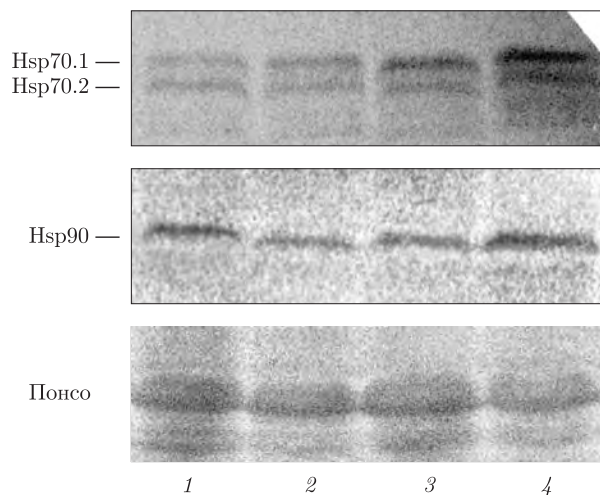


Рис. 3. Иммуноблоты Hsp70 и Hsp90 контрольных проростков (1) и проростков, выращенных из семян, инкубированных с ГДА в концентрациях 1 мкмоль/л (2), 10 мкмоль/л (3) и 100 мкмоль/л (4)

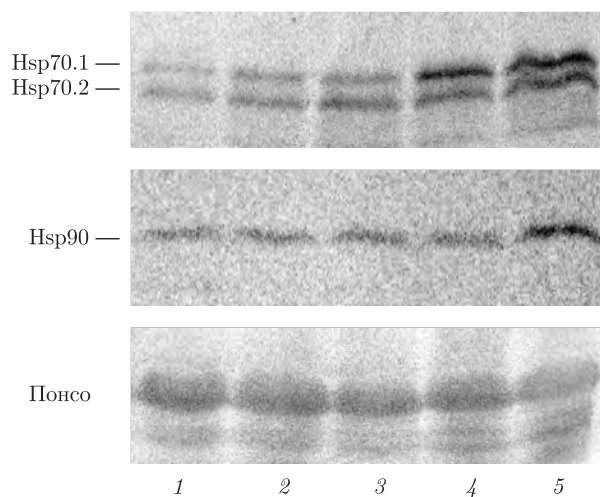


Рис. 4. Иммуноблоты Hsp70 и Hsp90 контрольных проростков (24 °С) (1) и проростков, подвергнутых тепловому стрессу (37 °С, 2 ч): без обработки ГДА (2); после обработки семян ГДА в концентрациях 1 мкмоль/л (3), 10 мкмоль/л (4) и 100 мкмоль/л (5)

концентрации антибиотика. Возможными причинами таких изменений могут быть либо длительное сохранение активности молекул ГДА в клетках, либо изменение конститутивного уровня этих белков, вызванное действием антибиотика в период прорастания семени и начала роста проростка (в том случае, если он быстро теряет свою активность в клетках под действием света).

Далее было показано, что проростки, выращенные из семян, обработанных антибиотиком, отличались от контрольных усилением индукции Hsp70 и Hsp90 в ответ на действие повышенной температуры (37 °С, 2 ч) (рис. 4). Показана значительная активация синтеза Hsp70 при концентрациях антибиотика 10 и 100 мкмоль/л, и Hsp90 — при максимальной концентрации.

Таким образом, установлено, что ингибирование функциональной активности Hsp90 путем связывания с ГДА приводит к дозозависимой индукции синтеза Hsp70 и Hsp90. При этом характер изменений у отдельных белков был сходным с таковым при повышении температуры. Полученные данные полностью согласуются с предполагаемым механизмом регуляции активности ФТП с помощью Hsp90 и, в целом, подтверждают существование механизма авторегуляции синтеза белков теплового шока по принципу обратной связи. Показано, что обработка семян ГДА приводит к существенному повышению конститутивного уровня белков Hsp70 и Hsp90 в проростках и готовности клеток к активации синтеза белков теплового шока при стрессе. С учетом того, что высокий уровень белков теплового шока в клетках является необходимым компонентом повышенной устойчивости растений к неблагоприятным изменениям среды, можно ожидать, что обработка антибиотиком будет способствовать повышению их стойкости.

1. Mathew A., Morimoto R. I. Role of the heat-shock response in the life and death of proteins // Ann. N. Y. Acad. Sci. – 1998. – **851**. – P. 99–111.
2. Pelham H. R. B. A regulatory upstream promoter element in the *Drosophila* hsp70 heat-shock gene // Cell. – 1982. – **30**. – P. 517–528.
3. Wu C. Activating protein factor binds *in vitro* to upstream control sequences in heat shock gene chromatin // Nature. – 1984. – **311**. – P. 81–84.
4. Morimoto R. I. Regulation of the heat shock transcriptional response: cross talk between a family of heat shock factors, molecular chaperones, and negative regulators // Genes Dev. – 1998. – **12**. – P. 3788–3796.
5. Ali A., Bharadwaj S., O'Carroll R., Ovsenek N. Hsp90 interacts with and regulates the activity of heat shock factor 1 in *Xenopus* oocytes // Mol. Cell. Biol. – 1998. – **18**. – P. 4949–4960.
6. Yamada K., Fukao Y., Hayashi M. et al. Cytosolic HSP90 regulates the heat shock response that is responsible for heat acclimation in *Arabidopsis thaliana* // J. Biol. Chem. – 2007. – **282**, No 52. – P. 37794–37804.
7. Prodromou C., Roe S. M., O'Brien R. et al. Identification and structural characterization of the ATP/ADP-binding site in the Hsp90 molecular chaperone // Cell. – 1997. – **90**. – P. 65–75.
8. Козеко Л. Е. Количественные изменения белков теплового шока Hsp70 и Hsp90 в реакции проростков гороха на кратковременное действие гипергравитации // Доп. НАН України. – 2009. – № 1. – С. 140–143.
9. Lin B.-L., Wang J.-Sh., Liu H.-Ch. et al. Genomic analysis of the Hsp70 superfamily in *Arabidopsis thaliana* // Cell Stress & Chaperones. – 2001. – **6**, No 3. – P. 201–208.
10. Krishna P., Gloor G. The Hsp90 family of proteins in *Arabidopsis thaliana* // Ibid. – 2001. – **6**, No. 3. – P. 238–246.
11. Picard D. Heat-shock protein 90, a chaperone for folding and regulation // Cell. Mol. Life Sci. – 2002. – **59**. – P. 1640–1648.
12. Клюева Н. Ю., Самохвалов И. М. Синтез белков теплового шока в листьях *Arabidopsis thaliana* // Физиол. растений. – 1990. – **37**, № 4. – С. 739–747.
13. Queitsch C., Sangster T. A., Lindquist S. Hsp90 as a capacitor of phenotypic variation // Nature. – 2002. – **417**. – P. 618–624.

Л. Є. Козеко

### **Вплив гелданаміцину на синтез білків теплового шоку Hsp70 і Hsp90 в проростках *Arabidopsis thaliana***

*Вивчено вплив гелданаміцину (ГДА) на синтез білків теплового шоку Hsp70 і Hsp90 в Arabidopsis thaliana. ГДА є специфічним інгібітором АТФ-залежних шаперонних функцій Hsp90. Показано, що обробка антибіотиком проростків викликає індукцію синтезу стресових білків Hsp70 і Hsp90 за відсутності стресу. Обробка антибіотиком насіння призводить до підвищення конститутивного рівня цих білків у проростках, а також до посилення індукції їх синтезу під впливом теплового стресу. Отже, отримані дані підтверджують існування механізму авторегуляції синтезу білків теплового шоку білками Hsp90.*

L. Ye. Kozeko

### **The influence of geldanamycin (GDA) on the synthesis of heat shock proteins 70 and 90 in *Arabidopsis thaliana* seedlings**

*The influence of geldanamycin (GDA) on the synthesis of heat shock proteins 70 and 90 (Hsp70 and Hsp90) in Arabidopsis thaliana is studied. GDA is a specific inhibitor of the ATP-dependent chaperone functions of Hsp90. It is shown that the treatment of seedlings with the antibiotic induces the synthesis of Hsp70 and Hsp90 in the absence of stress. Treatment of seeds results in an increase in the constitutive Hsp70 and Hsp90 level in seedlings, as well as increasing the induction of their synthesis under heat stress. Thus, the obtained data confirm the existence of autoregulation of the Hsp's synthesis by Hsp90s.*

Ж. І. Рибченко, Т. О. Палладіна

## Функціонування $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортерів плазматичних і вакуолярних мембран у рослинних клітинах за умов засоленого середовища та вплив на них біологічно активних препаратів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України С. О. Костеріним)

*Досліджено роль вторинно-активних  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -насосів у солестійкості рослин та вплив на них біологічно активних препаратів на проростках кукурудзи, експонованих в присутності 0,1 М NaCl. Активність  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортерів у вакуолярних мембранах клітин коренів виявилася на порядок вищою, ніж у плазматичних мембранах. У присутності NaCl активність антипортерів, особливо у вакуолярних мембранах, значно зростала, посилюючись з часом. Обробка насіння препаратом метіур, який відзначається сильним солепротекторним ефектом, викликала подальше посилення активності  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортерів, особливо за умов сольової експозиції, тоді як вплив слабшого за нього препарату івін був незначним. Встановлено, що солепротекторна спроможність метіуру значною мірою пояснюється його здатністю посилювати функціонування  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортерів, які виводять з цитоплазми клітин токсичний для них  $\text{Na}^+$  назвні та до вакуолярного простору.*

Засолення ґрунтів є небезпечним екологічним фактором, розповсюдження якого через глобальні зміни клімату скорочує різноманіття рослинного світу та продуктивність агровиробництва. Стан сольового стресу в рослинах є результатом порушення в них осмотичного й іонного гомеостазу, причому провідну негативну роль відіграє натрій як головний катіон солей, що засолюють ґрунти. Якщо для тваринних організмів натрій є життєво необхідним елементом, то для рослинних він є непотрібним, а в підвищених концентраціях — токсичним.  $\text{Na}^+$  потрапляє в рослинні клітини через потенціалзалежні канали для  $\text{K}^+$ , заважаючи проникненню останнього [1]. Накопичення  $\text{Na}^+$  в цитоплазмі порушує перебіг метаболізму, і тому адаптація рослинних клітин до умов засолення передусім полягає в підтриманні в ній низького рівня  $\text{Na}^+$ . Виведення його з цитоплазми до позаклітинного та вакуолярного простору здійснюється вторинно-активними  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортерами, які функціонують у плазматичних і вакуолярних мембранах, споживаючи енергію потенціалів, які створюються на них первинно-активними  $\text{H}^+$ -насосами [2].

Визначальна роль  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортерів у солестійкості рослин привернула до них інтерес дослідників, тому було проведено ізолювання їх білків з ряду рослин, з'ясовано молекулярні характеристики та шляхи регуляції [3, 4]. На підставі отриманих результатів було знайдено радикальний спосіб посилення солестійкості рослин шляхом створення їх трансгенних форм, що містять чужорідні гени потужних  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортерів та їх регуляторних білків [1]. Проте впровадженню їх в практику заважає негативне ставлення споживачів агропродукції, що вимагає шукати альтернативні шляхи. Одним з них є застосування безпечних біоактивних препаратів, здатних відчутно посилювати солестійкість будь-яких рослин.

---

© Ж. І. Рибченко, Т. О. Палладіна, 2013



За результатами дослідження солепротекторної здатності ряду препаратів, зокрема метіуру та івіну, синтезованих в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, встановлено перевагу метіуру, на підставі чого він був запропонований для вирощування кукурудзи на зерно на засолених ґрунтах [5]. Метіур є дешевим і практично нетоксичним препаратом ( $LD_{50} > 4000$ ), захисна дія якого зберігається протягом циклу розвитку однорічних рослин. Порівняно з метіуром івін ( $LD_{50} > 1800$ ) виявляв більш слабкий ефект, який обмежувався періодом вегетативного росту.

Метою даної роботи стало з'ясування впливу препаратів метіуру та івіну на функціонування  $Na^+$ - $H^+$ -антипортерів плазматичних і вакуолярних мембран в клітинах коренів рослин у присутності  $NaCl$ .

Дослідження здійснювали на проростках гібриду кукурудзи Десна СВ, вирощених у водній культурі на середовищі Хогленда, які в 7-добовому віці експонували в присутності 0,1 М  $NaCl$  протягом 1 або 10 діб. Препарати застосовували шляхом замочування насіння в  $10^{-7}$  М розчинах. Мембрани ізолювали з тканин коренів на ультрацентрифузі Optima™L-90K Beckman Coulter. Фракцію плазматичних мембран отримували методом розподілу фаз [6], а тонопласта — в ступінчатому градієнті сахарози [7, 8]. Активність  $Na^+$ - $H^+$ -антипортерів визначали флуоресцентним методом на спектрофлуориметрі Shimadzu RF 1501, використовуючи для плазматичних мембран квінакриновий зонд [9], а для вакуолярних — акридиновий оранжевий зонд [10]. Результати подавали в  $\Delta\% F / (\text{мг білка} \cdot \text{хв})$ , кількість білка визначали за Бредфорд. Досліди виконували в 6 біологічних і 3 аналітичних повторях, визначаючи достовірність за критерієм Стьюдента.

Як показали результати дослідження, за відсутності  $NaCl$  активність  $Na^+$ - $H^+$ -антипортерів у плазматичних мембранах 8-добових проростків була ледве помітною, оскільки білок знаходився в неактивній формі [4], проте через 10 діб зростала в 4 рази. Метіур викликав її посилення саме у 8-добових проростків, яке зникало у часі, тоді як ефект івіну не спостерігався (табл. 1). При 1-добовій сольовій експозиції активність  $Na^+$ - $H^+$ -антипортерів збільшувалася у 6 разів, тоді як при 10-добовій — лише в 1,3 рази, а отже, відповідь цих антипортерів на присутність  $Na^+$  проявлялася переважно на початку експозиції. Застосування метіуру посилювало функціонування антипортерів, яке зростало при 10-добовій експозиції, що спостерігалось, хоча й меншою мірою, у досліді з івіном (табл. 2). Одержані результати свідчать про здатність цих препаратів, головним чином метіуру, стимулювати викид  $Na^+$  через плазматичні мембрани. Посилене функціонування  $Na^+$ - $H^+$ -антипортерів плазматичних мембран у присутності  $NaCl$  було відмічено у солестійких ліній арабідопсису [1].

Активність  $Na^+$ - $H^+$ -антипортерів вакуолярних мембран у клітинах коренів 8-добових проростків за безсольових умов у 22 рази перевищувала таку в плазматичних мембранах,

Таблиця 1. Вплив біологічно активних препаратів на функціонування  $Na^+$ - $H^+$ -антипортерів плазмалеми в клітинах коренів проростків кукурудзи,  $M \pm m$ ;  $n = 6$

Препарат	Вік проростків			
	8 діб		17 діб	
	$\Delta\%F / (\text{мг білка} \cdot \text{хв})$	% відносно контролю	$\Delta\%F / (\text{мг білка} \cdot \text{хв})$	% відносно контролю
Контроль	$0,068 \pm 0,02$	100	$0,273 \pm 0,09$	100
Метіур	$0,088 \pm 0,03$	129	$0,280 \pm 0,07$	102
Івін	$0,071 \pm 0,04$	104	$0,275 \pm 0,09$	99

проте з віком проростків різниця між ними скорочувалася більш ніж удвічі. За відсутності в середовищі NaCl активність  $\text{Na}^+\text{-H}^+$ -антипортерів вакуолярних мембран зростала з віком проростків, тоді як значний стимулюючий ефект метіуру знижувався, а івіну практично зникав (табл. 3). Сольова експозиція незначно посилювала функціонування  $\text{Na}^+\text{-H}^+$ -антипортерів вакуолярних мембран, активність яких, як і за безсольових умов, зростала у часі. Застосування метіуру, на відміну від івіну, посилювало активність антипортерів такою ж мірою, як і за відсутності NaCl, скорочуючись з часом (табл. 4).

Таким чином, згідно з результатами дослідження підтримка низького рівня  $\text{Na}^+$  у цитоплазмі клітин коренів відбувається в основному шляхом його локалізації у вакуолярному просторі клітин. Цей процес здійснюється за допомогою вакуолярних  $\text{Na}^+\text{-H}^+$ -антипортерів, активність яких зростає з часом. Активність у клітинах коренів  $\text{Na}^+\text{-H}^+$ -антипортерів плазматичних мембран, які контролюють транспорт  $\text{Na}^+$  на довгі дистанції [4], є значно слабшою і знижується при подовженні сольової експозиції. Застосування препарату метіур посилює активність обох  $\text{Na}^+\text{-H}^+$ -антипортерів, причому функціонування того, що діє

Таблиця 2. Вплив біологічно активних препаратів на функціонування  $\text{Na}^+\text{-H}^+$ -антипортерів плазмалеми в клітинах коренів проростків кукурудзи за умов засолення,  $M \pm m$ ;  $n = 6$

Препарат	Термін експозиції проростків			
	1 доба		10 діб	
	$\Delta\%F/(\text{мг білка} \cdot \text{хв})$	% відносно контролю	$\Delta\%F/(\text{мг білка} \cdot \text{хв})$	% відносно контролю
Контроль	$0,410 \pm 0,02^\#$	100	$0,364 \pm 0,08$	100
Метіур	$0,490 \pm 0,02^*$	119	$0,610 \pm 0,07^*$	167
Івін	$0,410 \pm 0,02$	100	$0,423 \pm 0,01$	116

Примітка. Тут і в табл. 3, 4  $p < 0,05$ , достовірно відносно контролю без сольової експозиції ( $^\#$ ) та відносно контролю при сольовій експозиції (\*).

Таблиця 3. Вплив біологічно активних препаратів на функціонування  $\text{Na}^+\text{-H}^+$ -антипортерів тонопласта в клітинах коренів проростків кукурудзи,  $M \pm m$ ;  $n = 6$

Препарат	Вік проростків			
	8 діб		17 діб	
	$\Delta\%F/(\text{мг білка} \cdot \text{хв})$	% відносно контролю	$\Delta\%F/(\text{мг білка} \cdot \text{хв})$	% відносно контролю
Контроль	$1,50 \pm 0,02$	100	$2,72 \pm 0,01$	100
Метіур	$2,01 \pm 0,01^\#\#$	134	$3,30 \pm 0,03^\#\#$	121
Івін	$1,62 \pm 0,05^*$	108	$2,80 \pm 0,02^\#$	102

Таблиця 4. Вплив біологічно активних препаратів на функціонування  $\text{Na}^+\text{-H}^+$ -антипортерів тонопласта в клітинах коренів проростків кукурудзи за умов засолення,  $M \pm m$ ;  $n = 6$

Препарат	Термін експозиції проростків			
	1 доба		10 діб	
	$\Delta\%F/(\text{мг білка} \cdot \text{хв})$	% відносно контролю	$\Delta\%F/(\text{мг білка} \cdot \text{хв})$	% відносно контролю
Контроль	$1,82 \pm 0,03^\#$	100	$2,85 \pm 0,05^\#$	100
Метіур	$2,53 \pm 0,01^\#\#$	139	$3,50 \pm 0,02^\#\#$	122
Івін	$1,65 \pm 0,02^\#\#$	90	$3,00 \pm 0,01^\#\#$	105

в плазматичних мембранах, збільшується з тривалістю сольової експозиції, а у вакуолярних мембранах — знижується. Івін, на відміну від метіуру, практично не впливає на активність  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортерів у клітинах коренів, чим може великою мірою пояснюватися відсутність у нього протекторного ефекту на рослини. Функціонування  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортерів енергетично залежить від  $\text{H}^+$  насосів у цих мембранах, на активність яких впливає метіур [11]. Участь метіуру в механізмах регуляції функціонування транспортних механізмів мембран за умов натрієвого засолення буде висвітлено в подальших дослідженнях.

1. *Shabata S., Pottosin I. I.* Potassium and potassium-permeable channels in plant salt tolerance // Ion channels and plant stress responses. – Berlin: Springer, 2010. – P. 87–110.
2. *Shi H., Quintero F. J., Pardo J. M., Zhu J. K.* The putative plasma membrane  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  antiporter SOS 1 controls long-distance  $\text{Na}^+$  transport in plants // Plant Cell. – 2002. – **14**. – P. 465–477.
3. *Garbarino J., DuPont F. M.* NaCl induces a  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  antiport in tonoplast vesicles from barley roots // Plant Physiol. – 1998. – **86**. – P. 0231–0236.
4. *Zorb C., Noll A., Karl S.* Molecular characterization of  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  antiporters (ZmNHX) of maize (*Zea mays* L.) and their expression under salt stress // J. Plant Physiol. – 2005. – **162**. – P. 55–65.
5. *Палладіна Т. О., Рибченко Ж. І., Контурська О. О.* Залежність адаптогенного ефекту препарату метіур на рослини за умов сольового стресу від його молекулярної структури // Біотехнологія. – 2012. – **5**, № 1. – С. 115–119.
6. *Larsson C., Sommarin M., Widell S.* Isolation of Highly Purified Plasma Membranes and Separation of Inside-Out and Right-Side-Out Vesicles // Meth. Enzymol. – 1994. – **228**. – P. 451–469.
7. *Qiu Q.-S., Barkla B. J., Zhu J.-K. et al.*  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  Exchange Activity in the Plasma Membrane of Arabidopsis // Plant Physiol. – 2003. – **132**. – P. 1041–1052.
8. *Poole R. J., Briskin D. P., Kratky Z., Johnstone R. M.* Density gradient localization of plasma membrane and tonoplast from storage tissue of growing and dormant red beet // Plant Physiol. – 1984. – **74**. – P. 594–556.
9. *Martinez-Atienza J., Jiang X., Garcadeblas B. et al.* Conservation of the salt overly sensitive pathway in rice // Plant Physiol. – 2007. – **143**. – P. 1001–1012.
10. *Palmgren M. G.* Acridine orange as a probe for measuring pH gradients across membranes: mechanism and limitations // Anal. Biochem. – 1991. – **192**. – P. 316–321.
11. *Рибченко Ж. І., Палладіна Т. О.* Функціонування транспортних  $\text{H}^+$ -АТФаз плазматичних і вакуолярних мембран у клітинах коренів кукурудзи в умовах сольового стресу та дії адаптогенних препаратів // Укр. біохім. журн. – 2011. – **83**, № 6. – С. 63–68.

Інститут ботаніки ім. М. Г. Холодного  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 19.06.2012

**Ж. И. Рыбченко, Т. А. Палладина**

### **Функционирование $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортеров плазматических и вакуолярных мембран растительных клеток в условиях засоления среды и влияние на них биологически активных препаратов**

*Исследована роль в солестойкости растений вторично-активных  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -насосов и влияние на них биологически активных препаратов на проростках кукурузы, экспонированных на 0,1 М NaCl. Активность  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортеров в вакуолярных мембранах клеток корней была на порядок выше, чем в плазматических мембранах. В присутствии NaCl активность антипортеров, особенно в вакуолярных мембранах, значительно повышалась, усиливаясь со временем. Обработка семян препаратом метиур, который обладает сильным солепротекторным эффектом, усиливала активность  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортеров, особенно в условиях*

солевой экспозиции, тогда как влияние более слабого препарата ивин оказалось незначительным. Установлено, что солепротекторная способность метиура объясняется в основном его способностью усиливать функционирование  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -антипортеров, которые выводят из цитоплазмы клеток токсический для них  $\text{Na}^+$  во внешнее и вакуолярное пространство.

**Zh. I. Rybchenko, T. O. Palladina**

### **$\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -antiporters function in plant cell plasma and vacuolar membranes under salinity conditions and effect of biological active preparations**

*A role of secondary-active  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -pumps in plant salt tolerance and their influencing with biological-active preparations have been studied on corn seedlings roots exposed at 0.1M NaCl presence. It has been found that  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -antiporter activity in a vacuolar membrane exceeded it in a plasma one by ten times. NaCl presence increased these activities mainly in a vacuolar membrane. Corn seed treatment with preparation Methyure possessing a potent salt protective effect induced a further intensification of  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -antiporters in NaCl presence mainly, whereas an answer of a less effective preparation Ivine was negligible. Obtained results showed that a salt protective effect of preparation Methyure depends predominantly on its ability to increase a toxic  $\text{Na}^+$  removal from plant cell cytoplasm by means of  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -pumps activation.*



УДК 547.9:796.1

Л. М. Гуніна

### **Один з механізмів впливу рослинного адаптогену лимоннику китайського на фізичну працездатність спортсменів**

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

*Проаналізовано результати впливу екстракту насіння лимоннику китайського на прооксидантно-антиоксидантну рівновагу в клітинних мембранах (на прикладі мембран еритроцитів) і динаміку показників фізичної працездатності спортсменів. Встановлені кореляційні зв'язки між поліпшенням показників фізичної працездатності та нормалізацією параметрів перекисного окиснення ліпідів і антиоксидантного захисту в клітинних мембранах. Автори вважають, що отримані результати розкривають нові механізми адаптаційної дії лимоннику китайського.*

У спорті внаслідок понадінтенсивних навантажень та тривалого психоемоційного стресу, впливу несприятливих факторів навколишнього середовища тощо виникає ініціація вільно-радикальних процесів з накопиченням активних форм кисню та проявами тканинної гіпоксії [1]. Накопичення вільних радикалів сприяє утворенню токсичних продуктів метаболізму, які порушують структуру та функцію клітинних мембран, що призводить до погіршення біоенергетичних механізмів та, відповідно, зниження фізичної працездатності [2, 3]. Водночас інтенсивні фізичні навантаження та притаманні їм різноманітні метаболічні зрушення супроводжуються негативними змінами антиоксидантного захисту, що ще більш погіршує ситуацію [4].

У практиці спортивної медицини контроль за ефективністю тренувального процесу повинен здійснюватися на основі комплексної оцінки гомеостатичних параметрів, серед яких прооксидантно-антиоксидантній рівновазі (ПАР) належить важливе місце. Регуляція порушеного гомеостатичного балансу може здійснюватися різними шляхами, зокрема, застосуванням прямих екзогенних антиоксидантів та речовин, що блокують розвиток окиснювальних процесів [5].

Оскільки використання синтетичних антиоксидантів має низку побічних ефектів та протипоказань, все частіше увага дослідників у спортивній фармакології спрямовується на застосування природних, зокрема, рослинних субстанцій, які проявляють значну захисну

© Л. М. Гуніна, 2013

біологічну активність щодо різноманітних шкідливих чинників [6]. Слід підкреслити, що у практиці спортивної підготовки можуть бути використані лише ті рослини, складові яких не належать до речовин з допінговою дією [7].

Більшість плодово-ягідних рослин є потенційними джерелами комплексу біологічно активних речовин, які пригнічують накопичення вільних радикалів та токсичних продуктів метаболізму в організмі, сприяють підвищенню його адаптаційного потенціалу та неспецифічної резистентності, тобто мають широкий спектр фармакологічного впливу. Саме таку антиоксидантну (захисну) дію справляють Р-вітамінні сполуки флавоноїдної природи, каротиноїди, токофероли, пектини, вітаміни різних класів тощо, які містяться у рослинах [7]. Клітини рослин мають високий енергетичний потенціал, легко рухаються і, завдяки біологічно-активним речовинам, які визначають спрямованість їхньої дії, в організмі людини легко вбудовуються у клітинні органели, зокрема мембрани, та проникають крізь плазмолему, стимулюючи роботу усіх органів і систем.

В першу чергу мова йде про адаптогени, тобто засоби, які підвищують стійкість різних тканин та систем організму до нестачі кисню. З адаптогенів рослинного походження спочатку був досліджений женьшень, пізніше була доведена висока ефективність для спорту препаратів елеутерококу колючого, родіоли рожевої, левзеї сафлоровидної, аралії маньчжурської, лимоннику китайського та ін. [8].

Спектр фармакологічної дії різних частин лимоннику китайського (*Schizandra chinensis* (Turcz.) Baill.) відрізняється і залежить від кількісного та якісного складу біологічно активних речовин (БАР). В плодах лимоннику знайдено фенольні (Р-активні — біля 100 мг/100 г сировини, переважно катехіни) та мінеральні сполуки, вітаміни, органічні кислоти, цукри (2–6%, переважно моносахариди), ліпіди, вуглеводи та ін. У соку плодів лимоннику встановлена присутність винної (до 3%), лимонної (до 52%), яблучної (40%), бурштинової (до 4%) та щавлевої кислот. Сік також містить пектини (0,2–4%) і вітамін С (до 33 мг/%). Крім того, у плодах лимоннику знайдено ненасичені жирні кислоти, зокрема лінолева та ліноленова. Вважається, що основна біологічна активність лимоннику та його стимулююча дія на організм обумовлені, в основному, наявністю схізандрину. В стиглому насінні більше 5% припадає на долю фенольної лігнанової фракції, котра є сумішшю схізандрину та його аналогів ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -, псевдо- $\gamma$ - та нео- $\gamma$ -схізандрини, дезоксисхізандрин, схізандрол та ін.). Структура деяких сполук (схізандрину, схізандролу,  $\gamma$ -схізандрину, дезоксисхізандрину) встановлена, інші сполуки отримано у чистому вигляді [9].

У спорті лимонник китайський як один з найпоширеніших представників рослинних адаптогенів широко застосовується для підвищення фізичної працездатності, активізації обміну речовин і покращення регенераторних процесів [10]. Плоди (насіння) лимоннику мають здатність збільшувати життєву ємність легень, транспорт кисню до працюючих м'язів спортсмена, прискорювати утворення еритроцитів, попереджуючи розвиток анемії та виникнення гіпоксичних станів у атлетів, тонізують серцево-судинну, дихальну та центральну нервову систему. Крім підвищення загальної фізичної працездатності, а також специфічних параметрів тренуваності, для спортсменів, зокрема важкоатлетів, дуже важливим є вдосконалення нейрорегуляторних механізмів, тобто внутрішньо- та міжм'язової координації та оптимальний рівень взаємозв'язку міжм'язової та центральної нервової системою, які здебільшого залежать від швидкості передачі нервово-м'язового імпульсу [11]. З урахуванням того, що застосування лимоннику китайського найбільшою мірою, порівняно з іншими адаптогенами, посилює процеси збудження у центральній нервовій системі, водночас значно підвищуючи фізичну та розумову працездатність,

його застосування у фармакологічному забезпеченні підготовки спортсменів є цілком доцільним.

Проте незважаючи на значну кількість робіт щодо загальної ролі лимоннику китайського у підвищенні фізичної та розумової працездатності, стійкості до гіпоксії та активуючого загального впливу на фізіологічний стан організму спортсменів, дослідження щодо тонких механізмів дії цього адаптогену на рівні субклітинних структур до цього часу не проводилися.

Мета роботи — визначення впливу лимоннику китайського на прооксидантно-антиоксидантну рівновагу в клітинних мембранах у взаємозв'язку з показниками фізичної працездатності спортсменів.

**Матеріал та методика досліджень.** У фармакологічному забезпеченні різних видів спорту препарати лимоннику широко застосовуються у вигляді водних настоек та спиртових екстрактів; нами використано саме фармакопейну форму спиртового екстракту насіння лимоннику китайського. Дослідження були проведені протягом 14 днів у 25 спортсменів-важкоатлетів (чоловіки) віком від 19 до 25 років, 10 з яких склали контрольну групу (не приймали препарати на основі лимоннику), а решта — основну. У представників основної групи протягом дослідження, крім загальноприйнятого фармакологічного забезпечення (пластичні та енергетичні субстрати, вітамінні препарати, імуномодулятори та ін.), як адаптоген додатково застосовували екстракт лимоннику по 25 крапель двічі на добу. Біохімічні дослідження проводили до початку прийому препарату та після його закінчення.

Фізичну працездатність оцінювали за змінами спеціальних контрольних вправ (стрибок вгору з місця, ривкова тяга) за методикою В. М. Абалакова [12]. Спортсмени виконували по три спроби цих вправ із визначенням також часу, затраченого на виконання вправи. Усього було проведено 72 вимірювання та зареєстровано 288 показників. До аналізу були включені середні значення результатів вправ у кожного спортсмена.

Біохімічні дослідження у клітинних мембранах здійснювали, використовуючи тіні еритроцитів, оскільки вони є достатньо адекватною моделлю загального пулу клітинних мембран організму [13]. Для досліджень застосовували суспензію тіней еритроцитів, яку отримували після триразової обробки зразка крові, стабілізованої 3,8% розчином натрію цитрату, за допомогою ізотонічного розчину натрію хлориду з наступним центрифугуванням при 3000 хв<sup>-1</sup> протягом 10 хв. Осад еритроцитів відмивали від залишків плазми в 155 мМ розчині натрію хлориду та центрифугували ще раз за таких самих умов.

Оцінку прооксидантно-антиоксидантної рівноваги (ПАР) безпосередньо у клітинних мембранах проводили за змінами активності перекисного окиснення ліпідів (ПОЛ) та ступеня антиоксидантного захисту. Визначення в мембрані еритроцитів активності процесу ПОЛ проводили шляхом дослідження вмісту одного з його проміжних продуктів — малового діальдегіду (МДА) із спектрофотометричним визначенням різниці поглинання при довжинах хвиль 532 і 580 нм. Антиоксидантну активність досліджували за змінами вмісту відновленого глутатіону (GSH) після інкубації еритроцитарної суспензії з реактивом Елмана при вимірюванні оптичної густини утвореного продукту реакції (тіонітрофенильні аніони) при довжині хвилі 412 нм. За відношенням вмісту МДА до вмісту GSH розраховували прооксидантно-антиоксидантний коефіцієнт ( $K_{па}$ ). Для оцінки функціонального стану мембрани еритроцитів визначали її сорбційну здатність (СЗЕ) за змінами швидкості поглинання вітального барвника метиленового синього. Для порівняння аналогічні дослідження були проведені також у 10 донорів (здорові нетреновані особи) відповідного віку та статі. Усі біохімічні дослідження виконано, як описано в роботі [1].

Математичну обробку, подальші розрахунки і багатофакторний кореляційний аналіз з визначенням коефіцієнтів кореляції Пирсона ( $r$ ) та їхньої достовірності проводили за допомогою прикладних пакетів комп'ютерних програм "GraphStatInPad" та "Excel 97". Вірогідність різниці розраховували за  $t$ -критерієм Ст'юдента.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Було встановлено, що тривалі фізичні навантаження у спортсменів призводять до зсуву ПАР в мембранах у бік накопичення продуктів ПОЛ, на що вказує збільшення вмісту МДА та зниження — GSH. Про зміни у стані ПАР свідчить також зростання  $K_{па}$ . Якщо у здорових нетренованих осіб (донори) цей показник дорівнює 2,0 ум. од., то за інтенсивних фізичних навантажень він зростає до 2,42 ум. од., що вказує на активацію окиснювальних процесів у плазматичних мембранах (табл. 1).

Застосування екстракту плодів лимоннику водночас гальмує активність ліпопереокиснення, що віддзеркалює зменшення вмісту МДА як одного з проміжних його продуктів, та сприяє зростанню ступеня антиоксидантного захисту, яке відображається збільшенням концентрації GSH в мембранах еритроцитів. Під дією цього адаптогену величина  $K_{па}$  у спортсменів знижується до 1,32. Покращення біохімічних показників у мембрані супроводжується стабілізацією її функціональних властивостей, на що вказує значне зниження СЗЕ. В той же час у контрольній групі під впливом навантажень зростаючої інтенсивності продовжується накопичення продуктів ПОЛ та зменшується антиоксидантний захист (див. табл. 1).

Водночас застосування екстракту плодів лимоннику китайського супроводжується покращенням параметрів фізичної працездатності. Якщо в контрольній групі після закінчення досліджень ці показники погіршуються — знижується висота стрибка та зростає час його виконання, то під впливом адаптогену висота стрибка, порівняно з даними до початку прийому лимоннику, зростає на 14,3%, а час виконання стрибка зменшується в середньому на 9,1%.

На останньому етапі роботи було проаналізовано кореляційні залежності між вивченими параметрами ПАР та показниками фізичної працездатності спортсменів. Встановлено, що після закінчення дослідження між рівнем МДА в клітинних мембранах, який відображує інтенсивність процесів ПОЛ в них, та показниками фізичної працездатності існують такі залежності: між МДА, з одного боку, та висотою і часом виконання тяги ривкової та висотою і часом виконання стрибка, з другого, відповідно  $r_1 = -0,78$ ,  $r_2 = +0,55$ ,  $r_3 = -0,47$ ,

Таблиця 1. Зміни показників ПАР і функціонального стану мембран еритроцитів у спортсменів під впливом лимоннику китайського

Показник ( $M \pm m$ )	Група досліджених			
	донори ( $n = 10$ )	до початку дослідження ( $n = 25$ )	контрольна після закінчення дослідження ( $n = 10$ )	дослідна після закінчення дослідження ( $n = 15$ )
Малоновий діальдегід, нмоль $\cdot 10^6$ еритр.	3,67 $\pm$ 0,10	5,46 $\pm$ 0,17*	5,92 $\pm$ 0,18*	4,23 $\pm$ 0,11 <sup>#*</sup>
Відновлений глутатіон, $10^{-12}$ ммоль $\cdot$ еритр. <sup>-1</sup>	1,83 $\pm$ 0,11	2,28 $\pm$ 0,14*	2,19 $\pm$ 0,14	3,19 $\pm$ 0,24 <sup>#*</sup>
Сорбційна здатність еритроцитів, %	21,6 $\pm$ 1,4	35,3,4 $\pm$ 2,16*	34,4 $\pm$ 2,07*	26,6 $\pm$ 1,14 <sup>#*</sup>
$K_{па}$ , ум. од.	2,0 $\pm$ 0,02	2,42 $\pm$ 0,03*	2,70 $\pm$ 0,04 <sup>#*</sup>	1,32 $\pm$ 0,06 <sup>#*</sup>

\* —  $P < 0,05$  порівняно з даними у здорових нетренованих осіб (донорів);

# —  $P < 0,05$  порівняно з даними в контрольній групі після закінчення дослідження.



$r_4 = +0,85$ . Знайдено також кореляційні залежності між вмістом GSH, що віддзеркалює напруженість антиоксидантного захисту в клітинних мембранах, з одного боку, та вищезазначеними показниками фізичної працездатності, з іншого:  $r_1 = +0,97$ ,  $r_2 = -0,47$ ,  $r_3 = +0,85$ ,  $r_4 = -0,73$  відповідно ( $P$  в усіх випадках  $< 0,05$ ). Тобто, процеси ПОЛ та антиоксидантного захисту спричиняють прямо протилежний вплив на показники фізичної працездатності спортсменів: чим вища інтенсивність ПОЛ, тим гірші показники якості виконання вправ і тим більше часу витрачається на їх виконання. Зростання вмісту відновленого GSH, навпаки, веде, до збільшення якості здійснених вправ-тестів і зменшення часу на їх виконання.

Таким чином, отримані дані дають змогу резюмувати, що позитивний вплив екстракту плодів лимоннику китайського на фізичну працездатність спортсменів значною мірою базується на гальмуванні процесів ПОЛ та зростанні антиоксидантного захисту в клітинних мембранах, тобто на нормалізації ПАР, що призводить до покращення поверхневої цитоархітектури клітин та сприяє кращому протіканню біохімічних процесів, які базуються на мембранних реакціях. В першу чергу, мова йде про прискорення швидкості проведення нервово-м'язового імпульсу [14], на чому й ґрунтується значною мірою позитивний вплив лимоннику на фізичну працездатність спортсменів.

1. Гуніна Л. М., Олійник С. А., Іванов С. В. Зміни показників крові та прооксидантно-антиоксидантного балансу в мембранах еритроцитів при інтенсивному фізичному навантаженні // Медична хімія – 2007. – 9, № 1. – С. 95–99.
2. Конюшок С. О., Гуніна Л. М., Олійник С. А. та ін. Експериментальне обґрунтування доцільності застосування препаратів з лікарських рослин у пауерліфтингу // Молода спортивна наука України: матеріали наук.-практ. конф. – Наук. вісн. Львівського держ. ун-ту фіз. культури. – 2007. – Вип. 11. – С. 211–212.
3. Karolkiewicz J., Szczesniak L., Deskur-Smielecka E. et al. Oxidative stress and antioxidant defense system in healthy, elderly men: relationship to physical activity // Aging Male. – 2003. – 6, No 2. – P. 100–105.
4. Dong J., Chen P., Wang R. NADPH oxidase: a target for the modulation of the excessive oxidase damage induced by overtraining in rat neutrophils // Int. J. Biol. Sci. – 2011. – 7, No 6. – P. 881–891.
5. Гуніна Л. М. Вплив сукцинату натрію на еритроцити за окисного стресу при інтенсивних фізичних навантаженнях // Фізіол. журн. – 2011. – 56, № 6. – С. 71–79.
6. Максютіна Н. П., Пилипчук Л. Б. Рослинні антиоксиданти і пектини в лікуванні і профілактиці променевого уражень і детоксикації організму // Фармацевт. журн. – 1996. – № 6. – С. 35–41.
7. Головкин Б. Н., Руденская Р. Н., Трофимова И. А., Шретер А. И. Биологически активные вещества растительного происхождения. В 3-х томах / Отв. ред. Б. Ф. Семихов. – Москва: Наука, 2001. – 764 с.
8. Витковський В. Л. Плодовые растения мира. – Санкт-Петербург-Москва-Краснодар: Лань, 2003. – С. 415–418.
9. Самойленко Л. И., Супрунов Н. И. Содержание лигнанов в лимоннике китайском // Раст. ресурсы. – 1974. – 10, вып. 1. – С. 23–25.
10. Кулиненко О. С. Фармакологическая помощь спортсмену. – Москва: Совет. спорт, 2006. – 239 с.
11. Дворкин Л. С. Тяжелая атлетика: Учебник для вузов. – Москва: Совет. спорт, 2005. – 600 с.
12. Ипполитов Н. С. О прогностической значимости показателей силовой и скоростно-силовой подготовленности при отборе подростков для занятий тяжелой атлетикой // Проблемы юнош. спорта: материалы III Всесоюз. науч. конф. – Москва, 1973. – С. 137–138.
13. Cazzola R., Russo-Volpe S., Cervato G., Cestaro B. Biochemical assessments of oxidative stress, erythrocyte membrane fluidity and antioxidant status in professional soccer players and sedentary controls // Eur. J. of Clinical Invest. – 2003. – 33. – P. 924–930.
14. Гуніна Л., Конюшок С. Антиоксидантное влияние растительных адаптогенов на мембраны эритроцитов тяжелоатлетов // Наука в олимп. спорте. – 2008. – № 2. – С. 111–114.

Л. М. Гунина

**Один из механизмов влияния растительного адаптогена лимонника китайского на физическую работоспособность**

*Проанализировано результаты влияния экстракта семян лимонника китайского на прооксидантно-антиоксидантное равновесие в клеточных мембранах (на примере мембран эритроцитов) и динамику показателей физической работоспособности спортсменов. Установлены корреляционные связи между улучшением показателей физической работоспособности и нормализацией параметров перекисного окисления липидов и антиоксидантной защиты в клеточных мембранах. Автор считает, что полученные результаты раскрывают новые механизмы адаптационного действия лимонника китайского.*

L. M. Gunina

**One of the mechanisms of influence of vegetable adaptogen *Shizandra chinensis* on the physical capacity**

*The results of influence of Shizandra chinensis seeds extract on the prooxidant-antioxidant balance in cellular membranes (by the example of erythrocyte's membrane) and the dynamics of physical capacity indices in sportsmen are analyzed. Cross-correlation connections are set between the improvement of physical capacity indices and the normalization of parameters of lipid peroxidation and antioxidant defence in cellular membranes. The author considers that the results obtained expose the new mechanisms of adaptation action of Shizandra chinensis.*

Академик НАН Украины Г. В. Кнышов, С. В. Зубков, Е. А. Настенко, Е. О. Лебедева, А. О. Матвийчук, Ю. В. Шардукова

## Моделирование профиля напряжений в стенках извитых коронарных артерий системы кровообращения человека

*С помощью математического моделирования показано, что неравномерное распределение нормальных напряжений на криволинейном участке коронарной артерии может влиять на образование ее петлеобразных изгибов с уплощенной вершиной, что хорошо согласуется с данными коронарографии. Определена зона оптимального размещения шунта при аортокоронарном шунтировании, в результате чего напряжения в стенке искривленного участка могут быть уменьшены. Это снижает вероятность развития приступов стенокардии, вызванных избыточным трансмуральным давлением.*

В последние годы все большее внимание уделяется конфигурационным аномалиям артериальных сосудов как причине локальных нарушений кровообращения [1, 2]. Одной из наиболее распространенных конфигурационных аномалий является извитость коронарных артерий.

Актуальность данной работы для кардиологии и кардиохирургии определяется наличием нарушений кровотока в извитых коронарных артериях (ИКА) как возможной самостоятельной причины возникновения синдрома стенокардии и(или) инфаркта миокарда и так называемого синдрома Х.

Неравномерное распределение напряжений в стенке коронарной артерии (КА) может иметь следующие последствия:

- приводить к ремоделированию, т. е. изменению формы артерии с течением времени;
- быть причиной приступов стенокардии и(или) острого коронарного синдрома вследствие резкого локального повышения трансмурального давления в КА;
- приводить к развитию склероза КА вследствие локального повреждения стенок;
- вызывать недостаточность коронарного кровообращения;
- приводить к развитию хронической недостаточности кровообращения.

ИКА могут встречаться как самостоятельная и как сопутствующая патология [2]. Во втором случае при наличии выраженного синдрома стенокардии может быть выполнено аортокоронарное шунтирование. Здесь уместно поставить задачу оптимального места вшивания шунта для максимальной разгрузки стенок КА.

Исследование представленной проблемы целесообразно проводить с помощью математических моделей, поскольку экспериментальное изучение данной проблемы представляется трудновыполнимой (малоразрешимой) задачей.

Целью работы было математическое моделирование распределения напряжений в стенках извитых коронарных артерий, их влияния на формообразование КА и выработка рекомендаций по снижению напряжений путем аортокоронарного шунтирования.

Как показал анализ данных литературы, данная проблема формализована и исследована недостаточно. Отсутствует общепринятое клиническое определение извитых сосудов.

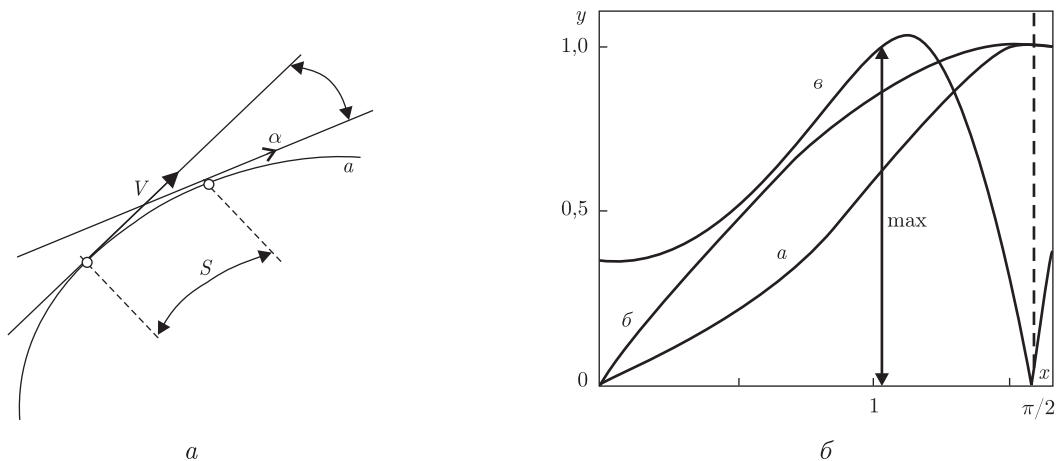


Рис. 1. Особенности извитых КА: *a* — определение кривизны линии; *б* — графики кривизны  $k$  (кривая 1) функции (кривая 2) и модуля производной от  $k$  (кривая 3)

Известно [3], что движение точки вдоль кривой  $a$  связано с непрерывным изменением двух величин: расстояния  $S$ , на которое удалена точка от начального положения, и угла  $\alpha$  поворота касательной относительно начального положения (рис. 1, *a*).

Если с увеличением пути  $S$  непрерывно увеличивается и  $\alpha$ , кривая называется простой. Извитой назовем любую непрямую линию, у которой с увеличением пути  $S$  угол смежности  $\alpha$  периодически изменяется как по величине, так и по знаку.

Угол смежности  $\alpha$  между касательными в двух бесконечно близких точках кривой, отнесенный к длине дуги  $S$  между этими точками, определяет степень искривленности линии, т.е. определяет кривизну  $k$  кривой

$$k = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta \alpha}{\Delta S}. \quad (1)$$

Для выяснения гидродинамического смысла кривизны  $k$  кровеносного сосуда разделим числитель и знаменатель выражения (1) на  $\Delta t$ . Тогда при  $\Delta t \rightarrow 0$  и  $\Delta S \rightarrow 0$  получим:

$$k = \lim_{\delta \Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta \alpha}{\Delta S} = \lim_{\delta \Delta t \rightarrow 0} \frac{\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}}{\frac{\Delta S}{\Delta t}} = \frac{\Omega}{V}, \quad (2)$$

т.е.

$$\Omega = kV, \quad (3)$$

где  $V$  — линейная скорость кровотока в данной точке сосуда;  $\Omega$  — угловая скорость вращения вектора линейной скорости кровотока  $V$  в этой же точке.

Таким образом, кривизна  $k$  сосуда в точке численно равна скорости вращения вектора линейной скорости кровотока, приходящейся на единицу его величины (модуля).

Поскольку  $\Omega$  и  $V$  являются функциями времени  $\Omega = \Omega(t)$ ,  $V = V(t)$ , то

$$\frac{d}{dt} k = \frac{\Omega'(t)V(t) - V'(t)\Omega(t)}{V^2(t)}. \quad (4)$$

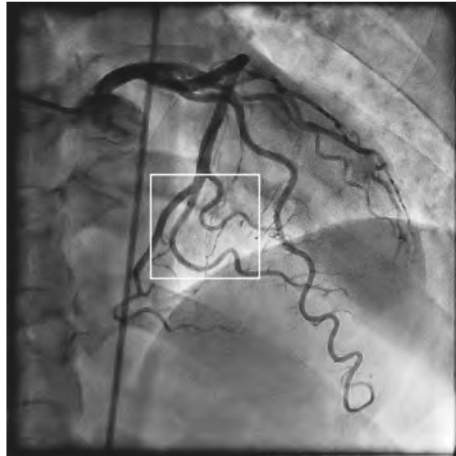


Рис. 2. Ангиограмма коронарной артерии

Если на малых расстояниях можно считать  $V(t) = V = \text{const}$  (в силу малых изменений диаметра сосуда и принципа неразрывности потока), то модуль производной от  $k$  будет характеризовать угловое ускорение элементарного объема крови под воздействием внешних сил

$$\left| \frac{d}{dt} k \right| \approx \frac{\Omega'(t)}{V}. \quad (5)$$

Его максимумы на графике (рис. 1, б, кривая 3) указывают на те участки сосуда, где он подвергается наибольшему воздействию внешних сил, а значит, и большим деформациям.

Это может указать направление поиска объяснения эффекта дистального уплощения вершук изгибов (рис. 2).

При исследовании формы реальных КА на поверхности миокарда было замечено, что диаметр КА уменьшается в дистальном направлении, амплитуда изгибов увеличивается, а период уменьшается.

Кроме того, наблюдается уплощение вершук изгибов, что может быть удовлетворительно аппроксимировано функцией  $y = \sin(x^3)^{2/3} e^{x/4}$ , наложенной на цилиндрическую поверхность, образующей которой является периметр, по которому сосуд расположен на поверхности миокарда.

Для потока реальной жидкости уравнение Бернулли имеет вид:

$$z_1 + \frac{p_1}{\rho g} + \frac{\alpha_1 \bar{v}_1^2}{2g} = z_2 + \frac{p_2}{\rho g} + \frac{\alpha_2 \bar{v}_2^2}{2g} + h_w, \quad (6)$$

где  $\bar{v}_1$  и  $\bar{v}_2$  — средние скорости движения жидкости в рассматриваемых сечениях;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — коэффициенты кинетической энергии, величина которых зависит от степени неравномерности распределения скоростей по живому сечению потока,  $h_w$  — потери напора.

Коэффициент  $\alpha$  выражает отношение действительной кинетической энергии  $K_d$ , определенной по истинным скоростям движения жидкости, к условной кинетической энергии  $K_y$ , определенной по средней скорости потока  $\bar{v}$ :

$$\alpha = \frac{K_d}{K_y} = \frac{\int v^2 ds}{\bar{v}^2 Q}. \quad (7)$$

Потери напора могут быть разделены на два вида:

потери напора по длине  $h_l$ , пропорциональные длине потока и обусловленные силами трения между жидкостью и стенками трубопровода;

местные потери напора  $h_m$  — потери, сосредоточенные на коротких участках потока и обусловленные резкими деформациями потока, изменением скорости потока по величине и направлению.

Потери напора по длине определяются по формуле Дарси:

$$h_l = \lambda \frac{l \bar{v}^2}{2gD}, \quad (8)$$

где  $\lambda$  — коэффициент гидравлического трения (определяется опытным путем);  $l$  — длина участка;  $D$  — расчетный внутренний диаметр.

Местные потери напора определяются по формуле Вейсбаха:

$$h_m = \zeta \frac{\bar{v}^2}{2gD}, \quad (9)$$

где  $\zeta$  — коэффициент местного сопротивления.

Экспериментально установлено, что коэффициент местного сопротивления плавного поворота сосуда на угол  $\theta$  при, например  $D/(2R) = 0,33$ , описывается формулой:

$$\zeta_{\text{п}} = 0,18 \frac{\theta}{90^n}. \quad (10)$$

Формула (9) описывает потери кинетической энергии потока, затраченной на поворот вектора количества движения и перешедшие в тепло и потенциальную энергию деформации стенки сосуда. Для радиального сечения нормальные (разрывающие) напряжения  $\sigma$  в сечении стенки толщиной  $\delta$ , возникающие при действии трансмурального давления  $P$ , в соответствии с законом Лапласа равны:

$$\sigma = \frac{F_R}{S_\delta} = \frac{P D l}{2 l \delta} = \frac{P D}{2 \delta}. \quad (11)$$

Очевидно, что при повороте вектора количества движения избыточное давление  $p_{\text{изб}}$  на стенку будет постепенно возрастать, достигнет некоторого максимального значения и уменьшится до нуля по завершению поворота (рис. 3):

$$P = p_0 + p_{\text{изб}}(\varphi). \quad (12)$$

Для построения эпюры  $p_{\text{изб}}(\varphi)$  рассмотрим силы, действующие на движущийся (но не вращающийся) элементарный объем на изогнутом участке сосуда (рис. 3), считая, что они вызываются соответствующими ускорениями  $v'_i$ .

Как следует из рисунка, проекции вектора скорости на оси  $x'oy'$  равны:

$$\begin{cases} v_x = v \cos \varphi(t), \\ v_y = v \sin \varphi(t), \end{cases}$$

а проекции векторов ускорения (и силы давления  $p_{\text{изб}}(\varphi)$ ) на оси  $x'oy'$  будут:

$$\begin{cases} a_x = v'_x(t) = v' \cos \varphi(t) - v \sin \varphi(t) \varphi'(t), \\ a_y = v'_y(t) = v' \sin \varphi(t) + v \cos \varphi(t) \varphi'(t). \end{cases} \quad (13)$$

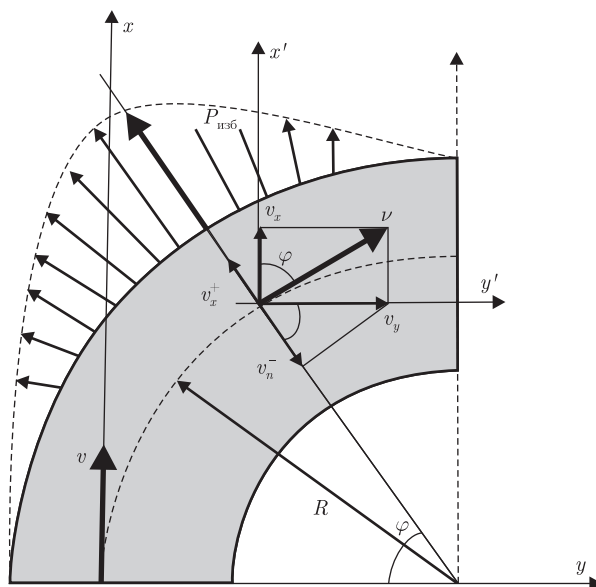


Рис. 3. Эпюра избыточных нормальных напряжений в стенке изогнутого сосуда, вызванных местными потерями напора

Для короткого участка сосуда считаем постоянными следующие гидравлические сопротивления [4]:

$$\begin{aligned}
 \text{продольный импеданс} & - Z_L = \frac{dP}{Q}; \\
 \text{поперечный импеданс} & - Z_W = \frac{P}{\frac{dQ}{dx}}; \\
 \text{входной импеданс} & - Z_X = \frac{P}{Q}.
 \end{aligned} \tag{14}$$

Легко видеть, что

$$Z_L Z_W = \frac{P}{Q} \frac{dP}{dx} \frac{dx}{dQ} = \frac{P}{Q} \frac{dP}{dQ} = Z_X \frac{dP}{dQ},$$

откуда

$$dQ = \frac{Z_X}{Z_L Z_W} dP.$$

После деления обеих частей равенства на  $dt$  получаем

$$S \frac{dv}{dt} = \frac{Z_X}{Z_L Z_W} \frac{dP}{dt}. \tag{15}$$

Считая вектор скорости совпадающим с вектором давления, получим выражения для проекций ускорений на оси  $x'oy'$ . Для оси  $ox'$   $p_x = P \cos \varphi(t) = P \cos \omega t$ ,  $\omega = \text{const}$ :

$$\begin{cases} \frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{S} \frac{Z_X}{Z_L Z_W} \frac{dp_x}{dt}, \\ \frac{dv_y}{dt} = \frac{1}{S} \frac{Z_X}{Z_L Z_W} \frac{dp_y}{dt}. \end{cases} \quad (16)$$

Тогда

$$v'_x(t) = \frac{dv_x(t)}{dt} = \frac{1}{S} \frac{Z_X}{Z_L Z_W} \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\omega}{S} \frac{Z_X P}{Z_L Z_W} \sin \omega t = -\frac{\omega}{S^2} \frac{Z_X P}{Z_L Z_W} S_y(t), \quad (17)$$

где  $S_y(t)$  — проекция площади поперечного сечения сосуда на ось  $y$ .

Аналогично, для оси  $y$ :

$$\begin{aligned} p_y &= P \sin \varphi(t) = P \sin \omega t; \\ v'_y(t) &= \frac{dv_y(t)}{dt} = \frac{1}{S} \frac{Z_X}{Z_L Z_W} \frac{dp_y}{dt} = \frac{\omega}{S} \frac{Z_X P}{Z_L Z_W} \cos \omega t = \frac{\omega}{S^2} \frac{Z_X P}{Z_L Z_W} S_x(t), \end{aligned} \quad (18)$$

где  $S_x$  — проекция площади поперечного сечения сосуда на ось  $x$ .

Таким образом, ускорения  $v'_x(t)$ ,  $v'_y(t)$  пропорциональны проекциям  $S_y(t)$ ,  $S_x(t)$  площади поперечного сечения сосуда  $S$  на оси  $y$  и  $x$  соответственно.

Проекции ускорения  $\vec{v}'$  элементарного объема крови на нормаль к траектории движения будут:

$$\begin{cases} v_n^+ = v'_x(t) \cos\left(\frac{\pi}{2} - \omega t\right) = -\frac{\omega}{S} \frac{Z_X P}{Z_L Z_W} \sin \omega t \cos \omega t; \\ v_n^- = v'_y(t) \cos \omega t = \frac{\omega}{S} \frac{Z_X P}{Z_L Z_W} \cos^2 \omega t. \end{cases} \quad (19)$$

Их сумма определит нормальное ускорение и, значит, нормальную силу давления на стенку как функцию угла поворота потока:

$$v'_n = v_n^+ + v_n^- = -\frac{\omega}{S} \frac{Z_X P}{Z_L Z_W} \left( \cos^2 \omega t - \frac{1}{2} \sin 2\omega t \right). \quad (20)$$

Очевидно, что максимума она достигнет тогда, когда достигнет максимума выражение в скобках (рис. 4, при  $\omega = 0,8 \dots 1,3$  рад/с). Это может служить одной из причин, объясняющих явления “уплощения” вершин извитых участков КА (рис. 2).

Очевидно также, что оптимальным местом установки шунта может служить точка с наименьшими изменениями напряжений.

В работе [5] приводятся результаты исследования кровотока в аорте с аневризмой как пространственных течений вязкой несжимаемой жидкости в неэластичных трубках с несимметричным расширением. Авторами получены похожие зависимости изменения давления.

Эпюра ускорений в плоскости, нормальной к вектору скорости при  $n = 5$  и  $0 \leq \omega \leq \pi/2$ , будет описываться выражением

$$|v'_{nz}|_{\substack{t=\text{const} \\ \omega=\text{const}}} = \frac{4\omega}{\pi r(n + \cos \alpha)} \frac{Z_X P}{Z_L Z_W} k \cos \alpha, \quad (21)$$

где  $n = R/r$ .



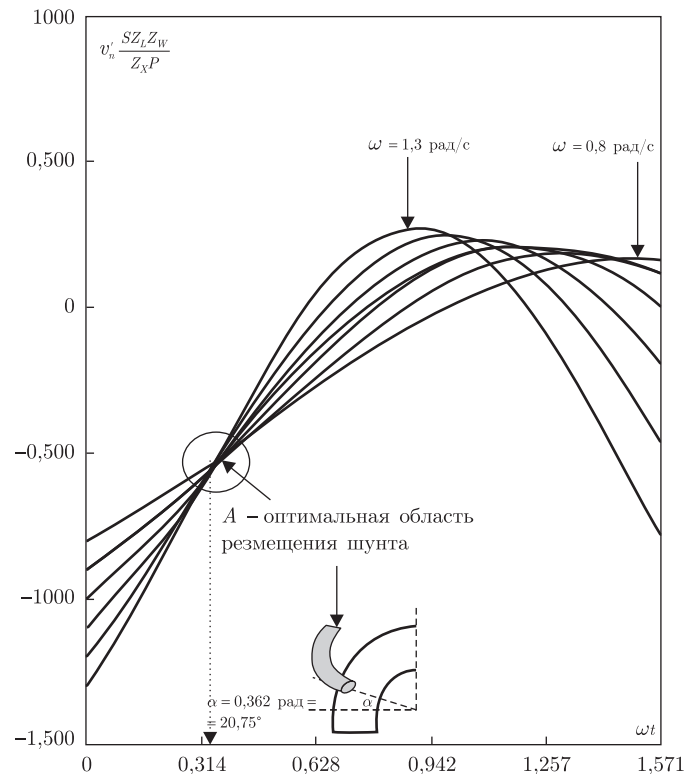


Рис. 4. Нормальное ускорение элементарного объема крови как функция угла поворота потока при изменении  $\omega t$  в интервале  $0 \leq \omega t \leq \pi/2$

Таким образом, кровоснабжение миокарда осуществляется сетью мелких септальных артерий, отходящих от коронарных артерий, а сами коронарные артерии можно представить в виде своеобразного закрытого короткого конуса.

Изогнутые участки коронарных артерий представляют для потока крови дополнительные гидравлические сопротивления. Полученные зависимости избыточных ускорений, связанных с извитостью сосуда и вызывающих дополнительные напряжения в его стенках, могут служить объяснением явления уплощения вершин извитых участков, что хорошо согласуется с результатами ангиографии.

Локально избыточные напряжения в стенках КА могут быть причиной рефлекторного спазма коронарных сосудов и возникновения синдрома стенокардии.

Размещение шунта на закругленном участке под углом  $\alpha = 0,362 \text{ рад} = 20,75^\circ$  по отношению к горизонтали или близким к нему позволяет максимально снизить напряжения в стенке КА, что уменьшит вероятность развития синдрома стенокардии после операции и снизит нагрузки на шунт в месте его прикрепления.

1. Лебедева Е. О. Анализ распространенности извитости коронарных артерий у пациентов с сердечно-сосудистой патологией // Щорічник наук. праць Асоціації серцево-судинних хірургів України, вип. 20. Серцево-судинна хірургія. – Київ, 2012. – С. 302–306.
2. Li Y., Shen C., Ji Y., Feng Y. et al. (2011) Clinical Implication of Coronary Tortuosity in Patients with Coronary Artery Disease. PLoS ONE 6(8): e24232 // [Электронный ресурс] // Li Y., Shen C., Ji Y., Feng Y., Ma G. // <http://www.plosone.org/article/info%3Adoi%2F10.1371%2Fjournal.pone.0024232;jsessionid=04C9F03C3831B30E5570F65F162FCAC2>.

3. *do Carmo M.P.* Differential Geometry of Curves and Surfaces. – Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1976. – 503 p.
4. *Milnor W.R.* Hemodynamics. – Baltimore: Williams & Wilkins., 1989. – 419 p.
5. *Гемодинамика* крупных кровеносных сосудов с аневризмой. [Электронный ресурс] // Бубенчиков А. М., Фирсов Д. К., Альбрандт Е. В. // Режим доступа к журн.: [http://www.ebiblioteka.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/TGU/b\\_4/tgu\\_b4\\_02.pdf](http://www.ebiblioteka.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/TGU/b_4/tgu_b4_02.pdf).

ГУ “Национальний інститут серцево-судинної  
хірургії ім. Н. М. Амосова НАМН”, Київ

Поступило в редакцію 03.08.2012

Академік НАН України **Г. В. Книшов, С. В. Зубков, Є. А. Настенко,  
Є. О. Лебедева, А. О. Матвійчук, Ю. В. Шардукова**

### **Моделювання профілю напружень в стінках звивистих коронарних артерій системи кровообігу людини**

*За допомогою математичного моделювання показано, що нерівномірний розподіл нормальних напружень на криволінійній ділянці коронарної артерії може впливати на утворення її петлеподібних вигинів із сплющеною вершиною, що добре узгоджується з даними коронарографії. Визначено зону оптимального розміщення шунта при аортокоронарному шунтуванні, в результаті чого напруження в стінці викривленої ділянки коронарної артерії можуть бути зменшені. Це знижує ймовірність розвитку нападів стенокардії, викликаних надмірним трансмуральним тиском.*

Academician of the NAS of Ukraine **G. V. Knyshov, S. V. Zubkov, Ye. A. Nastenko,  
Ye. O. Lebedeva, A. O. Matviychuk, Yu. V. Shardukova**

### **Modeling of the stress profile in the walls of tortuous coronary arteries of the human circulatory system**

*With mathematical modeling, it is shown that the uneven distribution of normal stresses in the curved area of a coronary artery may affect the formation of loop-shaped curves with a flattened top, which agrees well with the data of coronary angiography. The zone of optimal placement of a shunt at coronary aortic bypass grafting is defined. This decreases the stress in the wall of a curved section of the coronary artery. This reduces the risk of heart attack caused by the excessive transmural pressure after cardiac operation.*

В. Е. Орел, А. Д. Шевченко, І. І. Дзятковська, М. О. Ніколов,  
А. В. Романов, А. Ю. Рихальський, А. П. Бурлака, С. М. Лукін,  
Н. М. Дзятковська, І. Б. Щепотін

## Порівняльний аналіз магнітних характеристик та протипухлинного ефекту наноконкомплексів з наночастинок оксидів заліза та доксорубіцину при радіочастотній гіпертермії карциносаркоми Уокер-256

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. Л. Ганулом)

*Проведене порівняльне дослідження магнітних характеристик за допомогою методу магнітометрії на вібраційному магнітометрі та спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) наноконкомплексів з наночастинок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і протипухлинного антибіотика доксорубіцину засвідчило, що зміни магнітних моментів насичення були подібними до змін інтегральної інтенсивності спектрів ЕПР. Найбільші магнітні моменти насичення та інтегральні інтенсивності спектрів ЕПР мали зразки з наночастинками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , які в складі наноконкомплексу з доксорубіцином виявляли максимальний протипухлинний ефект при радіочастотній гіпертермії карциносаркоми Уокер-256.*

Значні зусилля дослідників у онкології в даний час зосереджені на розробці наноконкомплексів (НК) на основі синтезу біосумісних багатofункціональних наночастинок, які поєднуються з цитостатичними препаратами і вводяться пацієнтові через кровоносну систему. НК, мають додаткові переваги порівняно з традиційним прийомом препаратів через їх здатність інтегруватися з різноманітними речовинами за рахунок високої питомої поверхні [1]. НК, синтезовані на основі наночастинок магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) або маггеміту ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) з протипухлинним антибіотиком доксорубіцином (ДР), можуть бути використані як протипухлинні агенти при радіочастотній гіпертермії (РГТ) [2].

Основні проблеми, які гальмують широке впровадження в клінічну практику комплексного лікування онкологічних хворих з використанням магніточутливих НК при РГТ, можуть бути зведені до нижченаведеного переліку: незначна поверхнева селективність наночастинок поміж злоякісними та нормальними клітинами; РГТ, що ініційована електромагнітним опроміненням (ЕО) злоякісних пухлин, при температурах понад  $41^\circ\text{C}$  може супроводжуватись формуванням термотолерантності та терморезистентності на клітинному рівні внаслідок ініціювання синтезу білків теплового шоку; сповільнена біодеструкція наночастинок в організмі та побічні ефекти накопичення їх у печінці, селезінці, м'язах, інших органах [3]. Таким чином, можна констатувати, що вирішення зазначених проблем при ініціюванні електромагнітним полем протипухлинної активності речовин на наноосіях є актуальною задачею.

Одним з підходів вирішення вищезазначених проблем є концепція, запропонована А. Сент-Дьйорді стосовно впливу ефекту переносу електронів у клітині на інтенсивність

росту злоякісних пухлин [4]. Відомо, що оксид заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  є найбільш стійкою кисневмісною сполукою заліза, а оксид заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — навпаки, більш легко окислюється, є хорошим провідником струму та має більшу величину окисно-відновного стандартного електродного потенціалу [5]. Магнітні поля можуть впливати на кінетику окисно-відновних реакцій радикалів із сполуками перехідних металів, які мають різну електронну конфігурацію [6]. Наночастинки оксидів заліза включають у свій склад іони з неспареними електронами на внутрішній оболонці (наприклад  $3d$  оболонка іонів  $\text{Fe}$  у  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), які обумовлюють магнітні властивості магнетиту. В процесі утворення НК, в склад якого входить ДР, виникають умови переходу електрона між внутрішніми та частково заповненими зовнішніми орбіталями, що призводить до зміни реакційної здатності НК [7]. Під час РГТ НК у злоякісних пухлинах виникають вихрові струми та магнітні вихри, які впливають на кінетику окисно-відновних реакцій за участю радикалів між НК та злоякісними клітинами. Механізм цитотоксичної дії ДР за участю іонів заліза заснований на активації гідроксильних радикалів, які руйнують ліпіди, білки, ДНК та інші компоненти і структури пухлинних клітин [8]. Це ініціює процеси апоптозу та некрозу пухлинних клітин, змінюючи кінетику їх росту, яка, вірогідно, може залежати від типу сполуки заліза з киснем у НК.

Ми ставили за мету дослідити на тваринах з карциномосаркомою Уокер-256 особливості протипухлинного ефекту при введенні НК з наночастинок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  або  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та ДР і помірній РГТ.

Як самостійні частини або складові препаратів були використані наночастинки оксиду заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  діаметром  $<50$  нм ("Sigma") і ДР виробництва Пфайзер Італія С. р. л., Італія. Масова концентрація ДР у НК — 50%. Механомагнетохімічну активацію (ММХА) та механомагнетохімічний синтез (ММХС) при одночасній дезінтеграції частинок і ЕО порошку в сухому вигляді проводили за допомогою механомагнітного реактора "ММР1" (НІР) [9]. Локалізацію НК в пухлині здійснювали за допомогою постійного неодимового магніту, величина магнітної індукції якого на поверхні в центрі становила 0,3 Тл. Для локального просторово-неоднорідного ЕО використовували прототип апарата "Магнітерм" ("Радмір", Україна). Параметри ЕО: частота — 40 МГц, вихідна потужність — 60 Вт. Аплікатор апарата — рамковий, з розмірами  $2 \times 2,5$  см та профілем у формі дуги з радіусом кривизни 2,3 см.

Магнітні характеристики препарату досліджували методом магнітометрії на вібраційному магнітометрі "Vibrating Magnetometer 7404 VSM" ("Lake Shore Cryotronics, Inc.", США) в магнітних полях з напруженістю до 13 кЕ. Чутливість магнітометра становила  $10^{-7}$  емо, що давало можливість виконувати виміри магнітного моменту на зразках масою до одиниць міліграм. Масу досліджуваних зразків визначали за допомогою електронних мікроваг АВ135-S/ФАСТ з автокомпенсацією ("METTLER TOLEDO", Швейцарія). Чутливість ваг становила  $10^{-5}$  г.

Для дослідження стабільних вільних радикалів досліджували спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), які реєстрували на модернізованому спектрометрі марки РЕ1307 (ЗЕПС АН) при температурі рідкого азоту 77 К в циліндричному резонаторі з модою Н011 на частоті близько 9,15 ГГц. Потужність надвисокочастотного випромінювання становила 40 мВт. Використовували модуляцію магнітного поля частотою 100 кГц. Пробу розміщували у кварцовому дьюарі з внутрішнім діаметром 4,5 мм. Об'єм проби становив 0,5 мл.

Дослідження впливу НК, ДР та РГТ тварин на протипухлинну активність комплексу проведено на 48 неінбредних щурах-самках масою  $(180 \pm 15)$  г розводки віварію Національ-

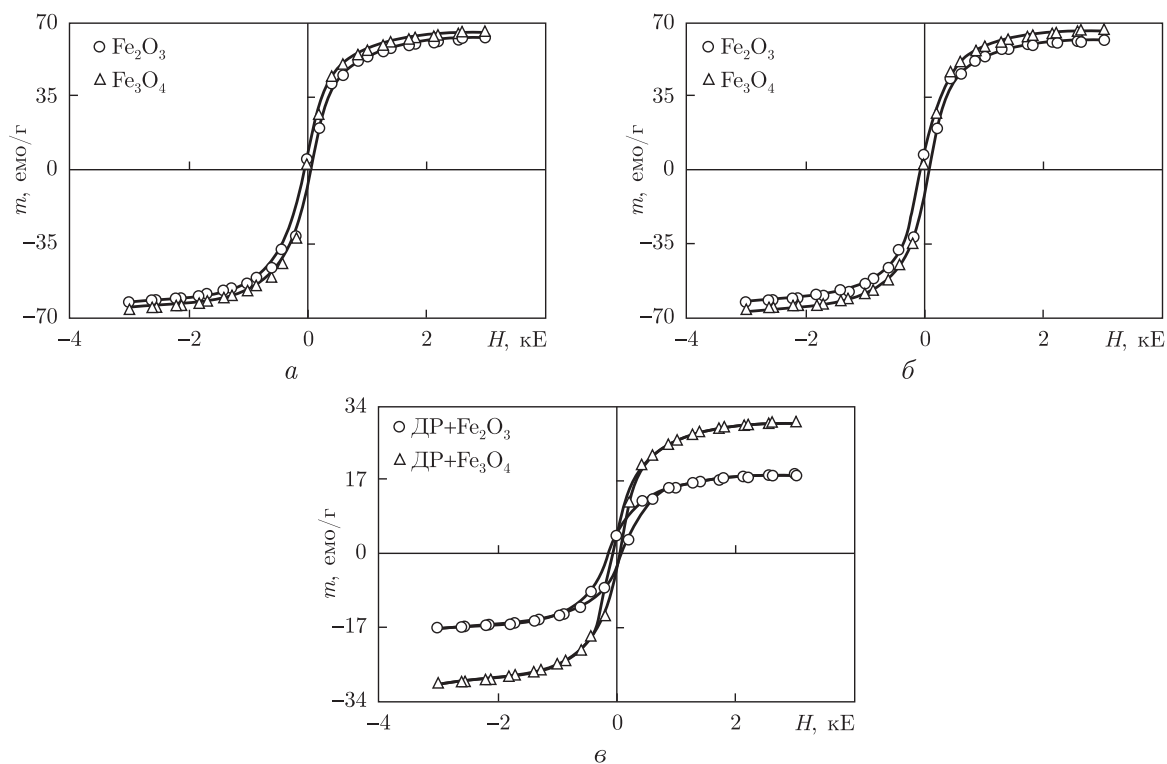


Рис. 1. Петлі гістерезису при 300 К. *a* — без впливу; *б* — після ММХА; *в* — після ММХС

ного інституту раку з перещепленою карциносаркомою Уокер-256. Трансплантацію пухлинних клітин карциносаркоми Уокер-256 здійснювали шляхом введення щурям у праве стегно 20% суспензії клітин в об'ємі 0,4 мл в середовищі 199. ДР вводили тваринам у дозі 1,5 мг/кг маси, НК — ДР 1,5 мг/кг,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3 мг/кг. РГТ і введення препаратів у хвостову вену тварин об'ємом 0,3 мл в розчині NaCl починали на 4-ту добу після перещеплення пухлини і проводили 1 раз у 2 доби. Весь курс складався з 5 ін'єкцій та 5 сеансів РГТ. Строк спостереження за тваринами становив 20 діб.

Внутрішньопухлинна температура не перевищувала  $37,9^\circ\text{C}$ . Об'єм пухлини заміряли і розраховували як описано в роботі [10].

Усі дослідження на тваринах здійснювали згідно з нормами, встановленими законом України № 3447-IV „Про захист тварин від жорстокого поводження”, а також прийнятими в Європейській конвенції із захисту хребетних тварин, яких використовують для експериментальних і наукових цілей від 20.09.1985 [11].

Для оцінки нелінійної динаміки росту пухлин тварин використовували фактор росту  $\varphi$  та коефіцієнт гальмування пухлини  $\kappa$  згідно з [12].

Статистичний аналіз вірогідності отриманих даних проводили за допомогою *t*-критерію Стьюдента з попередньою перевіркою гіпотези про нормальний закон розподілу випадкової величини за критерієм Колмогорова–Смірнова.

Аналіз магнітних характеристик (рис. 1, табл. 1) свідчить про те, що магнітний момент насичення ( $m_s$ ) для зразків  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  без впливу і після ММХА був на 4 і 7% відповідно більший, ніж для зразків  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Після ММХС магнітний момент насичення НК на основі ДР з  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  перевищував цей параметр для НК на основі ДР з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на 72%.

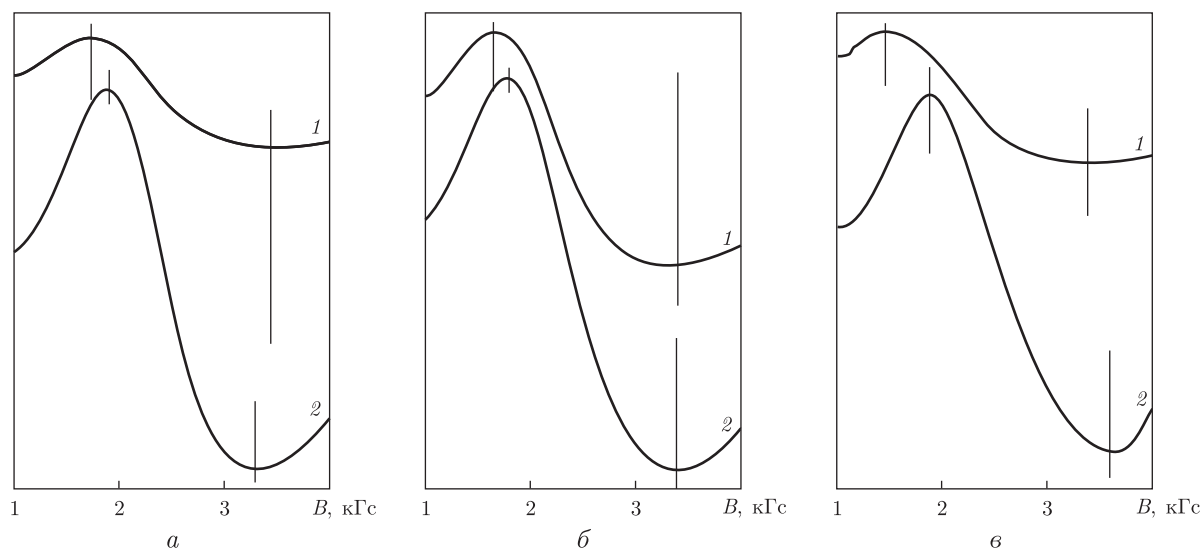


Рис. 2. Спектри ЕПР: *a* – без впливу; *б* – ММХА; *в* – ММХС; 1 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

На рис. 2 наведені спектри ЕПР досліджених зразків, а в табл. 2 – фактори спектроскопічного розщеплення  $g$  та інтегральної інтенсивності спектрів ЕПР. Відзначимо, що в досліджених зразках зміни інтегральної інтенсивності спектрів були подібними до змін магнітних моментів насичення. Так, після ММХА та ММХС інтегральна інтенсивність

Таблиця 1. Магнітні характеристики зразків

Серія досліджу	Магнітний момент насичення ( $m_s$ ), емо/г	Напруженість магнітного поля ( $H$ ), Е для $m_s$	Коерцитивна сила ( $H_c$ ), Е
ДР офіційний (без впливу), діамагнетик, $m = -0,200$ емо/г	—	—	—
ДР (ММХА), парамагнетик, $m = +0,06836$ емо/г	—	3000	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (без впливу)	63,243	3000	45,3
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (без впливу)	65,963	3000	22,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ММХА)	61,893	3000	57,1
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (ММХА)	66,422	3000	40,1
НК [ДР + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ММХС)]	17,567	3000	110,5
НК [ДР + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (ММХС)]	30,265	3000	42,8

Таблиця 2. Зміни  $g$ -фактору та інтегральної інтенсивності спектрів ЕПР наноконкрита та оксидів заліза після механомагнітного впливу

Серія досліджу	$g$ -фактор			Інтегральна інтенсивність спектрів ЕПР, відн. од.		
	Контроль (без обробки)	ММХА	ММХС	Контроль (без обробки)	ММХА	ММХС
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,71	2,79	—	1	1,02	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ДР	—	—	2,84	—	—	0,75
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,66	2,70	—	1	2,11	—
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + ДР	—	—	2,70	—	—	1,8

Таблиця 3. Вплив наноконкомплексів з доксорубіцину та оксидів заліза при радіочастотній гіпертермії на нелінійну динаміку росту карциносаркоми Уокер-256

Група тварин	Серія досліджу	Фактор росту пухлини ( $\varphi$ ), доба <sup>-1</sup>	Коефіцієнт гальмування росту пухлини ( $\kappa$ ), відн. од.
1	Контроль	0,592 ± 0,017	1,00
2	ОФ ДР	0,474 ± 0,009 <sup>1</sup>	1,25
3	ОФ ДР + РГТ	0,465 ± 0,007 <sup>1</sup>	1,28
4	НК [ДР+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] + РГТ	0,518 ± 0,012 <sup>1,2,3</sup>	1,14
5	НК [ДР+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] + РГТ	0,448 ± 0,012 <sup>1,4</sup>	1,32
6	НК [ДР+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] + РГТ	0,479 ± 0,005 <sup>1,4,5</sup>	1,24

<sup>1</sup>Статистично значущі відмінності порівняно з контролем з рівнем значущості  $p < 0,05$ .

<sup>2,3,4,5</sup>Статистично значущі відмінності порівняно з 2, 3, 4, 5 групами тварин з рівнем значущості  $p < 0,05$ .

спектрів зразків з Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> була істотно вищою. За умов ММХС фактор спектроскопічного розщеплення  $g$  зростає до величини 2,84 для наноконкомпозита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з ДР. Після ММХА та ММХС Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> підвищувався з 2,66 до 2,70. Це свідчить про можливі зміни в їх електронних структурах.

В табл. 3 наведені результати впливу НК та РГТ на нелінійну динаміку росту карциносаркоми Уокер-256 з 7-ї по 20-ту добу після перещеплення. Згідно з одержаними даними, найбільший протипухлинний вплив на динаміку росту карциносаркоми Уокер-256 спостерігався при введенні НК з ДР і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та подальшій РГТ, а найменший — при введенні НК з ДР і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> й подальшій РГТ. Введення НК з ДР та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> й подальша РГТ ініціювали проміжний ефект гальмування росту пухлини.

Отримані результати свідчать про те, що магнітні властивості ММХС НК й протипухлинний ефект були найбільшими при використанні протипухлинного НК на основі наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Механізм цього процесу полягає у впливі магнітних полів на окисно-відновні вільнорадикальні реакції та процеси переносу електронів в електрон-транспортних ланцюгах мітохондрій [13]. В прикладному аспекті це свідчить про наявність більшого потенційного ефекту магнетиту як складової протипухлинного НК, ніж маггеміту, принаймні з двох причин. Перша — це підвищення можливості цілеспрямованої доставки та локалізації в пухлині НК на основі Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> постійним магнітним полем. Друга, як це було раніше встановлено [14], — ініціація ЕО та НК порушень в електрон-транспортних ланцюгах мітохондрій при тотальному лізисі крист. Це було обумовлено максимальним вмістом комплексів негемового заліза з оксидом азоту. При цьому підвищилась індукція апоптозу і некрозу злоякісних пухлин та гальмування їх росту.

1. Roca A. G., Costa R., Rebollo A. F. et al. Progress in preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // J. Phys. D. Appl. Phys. — 2009. — **42**. — P. 1–11.
2. Nedelcu G. Magnetic nanoparticles impact on tumoral cells in the treatment by magnetic fluid hyperthermia // Dig. J. Nanomater. and Biostruct. — 2008. — **3**, No 3. — P. 103–107.
3. Maier-Hauff K., Rothe R., Scholz R. et al. Intracranial Thermotherapy using Magnetic Nanoparticles Combined with External Beam Radiotherapy: Results of a Feasibility Study on Patients with Glioblastoma Multiforme // J. Neuro-Oncol. — 2006. — **81**, No 1. — P. 53–60.
4. Сент-Дьєрди А. Биоэлектроника. Исследование в области клеточной регуляции, защитных механизмов и рака. — Москва: Мир, 1971. — 80 с.
5. Harris L. A. Polymer Stabilized Magnetite Nanoparticles and Poly(propylene oxide) Modified Styrene-Dimethacrylate Networks: Dis. — Blacksburg, Virginia, 2002. — 161 p.

6. Худяков И. В., Кузьмин В. А. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов // Успехи химии. — 1978. — 1. — С. 39–82.
7. Symons M., Gutteridge J. Free Radicals and Iron: Chemistry, Biology, and Medicine. — Oxford: Oxford Univ. Press, 1998. — 242 p.
8. Minotti G., Menna P., Salvatorelli E. et al. Anthracyclines: Molecular Advances and Pharmacologic Developments in Antitumor Activity and Cardiotoxicity // Luca Gianni. Pharmacol Rev. — 2004. — 56, No 2. — P. 185–229.
9. Орел В. Э., Шевченко А. Д., Мельник Ю. Г. и др. Физико-химические характеристики магниточувствительного наноконструкта, полученного с использованием механомагнетохимической технологии сухого синтеза // Металлофизика и новейшие технологии. — 2010. — 32, № 9. — С. 1157–1167.
10. Giuliani F. C., Kaplan N. O. New doxorubicin analogs active against doxorubicin-resistant colon tumor xenografts in the nude mouse // Cancer Res. — 1980. — 40. — P. 4682–4687.
11. Резников О. Проблеми етики при проведенні експериментальних медичних і біологічних досліджень на тваринах // Вісн. НАН України. — 2001. — № 1. — С. 5–7.
12. Эмануэль Н. М. Кинетика экспериментальных опухолевых процессов. — Москва: Наука, 1977. — 419 с.
13. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. — Новосибирск: Наука, 1978. — 208 с.
14. Орел В. Э., Щепотин И. Б., Смолянка И. И. и др. Радиочастотная гипертермия злокачественных новообразований, нанотехнологии и динамический хаос. — Тернополь: ТПМУ, Укрмедкнига, 2012. — 448 с.

Національний інститут раку, Київ  
 Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова  
 НАН України, Київ  
 Інститут експериментальної патології,  
 онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького  
 НАН України, Київ

Надійшло до редакції 25.06.2012

**В. Э. Орел, А. Д. Шевченко, И. И. Дзятковская, Н. А. Николов,  
 А. В. Романов, А. Ю. Рыхальский, А. П. Бурлака, С. Н. Лукин,  
 Н. Н. Дзятковская, И. Б. Щепотин**

**Сравнительный анализ магнитных характеристик  
 и противоопухолевого эффекта наноконструктов из наночастиц  
 оксидов железа и доксорубицина при радиочастотной гипертермии  
 карциносаркомы Уокер-256**

*Проведенное сравнительное исследование магнитных характеристик с помощью метода магнитометрии на вибрационном магнитометре и спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) наноконструктов из наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и противоопухолевого антибиотика доксорубицина показало, что изменения магнитных моментов насыщения были подобны изменениям интегральной интенсивности спектров ЭПР. Наибольшие магнитные моменты насыщения и интегральные интенсивности спектров ЭПР имели образцы с наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, которые в составе наноконструкта с доксорубицином обладали максимальным противоопухолевым эффектом при радиочастотной гипертермии карциносаркомы Уокер-256.*



V. E. Orel, A. D. Shevchenko, I. I. Dzyatkovskaya, N. A. Nikolov,  
A. V. Romanov, A. Y. Rihalsky, A. P. Burlaka, S. N. Lukin,  
N. N. Dzyatkovskaya, I. B. Schepotin

**Comparative analysis of magnetic properties and the antitumor effect  
of nanocomplexes from nanoparticles of iron oxides and doxorubicin  
during radiofrequency hyperthermia of Walker 256 carcinosarcoma**

*A comparative study of magnetic properties with the use of the method of magnetometry with a vibration magnetometer and electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of nanocomplexes of nanoparticles  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and antitumor antibiotic doxorubicin has shown that the changes in the saturation magnetic moments are similar to the changes in the integral intensity of EPR spectra. The greatest magnetic moments of saturation and the integral intensity of EPR spectra are characteristic samples of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in a nanocomplex with doxorubicin, which has the highest antitumor effect in radiofrequency hyperthermia of Walker 256 carcinosarcoma.*

## Інформація для авторів журналу «Доповіді Національної академії наук України»

Редакція журналу приймає для публікації повідомлення, що мають *мотивоване представлення* дійсного члена або члена-кореспондента НАН України з відповідної спеціальності. До статті додається супровідний лист організації, в якій виконано дослідження.

Журнал друкує не більше *трьох повідомлень одного автора* на рік. Повідомлення дійсних членів та членів-кореспондентів НАН України друкуються без обмежень.

У разі додаткового рецензування та переробки статті датою надходження вважається дата одержання редакцією її остаточного тексту. Прохання редакції про переробку не означає, що стаття прийнята до друку; після переробки вона знову розглядається редколегією. При відмові в публікації роботи редколегія залишає за собою право не повертати автору один екземпляр статті.

Повідомлення публікуються українською *або* російською мовою. Автор зазначає рубрику, в якій має публікуватися повідомлення, індекс за Універсальною 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 *подаються на окремій сторінці* (обов'язково вказати написання прізвищ та назву статті трьома мовами).

*Рукопис* та рисунки (*на окремій сторінці*) слід надсилати у *двох* екземплярах. Текст має бути підготовлений методом комп'ютерного набору та роздрукований на білому папері через 1,5 інтервала на одній стороні аркуша, розмір шрифту 14 пт.

Електронну версію статті автор надсилає на вимогу редакції безпосередньо при підготовці відповідного номеру журналу до друку (термін узгоджується в редакції). Файл статті подається у форматі **LaTeX2ε** 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 — gys1, gys2 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.