



ОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

4 • 2013

Науково-теоретичний журнал Президії Національної академії наук України



Заснований у 1939 р.

Виходить щомісяця

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ ЖУРНАЛУ

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

© Національна академія наук України, 2013

Зміст

Математика

- Городецький В. В., Мартинюк О. В.* Нелокальні за часом задачі для еволюційних рівнянь із псевдобесселевими операторами нескінченного порядку 7
- Миронюк М. В.* Теорема Хейде на \mathbf{a} -адических соленоидах 14
- Оліяр Ю. І., Сторож О. Г.* Абстрактні крайові оператори та деякі класи лінійних розширень лінійних відношень 19
- Шарко В. В.* Топологическая классификация функций 23

Інформатика та кібернетика

- Дейнека В. С.* Идентификация параметров задач массопереноса в нанопористых средах при известных суммарных распределениях массы 26
- Ємець О. О., Ємець Є. М., Олексійчук Ю. Ф.* Поліноміальний метод наближеного розв'язання комбінаторної задачі знаходження максимального потоку в мережі 33
- Михайлюк В. О.* Наближення до оптимальних сублінійних алгоритмів реоптимізації обмежених задач про узагальнену виконуваність 38
- Borysenko S. D., Ciarletta M., Iovane G., Piccirillo A. M., Zampoli V.* Control of hyperbolic equations 43

Механіка

- Хорошун А. С.* Об абсолютной параметрической устойчивости сингулярно возмущенных систем 53
- Чехов В. В.* Співвідношення тензорно-матричного вісесиметричного розрахунку великих деформацій методом скінчених елементів 59

Фізика

- Поп О. М., Стець М. В.* Моделі еволюції множин радіоактивних нуклідів рядів торію 232, урану 235, урану 238 та їх застосування 65

Матеріалознавство

- Коновал В. П., Уманський О. П., Костенко А. Д., Мелаз Л. М., Мосіна Т. В.*
Триботехнічні властивості електроіскрових покриттів із дибориду титану-хрому та композиційних матеріалів на його основі 72

Науки про Землю

- Арясова О. В., Хазан Я. М.* Взаимодействие мантийной конвекции с литосферой и происхождение кимберлитов 78

<i>Миненко П. А., Миненко Р. В.</i> Фильтрационные методы устойчивого решения обратных задач для конечных разностей поля	86
<i>Миرونцов Н. Л.</i> Один возможный способ повышения точности решения обратной задачи электрометрии скважин	93
<i>Осадчий В. И., Ковальчук Л. А.</i> Теоретические основы вероятностно-статистического разделения величины показателей химического состава водных объектов на природную и антропогенную составляющие	97

Хімія

<i>Братичак М. М., Страп Г. М., Астахова О. Т.</i> Новолачний фенолоформальдегідний олігомер, модифікований гліцидилметакрилатом	104
<i>Глоба Н. И., Присяжный В. Д., Никитенко В. Н., Кублановский В. С.</i> Электролитические сплавы олово — никель как анодные материалы литий-ионных аккумуляторов	110
<i>Демченко В. Л., Штомпель В. І., Рябов С. В., Кобилінський С. М., Керча Ю. Ю.</i> Мікрогетерогенна структура та термомеханічні властивості потрійних полімер-металевих систем	116
<i>Коротич О. І., Самченко Ю. М., Ульберг З. Р., Суходуб Л. Ф.</i> Магнітні гідрогелі на основі акрилових мономерів	123
<i>Тітов Ю. О., Білявина Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В.</i> Синтез та кристалічна структура ніобатостанату та танталостанату барію	130

Біологія

<i>Жук В. В., Бацманова Л. М., Мусієнко М. М.</i> Індукція екзогенним пероксидом водню адаптивної відповіді рослин пшениці на високотемпературний стрес	135
<i>Майстренко М. І., Рудь Ю. П., Матвієнко Н. М., Холодна Л. С., Бучацький Л. П.</i> Ідентифікація вірусу СуНV-3 методами електронної мікроскопії та полімеразної ланцюгової реакції	139

Біохімія

<i>Кот Ю. Г., Кот Е. В., Перский Е. Э., Поликарпова А. В., Алтухова Л. В.</i> Торможение развития локального лучевого ожога объемной аутотрансплантацией фибробластов	144
<i>Мельничук С. Д., Морозова В. С., Хиженяк С. В., Войціцький В. М.</i> Показники окисного фосфорилування мітохондрій кардіоміоцитів щурів за умов штучного гіпобіозу	148

Біофізика

<i>Броварець О. О.</i> Вплив модифікації урацилу на бар'єр таутомеризації зміщеної пари $\text{Gua} \cdot {}^5\text{XUra}$ у парі з вотсон-криківською геометрією $\text{Gua}^* \cdot {}^5\text{XUra}$: квантово-хімічне дослідження	154
---	-----

Медицина

- Боднар П. М., Динник О. Б., Михальчишин Г. П., Берегова Т. В., Кобиляк Н. М., Фалалеева Т. М., Кондро М. М.* Діагностична ефективність нового ультразвукового методу оцінки жорсткості печінки — еластографії хвилі зсуву у тварин з експериментальним ожирінням 159

Екологія

- Балакіна М. М., Кучерук Д. Д., Шкавро З. М., Александров М. В., Гончарук В. В.* Очищення стічних вод від амонійних сполук 167

Contents

Mathematics

- Gorodetsky V. V., Martynyuk O. V.* Problems nonlocal in time for evolution equations with pseudo-Bessel infinite-order operators 7
- Myronyuk M. V.* The Heyde theorem on a -adic solenoids 14
- Olijar Yu. I., Storozh O. G.* Abstract boundary operators and some classes of extensions for linear relations 19
- Sharko V. V.* Topological classification of functions 23

Information Science and Cybernetics

- Deineka V. S.* Parameter identification of mass transfer problems in nanoporous media under condition of known total mass distributions 26
- Iemets O. O., Yemets Ye. M., Oleksiichuk Yu. F.* An approximate polynomial method for solving a combinatorial problem of finding the maximum flow in a network 33
- Mikhailyuk V. A.* Approximation to the optimal sublinear algorithms for the reoptimization of bounded-degree problems of a general feasibility 38
- Borysenko S. D., Ciarletta M., Iovane G., Piccirillo A. M., Zampoli V.* Control of hyperbolic equations 43

Mechanics

- Horoshun A. S.* On the absolute parametric stability of singularly perturbed systems 53
- Chekhov V. V.* Relations for the tensor-matrix axisymmetric analysis of large strains by the finite element method 59

Physics

- Pop O. M., Stets M. V.* Models of evolution of the sets of radioactive ${}_{90}\text{Th}^{232}$, ${}_{92}\text{U}^{235}$, ${}_{92}\text{U}^{238}$ nuclide series and their applications 65

Materials science

- Konoval V. P., Umanskyi O. P., Kostenko A. D., Melakh L. M., Mosina T. V.* Tribotechnical properties of TiCrB_2 electric-spark coatings and TiCrB_2 -based composite materials 72

Geosciences

- Aryasova O. V., Khazan Ya. M.* Interaction of mantle convection with the lithosphere and kimberlite origin 78
- Minenko P. A., Minenko R. V.* Filtrational methods of steady solution of inverse problems for finite differences of the field 86
- Myrontsov M. L.* One possible method of accuracy increase for the solution of an inverse problem in borehole electrical measurements 93
- Osadchiy V. I., Kovalchuk L. A.* Theoretical bases for the probabilistic-statistical separation of the concentrations of dissolved substances in surface water bodies into natural and anthropogenic components 97

Chemistry

- Bratychak M. M., Strap G. M., Astachova O. T.* Novolac phenol-formaldehyde oligomer modified by glycidylmethacrylate 104
- Globa N. I., Prisyazhnyi V. D., Nikitenko V. N., Kublanovsky V. S.* Electrolytic Sn–Ni alloys as anodic materials for Li-ion batteries 110
- Demchenko V. L., Shtompel V. I., Riabov S. V., Kobylinsky S. M., Kercha Yu. Yu.* Microheterogeneous structure and thermomechanical properties of triple polymer-metal systems 116
- Korotych O. I., Samchenko Yu. M., Ulberg Z. R., Sukhodub L. F.* Magnetic hydrogels based on acrylic monomers 123
- Titov Y. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya., Slobodyanik M. S., Polybinskii V. V.* Synthesis and crystal structure of barium niobatostannate and tantalostannate 130

Biology

- Zhuk V. V., Batsmanova L. M., Mysienko M. M.* Induction of the adaptive reaction of wheat plants by exogenous hydrogen peroxide to high temperature stress 135
- Maistrenko M. I., Rud Y. P., Matvienko N. M., Holodna L. S., Buchackii L. P.* Identification of CyHV-3 virus by the methods of electron microscopy and PCR 139

Biochemistry

- Kot Yu. G., Kot K. V., Persky Ye. E., Polikarpova A. V., Altuhova L. V.* Inhibition of local radiation burn development by volume fibroblast autotransplantation 144
- Melnytschuk S. D., Morozova V. S., Khyzhnyak S. V., Voitsitsky V. M.* The oxidative phosphorylation parameters of cardiomyocyte mitochondria of rats under artificial hypobiosis 148

Biophysics

- Brovarets' O. O.* Effect of a modification of uracil on the tautomerization barrier of the wobble Gua ·⁵XUra base pair into the Gua* ·⁵XUra base pair with the Watson–Crick geometry: quantum-chemical study 154

Medicine

- Bodnar P. M., Dynnyk O. B., Mykhalchyshyn G. P., Beregova T. V., Kobyliak N. M., Falalyeyeva T. M., Kondro M. M.* Diagnostic efficacy of a new ultrasound method for assessing the liver stiffness – shear wave elastography in animals with experimental obesity . 159

Ecology

Balakina M. N., Kucheruk D. D., Shkavro Z. N., Alexandrov M. V., Goncharuk V. V.

The purification of wastewater from ammonium compounds 167

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 04.04.2013. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 18,06. Обл.-вид. арк. 16.

Тираж 251 прим. Зам. 3552. Ціна 28 грн.

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



УДК 517.956

В. В. Городецький, О. В. Мартинюк

Нелокальні за часом задачі для еволюційних рівнянь із псевдобесселевими операторами нескінченного порядку

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

Встановлено коректну розв'язність нелокальної багатоточкової за часом задачі для одного класу еволюційних псевдодиференціальних рівнянь нескінченного порядку у випадку, коли гранична функція є узагальненою функцією типу розподілів Соболева-Шварца.

На сьогодні предметом багатьох досліджень є псевдодиференціальні оператори (ПДО), які формально можна подати у вигляді $F_{\sigma \rightarrow x}^{-1}[a(t, x; \sigma)F_{x \rightarrow \sigma}]$, $\{x, \sigma\} \subset \mathbb{R}^n$, $t > 0$, де a — функція (символ), що задовольняє певні умови, F , F^{-1} — пряме та обернене перетворення Фур'є. Це зумовлено тим, що ПДО та рівняння із псевдодиференціальними операторами (ПДР) тісно пов'язані з важливими задачами аналізу сучасної математичної фізики, теорією ймовірностей, теорією фракталів, квантовою теорією поля. Особливо це стосується ПДО, побудованих за негладкими в точці $\sigma = 0$ і однорідними за цим аргументом символами. До класу ПДО природно віднести і оператори вигляду $F_B^{-1}[a(t, x; \sigma)F_B] \equiv A$, породжені перетвореннями Бесселя F_B та F_B^{-1} . Якщо символ a є цілою функцією аргументу σ , то еволюційні рівняння вигляду $\partial u / \partial t + Au = 0$ із вказаним оператором містять сингулярні рівняння з оператором Бесселя $B_\nu = d^2/dx^2 + (2\nu + 1)x^{-1}d/dx$, $\nu > -1/2$, який має в своїй структурі вираз $1/x$ і формально зображається у вигляді $B_\nu = F_B^{-1}[-\sigma^2 F_B]$. Якщо $a(t, x; \sigma) = P(t, x; \sigma)$, де P — поліном змінної σ при фіксованих t, x , що задовольняє певну умову “параболічності”, то таке рівняння належить до B -параболічних рівнянь, введених в [1], при цьому $A = P(t, x; B_\nu)$. Такі рівняння вироджуються на межі області й за своїми внутрішніми властивостями близькі до рівномірно параболічних рівнянь.

Еволюційні рівняння з оператором $A = F_B^{-1}[aF_B]$, де $a = a(\sigma)$ — однорідний, негладкий в точці 0 символ, що задовольняє певні умови, почали досліджувати В. В. Городецький та О. М. Ленюк [2]. Такий оператор надалі називатимемо псевдобесселевим. Для подальшого розвитку теорії ПДО та ПДР актуальним є питання про розширення класу еволюційних рівнянь із псевдобесселевими операторами, побудованими за негладкими символами, дослідження ПДР, які містять ПДО скінченного та нескінченного порядків вигляду

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

$f(A) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k A^k$, де $f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k$ — функція (зокрема, поліном), що задовольняє певні умови.

У цій роботі за допомогою символів з нового класу, введеного в [3], досліджуються властивості псевдобесселевих операторів нескінченного порядку $f(A)$, обґрунтовується зображення таких операторів у вигляді $f(A) = F_B[f(a)F_B^{-1}]$.

Для еволюційних рівнянь з операторами $f(A)$ на сьогодні не вивчені нелокальні багатоточкові за часом задачі. Взагалі, теорія нелокальних крайових задач як розділ загальної теорії крайових задач для рівнянь з частинними похідними інтенсивно розвивається з 70-х рр. минулого століття. Дослідження таких задач зумовлене багатьма застосуваннями в механіці, фізиці, хімії, біології, екології та інших природничо-наукових дисциплінах, які виникають при математичному моделюванні тих чи інших процесів [4–8].

Двоточкову за часом задачу для рівняння теплопровідності та B -параболічного рівняння зі сталими коефіцієнтами дослідив М. І. Матійчук [9]. Двоточкова та m -точкова ($m \geq 2$) за часом задачі для еволюційних рівнянь із псевдобесселевими операторами, побудованими за негладкими однорідними символами, незалежними від просторових змінних, досліджені в [10, 11]. Такі задачі мають природну постановку і в класах узагальнених функцій скінченного або нескінченного порядків, оскільки граничні функції можуть мати особливості в одній або декількох точках. Якщо ці особливості степеневого порядку, то такі функції допускають регуляризацію в просторах узагальнених функцій скінченного порядку типу розподілів Соболева–Шварца. Якщо ж порядок особливостей вищий за степеневий, то ці функції є узагальненими функціями нескінченного порядку (наприклад, ультрарозподілами, гіперфункціями). У даній роботі встановлюється коректна розв’язність нелокальної m -точкової ($m \geq 1$) за часом задачі для рівняння $\partial u/\partial t + f(A)u = 0$ у випадку, коли гранична функція є узагальненою функцією типу розподілів Соболева–Шварца.

1. Простори основних та узагальнених функцій. Нехай $M, \rho: \mathbb{R} \rightarrow [0, \infty)$ — неперервні, парні на \mathbb{R} функції, диференційовні, монотонно зростаючі на $(0, \infty)$, $M(0) = \rho(0) = 0$, $\lim_{x \rightarrow +\infty} M(x) = \lim_{x \rightarrow +\infty} \rho(x) = +\infty$, причому функція ρ опукла на $[0, +\infty)$, тобто:

$$\text{а) } \forall \{x_1, x_2\} \subset [0, +\infty): \rho(x_1) + \rho(x_2) \leq \rho(x_1 + x_2);$$

$$\text{б) } \forall \alpha \geq 1 \forall x \in [0, +\infty): \rho(\alpha x) \geq \alpha \rho(x);$$

$$\text{в) } \forall \alpha \in (0, 1) \forall x \in [0, \infty): \rho(\alpha x) \leq \alpha \rho(x).$$

Припускаємо також, що виконуються такі умови:

$$\forall \varepsilon > 0 \exists x_0 = x_0(\varepsilon) > 0 \forall x \geq x_0: \rho(\varepsilon x) \geq M(x),$$

$$\rho(x) \underset{x \rightarrow +0}{\sim} x^\gamma, \quad \gamma \in (1, +\infty), \quad M(x) \underset{x \rightarrow +0}{\sim} x^\beta, \quad \beta \in (0, 1],$$

де γ та β — фіксовані параметри.

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

$$\exists a_0 > 0 \forall k \in \mathbb{Z}_+ \exists c_k > 0 \forall x \in \mathbb{R} \setminus \{0\}:$$

$$M^k(x) |D_x^k \varphi(x)| \leq c_k \sum_{l=1}^k \rho^l(x) e^{-\rho(a_0 x)} \tag{1}$$

(якщо $k = 0$, то сума відсутня, якщо $k = 1$, то $l = 1$ і т. д.; якщо $k = 0$, то (1) справджується для всіх $x \in \mathbb{R}$; сталі $c_k, a_0 > 0$ залежать від функції φ).

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

$$\forall k \in \mathbb{N} \exists b_k > 0 \forall x \in \mathbb{R} \setminus \{0\}: |D_x^k \alpha(x)| \leq b_k |x|^{\gamma-k}, \quad (2)$$

крім того, $\exists b_0 > 0 \forall x \in \mathbb{R}: \alpha(x) \geq b_0 |x|^\gamma$. Умову (2) можна подати у вигляді

$$M^k(x) |D_x^k \alpha(x)| \leq b_k \rho(x), \quad x \in \mathbb{R} \setminus \{0\}, \quad k \in \mathbb{N},$$

де $M(x) = |x|$, $\rho(x) = |x|^\gamma$. Тоді (див. [3]) функція $\exp\{-\alpha(x)\}$ є елементом простору $\theta_{M,\rho}$ із вказаними функціями M і ρ (така функція використовується при дослідженні задачі Коші для еволюційних рівнянь із псевдодиференціальними операторами, для яких функція α є негладким у точці 0 однорідним символом).

Відзначимо основні властивості функцій з простору $\theta_{M,\rho}$, встановлені в [3]: у функції $D_x^k \varphi$, $\varphi \in \theta_{M,\rho}$, $x \neq 0$, $k \in \mathbb{N}$, існують скінченні односторонні границі $\lim_{x \rightarrow \pm 0} D_x^k \varphi(x)$, функція $D_x^{2k} \varphi$, $x \neq 0$, $k \in \mathbb{N}$, у точці $x = 0$ має усувний розрив, кожна функція $\varphi \in \theta_{M,\rho}$ у точці 0 задовольняє умову Діні. Про топологічну структуру простору $\theta_{M,\rho}$ див. [3].

Нехай ν — фіксоване число з множини $\{3/2; 5/2; 7/2; \dots\}$. На функціях з простору $\theta_{M,\rho}$ визначене перетворення Бесселя $F_{B_\nu} \equiv F_B$:

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

де j_ν — нормована функція Бесселя. Нехай $F_{B_\nu}[\theta_{M,\rho}] := \Phi_{\beta,\gamma}^\nu$. Елементами простору $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ є нескінченно диференційовні на \mathbb{R} функції, що задовольняють нерівності (див. [12]):

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

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

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

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

де $\Lambda(\xi) := 1 + \xi$, $\xi \in [0, \infty)$, $\tilde{\omega}_0 = \omega_0 - \varepsilon$, $0 < \varepsilon < 1$ — фіксований параметр. Перетворення Бесселя неперервно відображає $\theta_{M,\rho}$ на $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ [12]; на функціях із простору $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ визначене обернене перетворення Бесселя $F_{B_\nu}^{-1} \equiv F_B^{-1}$:

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

У просторі $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ визначений і є неперервним оператор узагальненого зсуву аргументу T_x^ξ , який відповідає оператору Бесселя [13]:

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

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

Символом $(\Phi_{\beta,\gamma}^\nu)'$ позначатимемо простір усіх лінійних неперервних функціоналів над відповідним простором основних функцій зі слабкою збіжністю, а його елементи називатимемо узагальненими функціями.

Оскільки в просторі $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ визначена операція узагальненого зсуву аргументу, то згортку узагальненої функції $f \in (\Phi_{\beta,\gamma}^\nu)'$ з основною задамо формулою

$$(f * \varphi)(x) = \langle f_\xi, T_x^\xi \varphi(x) \rangle \equiv \langle f_\xi, T_x^\xi \varphi(\xi) \rangle, \quad \varphi \in \Phi_{\beta,\gamma}^\nu,$$

при цьому $f * \varphi \in$ нескінченно диференційовною на \mathbb{R} функцією (індекс ξ в f_ξ означає, що функціонал f діє на $T_x^\xi \varphi(x)$ як функцію аргументу ξ).

Нехай $f \in (\Phi_{\beta,\gamma}^\nu)'$. Якщо $f * \varphi \in \Phi_{\beta,\gamma}^\nu$, $\forall \varphi \in \Phi_{\beta,\gamma}^\nu$, і із співвідношення $\varphi_\nu \rightarrow 0$ при $\nu \rightarrow \infty$ за топологією простору $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ випливає, що $f * \varphi_\nu \rightarrow 0$ при $\nu \rightarrow \infty$ за топологією простору $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$, то функціонал f називається згортувачем у просторі $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$. Надалі сукупність усіх таких згортувачів позначатимемо символом $(\Phi_{\beta,\gamma,*}^\nu)'$.

Оскільки $F_B[\varphi] \in \Phi_{\beta,\gamma}^\nu$, якщо $\varphi \in \theta_{M,\rho}$, то перетворення Бесселя узагальненої функції $f \in (\Phi_{\beta,\gamma}^\nu)'$ визначимо за допомогою співвідношення $\langle F_B[f], \varphi \rangle = \langle f, F_B[\varphi] \rangle$, $\varphi \in \theta_{M,\rho}$. Звідси, з властивостей лінійності і неперервності функціонала f та перетворення Бесселя випливає лінійність і неперервність функціонала $F_B[f]$, заданого на $\theta_{M,\rho}$.

2. Псевдобесселеві оператори нескінченного порядку. Нехай $M, \rho: \mathbb{R} \rightarrow [0, \infty)$ — функції, розглянуті в п. 1, $\gamma \in (1, +\infty) \setminus \{2, 3, 4, \dots\}$ — фіксоване число, $a: \mathbb{R} \rightarrow [0, \infty)$ — неперервна, парна на \mathbb{R} функція, однорідна порядку γ , нескінченно диференційовна на $\mathbb{R} \setminus \{0\}$, похідні якої задовольняють умову

$$\forall k \in \mathbb{N} \exists b'_k > 0 \quad \forall x \in \mathbb{R} \setminus \{0\}: \quad M^k(x) |D_x^k a(x)| \leq b'_k \rho(x),$$

причому

$$\exists c_0 > 0 \exists \tilde{c}_0 > 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}: \quad c_0 \rho(x) \leq a(x) \leq \tilde{c}_0 (1 + \rho(x)).$$

Безпосередньо переконуємося в тому, що функція a — мультиплікатор у просторі $\theta_{M,\rho}$. У зв'язку з цим розглянемо оператор $A: \Phi_{\beta,\gamma}^\nu \rightarrow \Phi_{\beta,\gamma}^\nu$, який задамо формулою $A\varphi = F_B[aF_B^{-1}[\varphi]]$, $\forall \varphi \in \Phi_{\beta,\gamma}^\nu$. Із властивостей перетворення Бесселя (прямого та оберненого) випливає лінійність і неперервність оператора A .

Говоритимемо, що в просторі $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ задано псевдобесселевий оператор нескінченного порядку $f(A) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k A^k$, де $f(x) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k x^k$, $x \in \mathbb{R}$, якщо для довільної основної функції $\varphi \in \Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ ряд $(f(A)\varphi)(x) := \sum_{k=1}^{\infty} c_k (A^k \varphi)(x)$ зображає деяку основну функцію з простору $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$. Виділимо тут класи функцій, за допомогою яких можна будувати оператори вказаного вигляду. Нехай функція $f(x) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k x^k$, $x \in \mathbb{R}$, допускає аналітичне продовження у всю комплексну площину і задовольняє умови:

$$(a) \exists d_0 > 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}: \quad f(x) \geq d_0 |x|;$$

- (б) $\forall k \in \mathbb{Z}_+ \exists p_k \in \mathbb{N} \exists \tilde{b}_k > 0 \forall x \in \mathbb{R}: |D_x^k f(x)| \leq \tilde{b}_k (1 + |x|)^{p_k}$;
 (в) $\forall \varepsilon > 0 \exists c_\varepsilon > 0 \forall z = x + iy \in \mathbb{C}: |f(z)| \leq c_\varepsilon (1 + |x|)^{p_0} e^{\rho(\varepsilon y)}$

(тут p_0 — стала з умови (б)).

Зазначимо, що з умови (б) випливає той факт, що функція f — мультиплікатор у просторі $\theta_{M,\rho}$.

Теорема 1. Якщо функція f задовольняє умови (б), (в), то в просторі $\Phi_{\beta,\gamma}^\nu$ визначений i є неперервним оператор $f(A) \equiv A_f$, при цьому $A_f \varphi = F_B[f(a)F_B^{-1}[\varphi]]$, $\varphi \in \Phi_{\beta,\gamma}^\nu$.

3. Нелокальні за часом багатоточкові задачі. Нехай $p \in \mathbb{N}$, $\{\gamma_i\}_{i=1}^p \subset (1, +\infty) \setminus \{2, 3, 4, \dots\}$ — фіксовані числа, причому $\gamma_1 < \gamma_2 < \dots < \gamma_p$; $M, \rho_i, a_{\gamma_i}: \mathbb{R} \rightarrow [0, \infty)$, $i \in \{1, \dots, p\}$, — функції, які задовольняють умови, сформульовані в п. п. 1, 2; $f(x) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k x^k$, $x \in \mathbb{R}$, — функція, розглянута в п. 2, $A_{f,i} \equiv A_i$, $i \in \{1, \dots, p\}$, — псевдобесселевий оператор нескінченного порядку, побудований за функціями f та a_{γ_i} .

Для еволюційного рівняння

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \sum_{i=1}^p A_i u = 0, \quad (t, x) \in (0, T] \times \mathbb{R} \equiv \Omega, \quad (3)$$

розглянемо багатоточкову за часом задачу

$$\mu u(t, \cdot)|_{t=0} - \sum_{k=1}^m \mu_k u(t, \cdot)|_{t=t_k} = \varphi, \quad (4)$$

де $T \in (0, \infty)$, $m \in \mathbb{N}$, $\{\mu, \mu_1, \dots, \mu_m\} \subset (0, \infty)$, $\{t_1, \dots, t_m\} \subset (0, T]$ — фіксовані числа, причому $\mu > \max\left\{\sum_{k=1}^m \mu_k, \mu_0 2^m\right\}$, $\mu_0 = \max\{\mu_1, \dots, \mu_m\}$, $0 < t_1 < t_2 < \dots < t_m \leq T$, $\varphi \in \Phi_{\beta,\gamma}^\nu$. За допомогою методу перетворення Бесселя знаходимо, що класичний розв'язок $u(t, \cdot) \in C^1((0, T], \Phi_{\beta,\gamma}^\nu)$ задачі (3), (4) подається у вигляді згортки:

$$u(t, x) = \Gamma(t, x) * \varphi(x) \equiv \int_0^\infty T_x^\xi \Gamma(t, x) \varphi(\xi) \xi^{2\nu+1} d\xi, \quad (t, x) \in \Omega,$$

де $\Gamma(t, x) = F_B[Q(t, \sigma)](x)$,

$$Q(t, \sigma) = \exp\left\{-t \sum_{i=1}^p f(a_i(\sigma))\right\} \left(\mu - \sum_{k=1}^m \mu_k \exp\left\{-t_k \sum_{i=1}^p f(a_i(\sigma))\right\}\right)^{-1}.$$

Основні властивості функції Γ наведемо у вигляді таких тверджень.

Лема 1. 1. При кожному $t \in (0, T]$ функція Γ , як функція аргументу x , є елементом простору $\Phi_{\beta,\gamma_1}^\nu$, при цьому справджуються оцінки

$$|D_x^s \Gamma(t, x)| \leq c_s \sum_{r=0}^{\infty} \tilde{\mu}^r (t+r)^{[\beta^{-1}[\gamma_1]]/\gamma_p - \delta(s)} ((t+rt_1)^{1/\gamma_1} + |x|)^{-(\omega_0+s)},$$

$$s \in \mathbb{Z}_+, \quad (t, x) \in \Omega,$$

де $\tilde{\mu} = \mu_0 2^m \mu^{-1} < 1$, $\delta(s) = \tilde{p}_s(\nu + 3/2 + [\beta^{-1}[\gamma_1]] + s)$, $\tilde{p}_s = \max\{p_0, p_1, \dots, p_s\}$ (p_0, p_1, \dots, p_s – сталі з умови (б), яку задовольняє функція f), стала $c_s > 0$ не залежить від t .

2. Функція $\Gamma(t, \cdot)$, $t \in (0, T]$, як абстрактна функція параметра t із значеннями в просторі $\Phi_{\beta, \gamma_1}^\nu$, диференційовна за t .

3. Функція Γ є розв'язком рівняння (3).

Оскільки $\Gamma(t, \cdot) \in \Phi_{\beta, \gamma_1}^\nu$ при кожному $t \in (0, T]$, то для довільного $\varphi \in (\Phi_{\beta, \gamma_1}^\nu)'$ існує згортка $\varphi * \Gamma(t, \cdot)$ (див. п. 1).

Лема 2. У просторі $(\Phi_{\beta, \gamma_1}^\nu)'$ справджуються граничні співвідношення:

$$a) \Gamma(t, \cdot) \rightarrow \left(\mu - \sum_{k=1}^m \mu_k \right) \delta, \quad t \rightarrow +0;$$

$$б) \mu \lim_{t \rightarrow +0} \Gamma(t, \cdot) - \sum_{k=1}^m \mu_k \lim_{t \rightarrow t_k} \Gamma(t, \cdot) = \delta \quad (\text{тут } \delta \text{ – дельта-функція Дірака});$$

$$в) \mu \lim_{t \rightarrow +0} \omega(t, \cdot) - \sum_{k=1}^m \mu_k \lim_{t \rightarrow t_k} \omega(t, \cdot) = \varphi, \quad \text{де } \omega(t, \cdot) = \varphi * \Gamma(t, \cdot), \quad \varphi \in (\Phi_{\beta, \gamma_1, *})', \quad (t, x) \in \Omega.$$

З леми 2 випливає, що нелокальну за часом m -точкову граничну умову (4) для рівняння (3) можна ставити і у випадку, коли φ – узагальнена функція з простору $(\Phi_{\beta, \gamma_1, *})'$, при цьому під розв'язком m -точкової задачі (3), (4) розумітимемо розв'язок рівняння (3), який задовольняє умову (4) з $\varphi \in (\Phi_{\beta, \gamma_1, *})'$ у сенсі узагальнених функцій, тобто

$$\mu \lim_{t \rightarrow +0} u(t, \cdot) - \sum_{k=1}^m \mu_k \lim_{t \rightarrow t_k} u(t, \cdot) = \varphi,$$

де границі розглядаються в просторі $(\Phi_{\beta, \gamma_1}^\nu)'$. Правильним є таке твердження.

Теорема 2. m -точкова задача (3), (4) з граничною функцією $\varphi \in (\Phi_{\beta, \gamma_1, *})'$ є коректно розв'язною; розв'язок дається формулою

$$u(t, x) = \varphi * \Gamma(t, x), \quad (t, x) \in \Omega;$$

при цьому $u(t, \cdot) \in \Phi_{\beta, \gamma_1}^\nu$ при кожному $t \in (0, T]$.

Зауваження. Функцію $\Gamma(t, x)$, яка має вказані властивості, називають фундаментальним розв'язком багаточкової задачі (3), (4).

1. Крехивский В. В., Матийчук М. И. Фундаментальные решения и задача Коши для линейных параболических систем с оператором Бесселя // Докл. АН СССР. – 1968. – **181**, № 6. – С. 1320–1323.
2. Городецький В. В., Ленюк О. М. Еволюційні рівняння з псевдобесселевими операторами // Доп. НАН України. – 2007. – № 8. – С. 11–15.
3. Мартинюк О. В. Задача Коші для сингулярних еволюційних рівнянь у зліченно-нормованих просторах нескінченно диференційовних функцій. I // Математичне та комп'ютерне моделювання. Сер. Фіз.-мат. науки: Зб. наук. праць. – 2011. – Вип. 5. – С. 179–192.
4. Шелухин В. В. Нелокальная по времени задача для уравнений динамики баротропного океана // Сиб. мат. журн. – 1995. – **36**, № 3. – С. 701–724.
5. Нахушев А. М. Уравнения математической биологии. – Москва: Высш. шк., 1995. – 301 с.
6. Нахушев А. М. Об одном приближенном методе решения краевых задач для дифференциальных уравнений и его приложение к динамике почвенной влаги и грунтовых вод // Дифференц. уравнения. – 1982. – **18**, № 1. – С. 72–81.
7. Белавин И. А., Катница С. П., Курдюмов С. П. Математическая модель глобальных демографических процессов с учетом пространственного распределения // Журн. вычисл. математики и мат. физики. – 1998. – **38**, № 6. – С. 885–902.

8. Майков А. Р., Поезд А. Д., Якушин С. А. Экономический метод вычисления нестационарных нелокальных по времени условий излучения для волновых систем // Там же. – 1990. – **30**, № 8. – С. 1267–1271.
9. Матійчук М. І. Параболічні сингулярні крайові задачі. – Київ: Ін-т математики НАН України, 1999. – 176 с.
10. Городецький В. В., Ленюк О. М. Двоточкова задача для одного класу еволюційних рівнянь // Мат. студії. – 2007. – **28**, № 2. – С. 175–182.
11. Городецький В. В., Спіжаска Д. І. Багатоточкова задача для еволюційних рівнянь з псевдобесселевими операторами // Доп. НАН України. – 2009. – № 12. – С. 7–12.
12. Мартинюк О. В. Задача Коші для сингулярних еволюційних рівнянь у зліченно-нормованих просторах нескінченно диференційовних функцій. II // Математичне та комп'ютерне моделювання. Сер. Фіз.-мат. науки: Зб. наук. праць. – 2012. – Вип. 6. – С. 157–171.
13. Левитан Б. И. Разложение по функциям Бесселя в ряды и интегралы Фурье // Успехи мат. наук. – 1951. – **6**, вып. 2. – С. 102–143.

Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича

Надійшло до редакції 13.09.2012

В. В. Городецкий, О. В. Мартынюк

Нелокальные по времени задачи для эволюционных уравнений с псевдобесселевыми операторами бесконечного порядка

Установлена корректная разрешимость нелокальной многоточечной по времени задачи для одного класса эволюционных псевдодифференциальных уравнений бесконечного порядка в случае, когда предельная функция есть обобщенной функцией типа распределений Соболева–Шварца.

V. V. Gorodetsky, O. V. Martynyuk

Problems nonlocal in time for evolution equations with pseudo-Bessel infinite-order operators

We have established the correct solvability of a multipoint problem nonlocal in time for a class of evolution pseudodifferential equations of infinite order when the limiting function is a generic function of distributions of the Sobolev–Schwartz type.

М. В. Миронюк

Теорема Хейде на \mathfrak{a} -адических соленоидах*(Представлено академиком НАН Украины Е. Я. Хрусловым)*

Согласно теореме Хейде, гауссовское распределение на действительной прямой характеризуется симметрией условного распределения одной линейной формы от независимых случайных величин при фиксированной другой. Рассмотрен аналог теоремы Хейде для \mathfrak{a} -адических соленоидов.

Одна из наиболее известных теорем математической статистики теорема Скитовича–Дармуа утверждает, что гауссовское распределение на вещественной прямой характеризуется независимостью линейных форм от независимых случайных величин [1, 2] (см. также [3, § 13.1]). Хейде доказал близкий результат, где вместо независимости линейных форм предполагалось, что условное распределение одной линейной формы при фиксированной второй симметрично.

Теорема Хейде [4] (см. также [3, § 13.4.1]). Пусть ξ_1, \dots, ξ_n , $n \geq 2$, — независимые случайные величины, α_j, β_j — ненулевые константы такие, что $\beta_i \alpha_i^{-1} \pm \beta_j \alpha_j^{-1} \neq 0$ при всех $i \neq j$. Если условное распределение линейной формы $L_2 = \beta_1 \xi_1 + \dots + \beta_n \xi_n$ при фиксированной $L_1 = \alpha_1 \xi_1 + \dots + \alpha_n \xi_n$ симметрично, то все случайные величины ξ_j — гауссовские.

В работах [5, 6] были доказаны аналоги теоремы Хейде для конечных абелевых групп, а в работах [7, 8] — для дискретных абелевых групп. В работе [9] теорема Хейде изучалась для произвольных локально компактных абелевых групп в случае, когда характеристические функции рассматриваемых распределений не обращаются в нуль. В [10] была сформулирована задача обобщения теоремы Хейде на \mathfrak{a} -адические соленоиды. В настоящей работе мы решаем эту задачу.

Прежде чем формулировать результаты работы, напомним некоторые определения и условимся об обозначениях. Пусть X — локально компактная сепарабельная абелева метрическая группа, $\text{Aut}(X)$ — группа топологических автоморфизмов X . Пусть $Y = X^*$ — группа характеров группы X . Если $\delta: X \rightarrow X$ — непрерывный гомоморфизм, то сопряженный гомоморфизм $\tilde{\delta}: Y \rightarrow Y$ определяется по формуле $(x, \tilde{\delta}y) = (\delta x, y)$ для всех $x \in X$, $y \in Y$. Отметим, что $\delta \in \text{Aut}(X)$ тогда и только тогда, когда $\tilde{\delta} \in \text{Aut}(Y)$. Если n — целое, $n \neq 0$, то через f_n обозначим гомоморфизм $f_n: X \rightarrow X$, определяемый формулой $f_n(x) = nx$. Обозначим через \mathbb{R} — группу вещественных чисел, через \mathbb{Z} — группу целых чисел, через \mathbb{Q} — рассматриваемую в дискретной топологии группу рациональных чисел, через $\mathbb{Z}(n)$ — конечную циклическую группу порядка n . Обозначим через $\mathbb{Z}(p^\infty)$ рассматриваемую в дискретной топологии группу корней степени p^n из единицы, где n принимает все неотрицательные целые значения (эту группу мы отождествляем с группой вычетов по модулю 1 группы p -ично рациональных чисел).

Пусть $\mathfrak{a} = (a_0, a_1, \dots)$, где все $a_j \in \mathbb{Z}$, $a_j > 1$. Напомним определение группы целых \mathfrak{a} -адических чисел $\Delta_{\mathfrak{a}}$. Как множество, $\Delta_{\mathfrak{a}}$ совпадает с декартовым произведением $\prod_{n=0}^{\infty} \{0, 1, \dots, a_n - 1\}$. Рассмотрим $\mathbf{x} = (x_0, x_1, x_2, \dots)$, $\mathbf{y} = (y_0, y_1, y_2, \dots) \in \Delta_{\mathfrak{a}}$, и определим

сумму $\mathbf{z} = \mathbf{x} + \mathbf{y}$ следующим образом. Пусть $x_0 + y_0 = t_0 a_0 + z_0$, где $z_0 \in \{0, 1, \dots, a_0 - 1\}$, $t_0 \in \{0, 1\}$. Предположим, что числа $z_0, z_1, \dots, z_k; t_0, t_1, \dots, t_k$ уже определены. Положим тогда $x_{k+1} + y_{k+1} + t_k = t_{k+1} a_{k+1} + z_{k+1}$, где $z_{k+1} \in \{0, 1, \dots, a_{k+1} - 1\}$, $t_{k+1} \in \{0, 1\}$. Таким образом по индукции определена последовательность $\mathbf{z} = (z_0, z_1, z_2, \dots)$. Множество $\Delta_{\mathbf{a}}$ с определенным выше сложением является абелевой группой, нейтральный элемент которой — последовательность в $\Delta_{\mathbf{a}}$, состоящая из нулей. Рассмотрим $\Delta_{\mathbf{a}}$ в топологии произведения. Полученная группа называется группой целых \mathbf{a} -адических чисел. Если $\mathbf{a} = (p, p, \dots, p, \dots)$, где p — простое число, то соответствующая группа называется группой p -адических целых чисел и обозначается через Δ_p . Отметим, что $\Delta_p^* \approx \mathbb{Z}(p^\infty)$ (см. [11, § 25.2]).

Рассмотрим группу $\mathbb{R} \times \Delta_{\mathbf{a}}$. Пусть B — подгруппа в $\mathbb{R} \times \Delta_{\mathbf{a}}$ вида $B = \{(n, n\mathbf{u})\}_{n=-\infty}^{\infty}$, где $\mathbf{u} = (1, 0, \dots, 0, \dots)$. Фактор-группа $\Sigma_{\mathbf{a}} = (\mathbb{R} \times \Delta_{\mathbf{a}})/B$ называется \mathbf{a} -адическим соленоидом. Группа $\Sigma_{\mathbf{a}}$ компактна, связна и имеет размерность один [11, 10.12, 10.13, 24.28]. Группа характеров группы $\Sigma_{\mathbf{a}}$ топологически изоморфна подгруппе $H_{\mathbf{a}} \subset \mathbb{Q}$ вида

$$H_{\mathbf{a}} = \left\{ \frac{m}{a_0 a_1 \cdots a_n} : n = 0, 1, \dots; m \in \mathbb{Z} \right\}.$$

Не ограничивая общности, мы будем считать, что если $X = \Sigma_{\mathbf{a}}$, то $Y = X^* = H_{\mathbf{a}}$.

Пусть $\hat{\mu}(y) = \int_X (x, y) d\mu(x)$ — характеристическая функция распределения μ на X .

Распределение $\gamma \in \mathcal{M}^1(X)$ называется гауссовским [12, § 4.6], если его характеристическая функция представима в виде

$$\hat{\gamma}(y) = (x, y) \exp\{-\varphi(y)\},$$

где $x \in X$, а $\varphi(y)$ — непрерывная неотрицательная функция на Y , удовлетворяющая уравнению

$$\varphi(u + v) + \varphi(u - v) = 2[\varphi(u) + \varphi(v)], \quad u, v \in Y.$$

Отметим, что если $X = \Sigma_{\mathbf{a}}$, то $\varphi(y) = \lambda y^2$, где $\lambda \geq 0$, $y \in Y = H_{\mathbf{a}}$.

Заметим, что носитель гауссовского распределения на произвольной локально компактной абелевой группе X — это класс смежности некоторой связной подгруппы группы X . Тогда если γ — невырожденное гауссовское распределение на группе $X = \Sigma_{\mathbf{a}}$, то $\sigma(\gamma) = X$. Обозначим через $\Gamma(X)$ множество гауссовских распределений на X .

Обозначим через $I(X)$ множество идемпотентных распределений на X , т. е. множество сдвигов распределений Хаара m_K компактных подгрупп K группы X . Отметим, что если распределение $\mu \in \Gamma(X) * I(X)$, т. е. $\mu = \gamma * m_K$, где $\gamma \in \Gamma(X)$, то μ инвариантно относительно компактной подгруппы $K \subset X$ и при естественном гомоморфизме $X \mapsto X/K$ μ индуцирует на фактор-группе X/K гауссовское распределение.

Пусть ξ_1, ξ_2 — независимые случайные величины со значениями в группе $X = \Sigma_{\mathbf{a}}$ и с распределениями μ_1, μ_2 . Рассмотрим линейные формы $L_1 = \alpha_1 \xi_1 + \alpha_2 \xi_2$ и $L_2 = \beta_1 \xi_1 + \beta_2 \xi_2$, где $\alpha_j, \beta_j \in \text{Aut}(X)$ и $\beta_1 \alpha_1^{-1} \pm \beta_2 \alpha_2^{-1} \in \text{Aut}(X)$. Предположим, что условное распределение линейной формы L_2 при фиксированной L_1 симметрично. Изучая возможные распределения μ_j на X , можно считать, что $L_1 = \xi_1 + \xi_2$ и $L_2 = \delta_1 \xi_1 + \delta_2 \xi_2$, где $\delta_j \in \text{Aut}(X)$ и $\delta_1 \pm \delta_2 \in \text{Aut}(X)$. Действительно, вводя новые независимые случайные величины $\xi'_j = \alpha_j \xi_j$, $j = 1, 2$, мы сводим задачу к такому виду форм. Заметим, что любой топологический автоморфизм δ группы X имеет вид

$$\delta = f_p f_q^{-1}$$

при некоторых взаимно простых p и q , где $f_p, f_q \in \text{Aut}(X)$. Поскольку при любом $\delta \in \text{Aut}(X)$ условное распределение линейной формы L_2 при фиксированной L_1 симметрично тогда и только тогда, когда условное распределение линейной формы δL_2 при фиксированной L_1 симметрично, то, не ограничивая общности, можно с самого начала предполагать, что $L_1 = \xi_1 + \xi_2$, $L_2 = p\xi_1 + q\xi_2$, где $p, q \in \mathbb{Z}$, $pq \neq 0$, p и q — взаимно просты, $f_p, f_q, f_{p \pm q} \in \text{Aut}(X)$. Сформулируем теперь основной результат работы.

Теорема 1. Пусть $X = \Sigma_{\mathbf{a}}$. Предположим, что $f_p, f_q, f_{p \pm q} \in \text{Aut}(X)$, p и q взаимно просты. Имеют место следующие утверждения:

1. Пусть $pq = -3$. Пусть ξ_1, ξ_2 — независимые случайные величины со значениями в группе X и с распределениями μ_1, μ_2 . Если условное распределение линейной формы $L_2 = p\xi_1 + q\xi_2$ при фиксированной $L_1 = \xi_1 + \xi_2$ симметрично, то по крайней мере одно из распределений $\mu_j \in \Gamma(X) * I(X)$.

2. Пусть $pq \neq -3$. Тогда существуют независимые случайные величины ξ_1, ξ_2 со значениями в группе X и с распределениями μ_1, μ_2 такими, что условное распределение линейной формы $L_2 = p\xi_1 + q\xi_2$ при фиксированной $L_1 = \xi_1 + \xi_2$ симметрично, а распределения $\mu_j \notin \Gamma(X) * I(X)$, $j = 1, 2$.

Теорему 1 можно рассматривать как групповой аналог теоремы Хейде для \mathbf{a} -адических соленоидов. Для доказательства теоремы 1 нам понадобится несколько утверждений.

Лемма 1. Пусть X — локально компактная сепарабельная абелева метрическая группа. Пусть ξ_1, ξ_2 — независимые случайные величины со значениями в группе X и с распределениями μ_1, μ_2 . Рассмотрим линейные формы $L_1 = \alpha_1\xi_1 + \alpha_2\xi_2$ и $L_2 = \beta_1\xi_1 + \beta_2\xi_2$, где α_j, β_j — непрерывные гомоморфизмы группы X . Условное распределение линейной формы L_2 при фиксированной L_1 симметрично тогда и только тогда, когда характеристические функции распределений μ_j удовлетворяют уравнению

$$\widehat{\mu}_1(\widetilde{\alpha}_1 u + \widetilde{\beta}_1 v) \widehat{\mu}_2(\widetilde{\alpha}_2 u + \widetilde{\beta}_2 v) = \widehat{\mu}_1(\widetilde{\alpha}_1 u - \widetilde{\beta}_1 v) \widehat{\mu}_2(\widetilde{\alpha}_2 u - \widetilde{\beta}_2 v), \quad u, v \in Y.$$

Лемма 1 доказана в [10, 16.1] в случае, когда $\alpha_j, \beta_j \in \text{Aut}(X)$. Приведенное в [10, 16.1] доказательство справедливо для произвольных непрерывных гомоморфизмов α_j, β_j группы X .

Лемма 2. Пусть либо $|q| = 2$, либо $q = 4m + 3$, где m — некоторое целое число. Пусть $X = \Delta_2$. Тогда существуют независимые одинаково распределенные случайные величины ξ_1, ξ_2 со значениями в группе X и с распределением μ такие, что условное распределение линейной формы $L_2 = \xi_1 + q\xi_2$ при фиксированной $L_1 = \xi_1 + \xi_2$ симметрично, а распределение $\mu \notin I(X)$.

Лемма 3. Пусть $q = 4m + 1$, где $m \notin \{0, -1\}$. Пусть $|2m + 1| = p_1^{l_1} \times \dots \times p_k^{l_k}$ — разложение числа $|2m + 1|$ на простые множители. Пусть $X = \Delta_{p_1} \times \dots \times \Delta_{p_k}$. Тогда существуют независимые одинаково распределенные случайные величины ξ_1, ξ_2 со значениями в группе X и с распределением μ такие, что условное распределение линейной формы $L_2 = \xi_1 + q\xi_2$ при фиксированной $L_1 = \xi_1 + \xi_2$ симметрично, а распределение $\mu \notin I(X)$.

Лемма 4. Пусть $X = \Sigma_{\mathbf{a}}$. Если $f_n \in \text{Aut}(X)$, где $n = p_1^{l_1} \times \dots \times p_k^{l_k}$ — разложение числа n на простые множители, то группа X содержит подгруппу, топологически изоморфную $\Delta_{p_1} \times \dots \times \Delta_{p_k}$.

Лемма 5. Пусть X — локально компактная сепарабельная абелева метрическая группа, $\delta_1, \delta_2 \in \text{Aut}(X)$. Пусть ξ_1, ξ_2 — независимые случайные величины со значениями в группе X и с распределениями μ_1, μ_2 . Линейные формы $L_1 = \xi_1 + \xi_2$ и $L_2 = \delta_1\xi_1 + \delta_2\xi_2$

независимы тогда и только тогда, когда характеристические функции распределений μ_j удовлетворяют уравнению

$$\widehat{\mu}_1(u + \widetilde{\delta}_1 v) \widehat{\mu}_2(u + \widetilde{\delta}_2 v) = \widehat{\mu}_1(u) \widehat{\mu}_1(\widetilde{\delta}_1 v) \widehat{\mu}_2(u) \widehat{\mu}_2(\widetilde{\delta}_2 v), \quad u, v \in Y.$$

Лемма 5 доказана в [10, 10.1] в случае, когда $\alpha_j, \beta_j \in \text{Aut}(X)$. Приведенное в [10, 10.1] доказательство справедливо для произвольных непрерывных гомоморфизмов α_j, β_j группы X .

Лемма 6. Пусть X — локально компактная сепарабельная абелева метрическая группа, δ_1, δ_2 — непрерывные гомоморфизмы группы X . Пусть ξ_1, ξ_2 — независимые случайные величины со значениями в группе X и с распределениями μ_1, μ_2 . Тогда если условное распределение линейной формы $L_2 = \delta_1 \xi_1 + \delta_2 \xi_2$ при фиксированной $L_1 = \xi_1 + \xi_2$ симметрично, то линейные формы $L'_1 = (\delta_1 + \delta_2) \xi_1 + 2\delta_2 \xi_2$ и $L'_2 = 2\delta_1 \xi_1 + (\delta_1 + \delta_2) \xi_2$ независимы.

Замечание 1. Из леммы 6 следует, что теорема Хейде на группе \mathbb{R} при $n = 2$ может быть получена из теоремы Скитовича–Дармуа.

Замечание 2. Утверждение 1 теоремы 1 не может быть усилено до утверждения, что оба распределения $\mu_j \in \Gamma(X) * I(X)$. Другими словами, при $pq = -3$ существуют независимые случайные величины ξ_1, ξ_2 со значениями в группе X и с распределениями μ_1, μ_2 такими, что условное распределение линейной формы $L_2 = p\xi_1 + q\xi_2$ при фиксированной $L_1 = \xi_1 + \xi_2$ симметрично, и одно из распределений $\mu_j \notin \Gamma(X) * I(X)$.

Замечание 3. Заметим, что в теореме 1 мы предполагаем, что на группе $X = \Sigma_{\mathbf{a}}$ при некоторых взаимно простых p и q существуют автоморфизмы f_p и f_q такие, что $f_{p \pm q} \in \text{Aut}(X)$. Группы $X = \Sigma_{\mathbf{a}}$, обладающие этим свойством, нетрудно описать. Для этого необходимо и достаточно, чтобы $f_2, f_3 \in \text{Aut}(X)$.

Замечание 4. Отметим, что если в теореме 1 распределения μ_1, μ_2 такие, что их характеристические функции не обращаются в нуль, то $\mu_1, \mu_2 \in \Gamma(X)$. Действительно, из условий на коэффициенты форм следует, что одно из чисел $p, q, p \pm q$ четно. Значит, $f_2 \in \text{Aut}(X)$. Следовательно, группа $X = \Sigma_{\mathbf{a}}$ не содержит элементов порядка 2. Искомое утверждение вытекает теперь из следующей теоремы, доказанной в [9]. Пусть X — локально компактная сепарабельная абелева метрическая группа, не содержащая элементов порядка 2. Пусть ξ_1, ξ_2 — независимые случайные величины со значениями в группе X и с распределениями μ_1, μ_2 . Рассмотрим линейные формы $L_1 = \xi_1 + \xi_2$ и $L_2 = \delta_1 \xi_1 + \delta_2 \xi_2$, где $\delta_j, \delta_1 \pm \delta_2 \in \text{Aut}(X)$. Если условное распределение линейной формы L_2 при фиксированной L_1 симметрично, то распределения $\mu_1, \mu_2 \in \Gamma(X)$.

Работа выполнена при поддержке украинско-французской программы DNIPRO 2013–2014 “Вероятностные задачи в спектральной теории и на группах”.

1. Darrois G. Analyse generale des liaisons stochastiques // Rev. Inst. Intern. Stat. – 1953. – **21**. – P. 2–8.
2. Скитович В. П. Об одном свойстве нормального распределения // Докл. АН СССР. – 1953. – **89**, № 2. – С. 217–219.
3. Каган А. М., Линник Ю. В., Рао С. Р. Характеризационные задачи математической статистики. – Москва: Наука, 1972. – 656 с.
4. Heyde C. C. Characterization of the normal law by the symmetry of a certain conditional distribution // Sankhya. Ser. A. – 1970. – **32**. – P. 115–118.
5. Feldman G. M. On the Heyde theorem for finite Abelian groups // J. Theoret. Probab. – 2004. – **17**. P. 929–941.
6. Миронюк М. В., Фельдман Г. М. Об одной характеризационной теореме на конечных абелевых группах // Сиб. мат. журн. – 2005. – **46**, № 2. – С. 403–415.

7. *Feldman G. M.* On the Heyde theorem for discrete Abelian groups // *Studia Math.* – 2006. – **177**, No 1. – P. 67–79.
8. *Myronyuk M. V.* Heyde's characterization theorem for discrete Abelian groups // *J. Austral. Math. S.* – 2010. – **88**. – P. 93–102.
9. *Feldman G. M.* On a characterization theorem for locally compact Abelian groups // *Probab. Theory Relat. Fields.* – 2005. – **133**. – P. 345–357.
10. *Feldman G. M.* Functional equations and characterization problems on locally compact Abelian groups. EMS Tracts in Mathematics. Vol. 5. – Zürich: European Math. Society, 2008. – 256 p.
11. *Hewitt E., Ross K. A.* Abstract harmonic analysis. Vol. 1. – Berlin; Göttingen; Heidelberg: Springer, 1963. – 540 p.
12. *Parthasarathy K. R.* Probability measures on metric spaces. – New York; London: Academic Press, 1967. – 276 p.

Фізико-технічний інститут
низьких температур ім. Б. І. Веркина
НАН України, Харків

Поступило в редакцію 15.10.2012

М. В. Миронюк

Теорема Хейде на \mathfrak{a} -адичних соленоїдах

Згідно з теоремою Хейде, гауссів розподіл на дійсній прямій характеризується симетрією умовного розподілу однієї лінійної форми від незалежних випадкових величин при фіксованій іншій. Розглянуто аналог теореми Хейде для \mathfrak{a} -адичних соленоїдів.

M. V. Myronyuk

The Heyde theorem on \mathfrak{a} -adic solenoids

According to the Heyde theorem, the Gaussian distribution on a real line is characterized by the symmetry of a conditional distribution of one linear form of independent random variables given another one. An analog of the Heyde theorem on \mathfrak{a} -adic solenoids is considered.

Ю. І. Оліяр, О. Г. Сторож

Абстрактні крайові оператори та деякі класи лінійних розширень лінійних відношень

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

У термінах абстрактних крайових операторів встановлено умови взаємної спряженості двох лінійних відношень у гільбертовому просторі, а також дано опис максимально дисипативних розширень симетричного відношення.

Теорія лінійних відношень (“багатозначних операторів”) у гільбертових просторах була започаткована, мабуть, у статті Р. Аренса [1] і знайшла свій подальший розвиток в [2, 3] та в працях багатьох інших математиків. Нагадаємо, що якщо H — гільбертів простір (зі скалярним добутком $(\cdot | \cdot)$), то (замкненим) лінійним відношенням у H називають (замкнений) лінійний многовид у $H^2 \stackrel{\text{def}}{=} H \oplus H$. Для кожного лінійного відношення $T \subset H^2$ існує спряжене $T^* \subset H^2$ відношення, яке визначається так: $T^* = \widehat{J}T^\perp = T^*(= (\widehat{J}T)^\perp)$, де $\forall (y, y') \in T$ $\widehat{J}(y, y') = (-iy', iy)$ (тут \perp — символ ортогонального доповнення в H^2). Відношення $T \subset H^2$ називають симетричним (самоспряженим), якщо $T \subset T^*$ (відповідно $T = T^*$). Це відношення називається дисипативним (акумулятивним), якщо $\forall (y, y') \in T$ $\text{Im}(y' | y) \geq 0$ (≤ 0) і максимально дисипативним (максимально акумулятивним), якщо, крім цього, воно не має в H^2 нетривіальних дисипативних (акумулятивних) розширень.

Зазначимо, що лінійні відношення, породжені диференціальними рівняннями (виразами), були об'єктами дослідження, наприклад, у [4–6] і що нижче систематично застосовуються такі позначення: $D(T)$, $R(T)$, $\ker T$ — відповідно область визначення, область значень та многовид нулів оператора T ; $(\cdot | \cdot)_X$ — символ скалярного добутку в гільбертовому просторі X ; \mathbb{I}_X — оператор тотожного перетворення в просторі X ; \oplus , \ominus — символи ортогональної суми та ортогонального доповнення відповідно; якщо $A_i: X \rightarrow Y_i$ ($1, \dots, n$) — лінійні оператори, то запис $A = A_1 \oplus \dots \oplus A_n$ означає, що для будь-якого $x \in X$ $Ax = (A_1x, \dots, A_nx)$; \overline{E} — замикання множини E ; T^* — оператор, спряжений з оператором T .

Роль вихідного об'єкта відіграє пара (L, L_0) замкнених лінійних відношень таких, що $L_0 \subset L \subset H^2$.

Критерій взаємної спряженості двох замкнених лінійних відношень. Покладемо $M_0 = L^*$, $M = L_0^*$. Будь-яке замкнене лінійне відношення $L_1(M_1)$ таке, що $L_0 \subset L_1 \subset L$ (відповідно $M_0 \subset M_1 \subset M$) називатимемо власним розширенням $L_0(M_0)$. Нижче встановлено критерій взаємної спряженості відношень L_1 та M_1 .

Означення 1. Нехай G — (допоміжний) гільбертів простір, а $U \in B(L, G)$. Пара (G, L) називається крайовою парою для (L, L_0) , якщо $R(U) = G$, $\ker U = L_0$.

Теорема 1. Нехай (G_L, U) та (G_M, U) — крайові пари (L, L_0) та (M, M_0) відповідно. Тоді існує єдине відображення $E: G_L \rightarrow G_M$ таке, що

$$E \in B(G_L, G_M), \quad E^{-1} \in B(G_M, G_L), \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \forall \hat{y} = (y, y') \in L, \quad \forall \hat{z} = (z, z') \in MU \quad (y' | z) - (y | z') &= (i\hat{J}\hat{y} | \hat{z})_{H^2} = \\ &= (EU(\hat{y}) | V\hat{z})_{G_M} = (U\hat{y} | E^*V\hat{z})_{G_L}. \end{aligned} \quad (2)$$

Наслідок 1. Нехай G_1, G_2 — гільбертові простори, $U_i \in \mathcal{B}(L, G_i)$ ($i = 1, 2$), $G = G_1 \oplus G_2$, $U = U_1 \oplus U_2$. Припустимо, що (G, U) — крайова пара для (L, L_0) . Тоді існують єдині $\widetilde{U}_1 \in \mathcal{B}(M, G_2)$, $\widetilde{U}_2 \in \mathcal{B}(M, G_1)$ такі, що $(\widetilde{G}, \widetilde{U})$, де $\widetilde{G} = G_2 \oplus G_1$, $\widetilde{U} = \widetilde{U}_1 \oplus \widetilde{U}_2$, є крайовою парою для (M, M_0) і

$$(\forall \hat{y} \in L) \quad (\forall \hat{z} \in M) \quad (i\hat{J}\hat{y} | \hat{z})_{H^2} = (iJU\hat{y} | \widetilde{U}\hat{z})_{\widetilde{G}} = (U_1\hat{y} | \widetilde{U}_2\hat{z})_{G_1} - (U_2\hat{y} | \widetilde{U}_1\hat{z})_{G_2}, \quad (3)$$

де

$$(\forall h_1 \in G_1) \quad (\forall h_2 \in G_2) \quad J(h_1, h_2) = (ih_2, -ih_1). \quad (4)$$

Зауваження 1. Міркуючи так, як у [7], неважко перекоонатися, що в умовах наслідку 1

$$U_1\widetilde{JU}_1^* = 0, \quad U_1\widetilde{JU}_2^* = iI_{G_1}, \quad U_2\widetilde{JU}_1^* = -iI_{G_2}, \quad U_2\widetilde{JU}_2^* = 0. \quad (5)$$

Твердження 1. Нехай $G_i, U_i, \widetilde{U}_i$ ($i = 1, 2$) такі, як у наслідку 1, а $L_1 \stackrel{\text{def}}{=} \ker U_1$. Тоді $L_1^* \stackrel{\text{def}}{=} \ker \widetilde{U}_1$.

Теорема 2. Припустимо, що $L_0 \subset L_1 = \overline{L_1} \subset L$, G — гільбертів простір, причому $\dim G = \dim(L \ominus L_0)$. Тоді:

а) існують ортогональний розклад $G = G_1 \oplus G_2$ та оператори

$$U_1 \in \mathcal{B}(L, G_1), \quad V_1 \in \mathcal{B}(M, G_2) \quad (6)$$

такі, що

$$L_1 = \ker U_1, \quad L_1^* = \ker V_1, \quad (7)$$

а отже,

$$\ker U_1 \supset L_0, \quad \ker V_1 \supset M_0; \quad (8)$$

б) не зменшуючи загальності, можна вважати, що

$$R(U_1) = G_1, \quad R(V_1) = G_2. \quad (9)$$

Беручи до уваги теорему 2, бачимо, що природним чином постає така задача.

Нехай:

а) $G = G_1 \oplus G_2$ (де G_1, G_2 — гільбертові простори), $\dim G = \dim(L \ominus L_0)$, а оператори U_1, V_1 задовольняють (6) та (8);

б)

$$L_1 = \ker U_1, \quad M_1 = \ker V_1. \quad (10)$$

Встановити критерій взаємної спряженості відношень L_1 та M_1 .

Відповідь на це питання дає така теорема.

Теорема 3. Відношення L_1 та M_1 (див. (6), (8) та (10)) є взаємно спряженими тоді і тільки тоді, коли $\ker U_1 = L_0 \oplus \widehat{JR}(V_1^*)$.

Максимально дисипативні розширення симетричних відношень. Розглянемо ситуацію, коли L_0 — симетричне відношення в H , а $L = L_0^*$, і опишемо максимально дисипативні розширення відношення L_0 . У випадку, коли L_0 — щільно визначений оператор з однаковими дефектними числами (в теорії лінійних відношень оператор ототожнюють з його графіком), такий опис наведено у [8–10]. Випадок, коли оператор є скінченновимірним звуженням (щільно визначеного) симетричного оператора, досліджено в [11, 12].

Перш ніж переходити до конкретних формулювань, зазначимо, що нижче використовуються такі позначення:

$$\widehat{H}_L = L \ominus L_0, \quad H_L^\pm = \ker(L \mp i\mathbb{I}_H) (= \{y \in H : (y, \pm iy) \in L\}),$$

$$\widehat{H}_L^\pm = \{(y, \pm iy) \in H^2 : y \in \widehat{H}_L^\pm\}, \quad m^\pm = \dim(H_L^\pm) (= \dim \widehat{H}_L^\pm).$$

Відомо [2], що $\widehat{H}_L = \widehat{H}_L^+ \oplus \widehat{H}_L^-$, тобто $L = L_0 \oplus \widehat{H}_L^+ \oplus \widehat{H}_L^-$.

Означення 2. Нехай G^+, G^- — (допоміжні) гільбертові простори, $\delta_\pm \in \mathcal{B}(L, G^\pm)$, $G \stackrel{\text{def}}{=} G^+ \oplus G^-$, $\delta = \delta_+ \oplus \delta_-$.

Набір $(G^+, G^-, \delta_+, \delta_-)$ називається граничною четвіркою для L_0 якщо:

а) $\dim G^\pm = m^\pm$;

б) $\ker \delta = L_0$;

в) $R(\delta) = G$;

г) $(\forall \widehat{y} \in L) (\forall \widehat{z} \in L) (i\widehat{J}\widehat{y} | \widehat{z})_{H^2} = i[(\delta_+\widehat{y} | \delta_+\widehat{z})_{G^+} - (\delta_-\widehat{y} | \delta_-\widehat{z})_{G^-}]$.

Зрозуміло, що (G, δ) є крайовою парою для (L, L_0) і $(\forall \widehat{y} \in L) (\forall \widehat{z} \in L) (i\widehat{J}\widehat{y} | \widehat{z})_{H^2} = (iL\delta\widehat{y} | \delta\widehat{z})_G$, де

$$I = \begin{pmatrix} \mathbb{I}_{G^+} & 0 \\ 0 & -\mathbb{I}_{G^-} \end{pmatrix}.$$

Теорема 4. Нехай G — гільбертів простір такий, що $\dim G = \dim(L \ominus L_0)$. Тоді існують ортогональний розклад $G = G^+ \oplus G^-$ та оператори $\delta_\pm \in \mathcal{B}(L, G^\pm)$ такі, що $(G^+, G^-, \delta_+, \delta_-)$ — гранична четвірка для L_0 .

Теорема 5. Нехай $(G^+, G^-, \delta_+, \delta_-)$ — гранична четвірка для L_0 , $G = G^+ \oplus G^-$, $A_1^\pm \in \mathcal{B}(G^\pm, G^\pm)$ (відповідно $A_1^\pm \in \mathcal{B}(G^\pm, G^+)$),

$$L_1 = \{y \in L : A_1^+ \delta_+ y + A_1^- \delta_- y = 0\}.$$

Такі твердження еквівалентні:

а) L_1 — максимально дисипативне (максимально акумулятивне) відношення;

б) $A_1^\pm (A_1^\pm)^* \leq A_1^- (A_1^-)^*$, $\ker A_1^- = \{0\}$ (відповідно $A_1^\pm (A_1^\pm)^* \geq A_1^- (A_1^-)^*$, $\ker A_1^+ = \{0\}$);

в) існує стиск $K \in \mathcal{B}(G^+, G^-)$ такий, що $L_1 = \{y \in L : \delta_- y = K\delta_+ y\}$ (відповідно існує стиск $K \in \mathcal{B}(G^-, G^+)$ такий, що $L_1 = \{y \in L : \delta_+ y = K\delta_- y\}$).

Зауваження 1. Припустимо, що L_0 має однакові дефектні числа ($m^+ = m^-$), а $G^+ = G^-$ (таке припущення не зменшує загальності). В умовах теореми 4 відношення L_1 є самоспряженим тоді і тільки тоді, коли $A_1^\pm (A_1^\pm)^* = A_1^- (A_1^-)^*$, $\ker A_1^\pm = \{0\}$.

Зауваження 2. Як доведено в [11] (див. також [12]), будь-яке дисипативне (акумулятивне) розширення симетричного лінійного відношення L_0 є звуженням відношення $L = L_0^*$,

тому в теоремі 5 фактично дано опис усіх максимально дисипативних та максимально акумулятивних (а в деяких випадках і самоспряжених) розширень симетричного відношення в термінах абстрактних крайових умов.

1. *Arens R.* Operational calculus of linear relations // *Pacif. J. Math.* – 1961. – **11**, No 1. – P. 9–23.
2. *Coddington E. A.* Self-adjoint subspace extensions of nondensely defined linear operators // *Bull. Amer. Math. Soc.* – 1973. – **79**, No 4. – P. 712–715.
3. *Dijksma A., de Snoo H. S. V.* Self-adjoint extensions of symmetric subspaces // *Pacif. J. Math.* – 1974. – **54**, No 1. – P. 71–100.
4. *Hassi S., de Snoo H. S. V., Sterk A., Winkler H.* Finite-dimensional graph perturbations of selfadjoint Sturm–Liouville operators // *Operator Theory, Structured Matrices, and Dilations: Tiberiu Constantinescu Memorial Volume.* – Theta Foundation, 2007. – P. 205–226.
5. *Bruk V. M.* On linear relations generated by nonnegative operator function and degenerate elliptic differential operator extension // *J. Math. Physics, Analysis, Geometry.* – 2009. – **5**, No 2. – P. 123–144.
6. *Bruk V. M.* On linear relations generated by a differential expression and by a Nevanlinna operator function // *Ibid.* – 2011. – **7**, No 2. – P. 115–140.
7. *Лянце В. Э., Сторож О. Г.* Методы теории неограниченных операторов. – Киев: Наук. думка, 1983. – 210 с.
8. *Кочубей А. Н.* О расширениях симметрических операторов и симметрических бинарных отношений // *Мат. заметки.* – 1975. – **17**, № 1. – С. 41–48.
9. *Брук В. М.* Об одном классе краевых задач со спектральным параметром в граничном условии // *Мат. сборник.* – 1976. – **100**, № 2. – С. 210–216.
10. *Горбачук В. И., Горбачук М. Л.* Граничные задачи для дифференциально-операторных уравнений. – Киев: Наук. думка, 1984. – 248 с.
11. *Кочубей А. Н.* О расширениях неплотно заданного симметрического оператора // *Сиб. мат. журн.* – 1977. – **18**, № 2. – С. 314–320.
12. *Сторож О. Г.* Зв'язок між двома парами лінійних відношень та дисипативні розширення деяких нецілібно визначених операторів // *Карпат. мат. публ.* – 2009. – **1**, № 2. – С. 207–213.

*Львівський національний університет
ім. Івана Франка*

Надійшло до редакції 15.10.2012

Ю. И. Олияр, О. Г. Сторож

Абстрактные краевые операторы и некоторые классы расширений линейных отношений

В терминах абстрактных краевых операторов установлены условия взаимной сопряженности двух линейных отношений в гильбертовом пространстве, а также дано описание максимально диссипативных расширений симметрического отношения.

Yu. I. Olijar, O. G. Storozh

Abstract boundary operators and some classes of extensions of linear relations

In terms of abstract boundary operators, the criteria of mutual adjointness for two relations in a Hilbert space are established. The description of maximally dissipative extensions of a given symmetric relation is given.

Топологическая классификация функций

Рассмотрен вопрос о топологической классификации функций, в частности гармонических функций. С использованием графа Кронрода–Риба дано необходимое и достаточное условие, когда два гармонических полинома общего положения будут топологически эквивалентными.

Пусть X и Y — топологические пространства, а f и g — непрерывные отображения из X в Y .

Определение 1. Непрерывные отображения f и g называются топологически эквивалентными, если существуют гомеоморфизмы $h: X \rightarrow X$ и $k: Y \rightarrow Y$ такие, что $k \cdot f = g \cdot h$.

Очевидно, что это отношение эквивалентности на множестве непрерывных отображений из X в Y . Заметим, что выбор гомеоморфизмов h и k не является однозначным. Таким образом, если зафиксировать топологические пространства X и Y , то естественно возникает две задачи: описать множество классов непрерывных отображений из X в Y относительно введенного отношения эквивалентности; указать необходимые и достаточные условия, когда два непрерывных отображения f и g из X в Y будут топологически эквивалентными.

Эти задачи сложны и ответ не известен даже, когда $X = Y = R^1$.

Лемма 1. Существует непрерывная функция $f: [0, 1] \rightarrow [0, 1]$, которая не является топологически эквивалентной никакой гладкой функции $g: [0, 1] \rightarrow [0, 1]$.

Доказательство. Пусть $g: [0, 1] \rightarrow [0, 1]$ — гладкая функция. По теореме Сарда мера образа множества критических точек функции g равна нулю. Следовательно, найдется отрезок $[\alpha, \beta] \subset [0, 1]$, на который не отображаются критические точки. Обозначим через Γ множество $g^{-1}[\alpha, \beta]$. Рассмотрим ту компоненту связности $\Delta = [a, b]$ множества Γ , которая отображается на отрезок $[\alpha, \beta]$. Очевидно, что сужение функции g на отрезок $[a, b]$ есть строго монотонная функция. Таким образом, у гладкой функции g существует отрезок, где она строго монотонная и этим свойством должна обладать любая непрерывная функция $f: [0, 1] \rightarrow [0, 1]$, топологически эквивалентная функции g . Однако существуют непрерывные функции, которые не обладают этим свойством. В качестве примера можно взять функцию из [1, пример 21].

Сделаем несколько замечаний. В дальнейшем мы предполагаем, что гомеоморфизм $k: R^1 \rightarrow R^1$ из определения 1 сохраняет ориентацию, т.е. задается строго монотонно возрастающей функцией. Очевидно, что если функции $f: X \rightarrow R^1$ и $g: X \rightarrow R^1$ топологически эквивалентны и точка $x_0 \in X$ является точкой локального максимума (минимума) функции f , то точка $h(x_0) \in X$ будет точкой локального максимума (минимума) функции g . Если f — строго монотонно возрастающая (убывающая) непрерывная функция, то она топологически эквивалентна линейной возрастающей (убывающей) функции l .

Лемма 2. Пусть $f: [a, b] \rightarrow R^1$ — непрерывная функция с конечным числом локальных экстремумов такая, что если:

- 1) $a = -\infty$, то $\lim_{x \rightarrow -\infty} f(x) = \infty$ или $-\infty$;
- 2) $b = \infty$, то $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \infty$ или $-\infty$;

3) $a = -\infty$ и $b = \infty$, то $\lim_{x \rightarrow -\infty} f(x) = \infty$ или $-\infty$, $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \infty$ или $-\infty$, то f топологически эквивалентна кусочно-линейной функции.

Доказательство. Пусть x_1, x_2, \dots, x_n — точки локальных экстремумов функции f . На интервалах (x_i, x_{i+1}) функция f строго монотонно возрастает или убывает. Следовательно, сужения функции f на эти интервалы топологически эквивалентны линейным функциям.

Следствие 1. Пусть f — полином, тогда он топологически эквивалентен кусочно-линейной функции.

Теорема 1. Для каждой кусочно-линейной функции f , заданной на \mathbb{R}^1 и имеющей m локальных экстремумов, существует полином степени $m + 1$, который топологически эквивалентен функции f .

Доказательство следует из результата, содержащегося в работе [2].

Известно [3], что существует конечное число топологически неэквивалентных полиномов степени $n > 1$ от $k > 0$ переменных, однако неизвестно их число и нет условий, дающих возможность установить, когда два полинома топологически эквивалентны. Существуют полиномы разных степеней от двух переменных, которые топологически эквивалентны.

Полиномы, удовлетворяющие уравнению Лапласа, называются гармоническими. Для гармонического полинома $P = P(x, y)$ существует комплексный полином $\mathbf{P}(z)$ такой, что $P(x, y) = \operatorname{Re} \mathbf{P}(z)$. Если $P(x, y) = \operatorname{Re} \mathbf{P}(z)$ а $Q(x, y) = \operatorname{Im} \mathbf{P}(z)$, то критические точки $P = P(x, y)$ совпадают с критическими точками $Q(x, y)$ и в окрестностях критических точек $P = P(x, y)$ и $Q(x, y)$ топологически эквивалентны. Однако в \mathbb{R}^2 они могут быть топологически неэквивалентными. В качестве примера рассмотрим сопряженные гармонические полиномы $P(x, y) = x^3 - 3xy^2 - 3x$ и $Q(x, y) = -y^3 + 3x^2y - 3y$. Они имеют по две невырожденные критические точки, координаты которых $(\pm 1, 0)$. Для $P(x, y)$ эти критические точки лежат на разных линиях уровня, а для $Q(x, y)$ — на одной линии уровня. Следовательно $P(x, y)$ и $Q(x, y)$ топологически неэквивалентны.

Лемма 3. Гармонические полиномы от двух переменных разных степеней всегда топологически неэквивалентны.

Известно [4], что критические точки гармонической функции двух переменных $f(x, y)$ всегда изолированные и в окрестности критической точки непрерывной заменой координат $f(x, y)$ можно привести к виду $f = \operatorname{Re} z^n + c$ ($n \geq 2$). Если c — критическое значение гармонической функции $f(x, y)$, заданной в \mathbb{R}^2 , то линия уровня $f(x, y) = c$ гомеоморфна бесконечному дереву, вложенному в \mathbb{R}^2 . Каждая вершина этого дерева имеет четную валентность и между вершинами дерева и критическими точками $f(x, y)$, лежащими на этой линии уровня, имеется биекция. Число вершин может быть не более чем счетным. Этот факт следует из принципа максимума и локального представления гармонической функции в окрестности критической точки.

Лемма 4. В \mathbb{R}^2 существует гармоническая функция с любым конечным (включая пустое) или бесконечным множеством $\Omega = (m_1, \dots, m_n, \dots)$ критических точек, имеющих вырожденности любых порядков.

У гармонического полинома $P = P(x, y)$ число компонент связности любой линии уровня всегда конечное и линии уровня регулярного значения гомеоморфны числовой прямой. Разбиения плоскости \mathbb{R}^2 в объединение линий уровня полинома $P = P(x, y)$ задает слоение с особенностями. Принадлежность точки поверхности компоненте связности является отношением эквивалентности и, введя естественную фактор-топологию в множество компонент связности, получим фактор-множество. Это фактор-множество будет некомпактным

графом с конечным множеством вершин конечной валентности, которое обозначим через $\Gamma_{K-R}(P)$ и которое называется графом Кронрода–Риба для полинома $P = P(x, y)$ [5].

Вершинам графа $\Gamma_{K-R}(P)$ соответствуют связные компоненты линий уровня, на которых лежат критические точки полинома.

Лемма 5. *Графы Кронрода–Риба гармонических полиномов разных степеней не изоморфны.*

Гармонический полином $P = P(x, y)$ каноническим образом задает функцию P_{K-R} на ее графе Кронрода–Риба $\Gamma_{K-R}(P)$, которая называется $K-R$ образом полинома $P = P(x, y)$. Значение P_{K-R} в точке $x \in \Gamma_{K-R}(P)$ равно значению $P = P(x, y)$ на соответствующей x компоненте связности линии уровня.

Определение 2. Пусть $P = P(x, y)$ и $Q = Q(x, y)$ — гармонические полиномы, а P_{K-R} и Q_{K-R} — их $K-R$ образы на графах $\Gamma_{K-R}(P)$ и $\Gamma_{K-R}(Q)$. Полиномы P и Q называются $K-R$ эквивалентными, если их $K-R$ образы P_{K-R} и Q_{K-R} эквивалентны, т. е. существует изоморфизм $s: \Gamma_{K-R}(P) \rightarrow \Gamma_{K-R}(Q)$ и гомеоморфизм $t: R^1 \rightarrow R^1$ такие, что $t \cdot P_{K-R} \cdot s^{-1} = Q_{K-R}$.

Гармонический полином называется гармоническим полиномом общего положения, если на его линии уровня лежит не более одной критической точки.

Теорема 2. *Гармонические полиномы общего положения будут топологически эквивалентными тогда и только тогда, когда они $K-R$ эквивалентны.*

1. Гелбаум Б., Олмстед Д. Контрпримеры в анализе. — Москва: Мир, 1967. — 251 с.
2. Thom R. L'équivalence d'une fonction différentiable et de'un polynome // Topology. — 1965. — **3**, No 2. — P. 297–307.
3. Fukuda T. Types topologiques des polynomes // Publ. math. l'I. N. E. Sci. — 1976. — **46**. — P. 87–106.
4. Шарко В. В. Гладкая и топологическая эквивалентность функций на поверхностях // Укр. мат. журн. — 2003. — **55**, № 5. — С. 687–700.
5. Sharko V. V. About Kronrod–Reeb graph of function on a manifold // Meth. Funct. Anal. and Topol. — 2006. — **12**, No 4. — P. 389–396.

Институт математики НАН України, Київ

Поступило в редакцію 28.12.2012

Член-кореспондент НАН України **В. В. Шарко**

Топологічна класифікація функцій

Розглянуто питання про топологічну класифікацію функцій, зокрема гармонічних функцій. За допомогою графу Кронрода–Риба дано необхідну та достатню умову, коли два гармонічних полінома загального положення будуть топологічно еквівалентними.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Sharko**

Topological classification of functions

The problem of topological classification of functions, in particular harmonic functions, is considered. Using the Kronrod–Reeb graph, the necessary and sufficient condition for two harmonic polynomials of general position be topologically equivalent is given.



УДК 519.6

Академик НАН Украины В. С. Дейнека

Идентификация параметров задач массопереноса в нанопористых средах при известных суммарных распределениях массы

На основании результатов теории оптимального управления состояниями многокомпонентных распределенных систем получены явные выражения градиентов функционалов-невязок идентификации параметров наноматериалов с наблюдениями за суммарными концентрациями сорбируемых смесей.

В различных областях (медицине, нефтехимии, авиации и др.) широко используются наноматериалы. Применение средств математического моделирования к исследованию процессов массопереноса в наноматериалах позволяет создавать изделия, обеспечивающие высокое качество конечной продукции, например, высокую степень очистки нефтепродуктов, питьевой воды и др. Сложность широкого внедрения современных компьютерных средств для исследования процессов в таких средах состоит не только в сложности построения адекватных математических моделей, но и в задании их параметров. Ранее в работах [1–3] рассматривались вопросы идентификации параметров задач массопереноса в нанопористых средах при известных распределениях масс вещества в твердой и жидкой фазах. Однако, в силу сложности экспериментального разделения этих характеристик, целесообразно использовать эффективные вычислительные алгоритмы идентификации параметров при известных суммарных массах (в твердой и жидкой фазах) в определенных направлениях зондирования исследуемых материалов.

В данной работе рассматривается вопрос построения явных выражений градиентов функционалов-невязок для идентификации параметров задач массопереноса в нанопористых средах при известных суммарных распределениях массы в твердой и жидкой фазах сорбируемого вещества.

Дифференциальная математическая модель массопереноса. Концентрация $c(x, t)$ вещества, диффундирующего через пористую пластину толщиной l , состоящую из

© В. С. Дейнека, 2013

большого числа сферических пористых составляющих радиусом R ($0 < R \ll l < \infty$), описывается параболическим уравнением [4]

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = d_1 \varepsilon \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - 3(1 - \varepsilon) \frac{d_2}{R} \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R}, \quad (x, t) \in \Omega_T, \quad (1)$$

где $\Omega = (0, l)$, $\Omega_T = \Omega \times (0, T)$; ε — пористость; d_1, d_2 — коэффициенты диффузии соответственно по макропорам и микрочастицам; q — концентрация диффундирующего вещества по малым сферическим составляющим.

Диффузия вещества в сферических составляющих радиусом R с центром в точке $x \in \Omega$ пористой среды описывается уравнением

$$\frac{\partial q}{\partial t} = d_2 \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right), \quad r \in (0, R), \quad t \in (0, T), \quad x \in \Omega. \quad (2)$$

Начальные условия приняты однородными:

$$c(x, t = 0) = 0, \quad q(r, x, t = 0) = 0, \quad x \in \Omega, \quad r \in (0, R). \quad (3)$$

Краевые условия для концентрации c следующие:

$$c(x = l, t) = c_\infty, \quad \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad t \in (0, T). \quad (4)$$

Краевые условия в каждой точке $(x, t) \in \Omega_T$ для концентрации q такие:

$$\frac{\partial q(r, x, t)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad q(r = R, x, t) = kc(x, t), \quad t \in (0, T), \quad (5)$$

где k — некоторый коэффициент ($k = k(t) > 0$).

Следуя [1], обобщенным решением начально-краевой задачи (1)–(5) назовем вектор-функцию $U = (c, q) \in H_1 \times H_2$, которая $\forall (v, w) \in H_{10} \times H_{20}$ удовлетворяет равенствам

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t}, v \right) + a_1(c, v) &= l_1(q, v), \quad t \in (0, T), \\ \int_0^R r^2 \frac{\partial q}{\partial t} w dr + a_2(q, w) &= 0, \quad x \in (0, l), \quad t \in (0, T), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} c(x, 0) = 0, \quad q(r, x, 0) &= 0, \quad r \in (0, R), \quad x \in (0, l), \\ q(r = R, x, t) &= kc(x, t), \quad x \in (0, l), \quad t \in (0, T), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} H_1 &= \left\{ v(x, t) \in L^2(0, T; W_2^1(0, l)): \frac{\partial v}{\partial t} \in L^2(0, T; L_2(0, l)), v(x = l, t) = c_\infty, t \in (0, T) \right\}, \\ H_2 &= \left\{ v(r, x, t) \in L^2(0, T; 0, l; W_2^1(0, R)): \frac{\partial v}{\partial t} \in L^2(0, T; 0, l; L_2(0, R)) \right\}, \end{aligned}$$

$$L^2(0, T; 0, l; W_2^1(0, R)) = \left\{ v(r, x, t) : \int_0^T \int_0^l \|v\|_{W_2^1(0, R)}^2 dx dt < \infty \right\},$$

$$H_{10} = \{v(x) \in W_2^1(0, l) : v(l) = 0\}, \quad H_{20} = \{w(r) \in W_2^1(0, R), w(R) = 0\},$$

$$a_1(c, v) = \left(d_1 \varepsilon \frac{\partial c}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial x} \right), \quad l_1(q, v) = -\frac{3(1-\varepsilon)}{R} \int_0^l d_2 \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right) \Big|_{r=R} v(x) dx,$$

$$a_2(q, w) = \int_0^R d_2 r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \frac{\partial w}{\partial r} dr.$$

Идентификация коэффициентов диффузии. Пусть в задаче (1)–(5) коэффициенты диффузии d_1, d_2 неизвестны. При этом предполагаем, что в некоторых точках $\bar{d}_i \in (0, l)$, $i = \overline{1, m}$, известны суммарные значения концентрации

$$m \Big|_{x=\bar{d}_i} = (c + q) \Big|_{x=\bar{d}_i} = f_i(t), \quad i = \overline{1, m}, \quad t \in (0, T). \quad (7)$$

Тем самым получена задача (6), (7), состоящая в определении вектор-функции $u = (u^1, u^2) \in \mathcal{U} = C_+([0, T]) \times C_+([0, T])$, $C_+([0, T]) = \{v(t) \in C([0, T]) : v > 0, t \in [0, T]\}$, при которой решение $U = (c, q)$ задачи (6) удовлетворяет равенствам (7), где $d_1 = u^1, d_2 = u^2$.

Замечание 1. В силу особенностей постановки начально-краевой задачи (1)–(5) возникает вопрос в том, что подразумевать под выражением $q \Big|_{x=\bar{d}_i}$ в равенстве (7). Возможны некоторые предположения относительно того, к какой точке $r \in [0, R]$ привязать значения $q \Big|_{x=\bar{d}_i}$, например, можно положить $q \Big|_{x=\bar{d}_i} = q(R/2, \bar{d}_i, t)$ или $q \Big|_{x=\bar{d}_i} = q(R, \bar{d}_i, t)$.

Полагая

$$(c + q) \Big|_{x=\bar{d}_i} = c(\bar{d}_i, t) + q\left(\frac{R}{2}, \bar{d}_i, t\right), \quad i = \overline{1, m},$$

можем составить функционал-невязку

$$J(u) = \sum_{i=1}^m \frac{1}{2} \int_0^T \left(c(\bar{d}_i, t) + q\left(\frac{R}{2}, \bar{d}_i, t\right) - f_i(t) \right)^2 dt. \quad (8)$$

В этом случае вместо задачи (6), (7) будем решать задачу (6), (8), состоящую в определении вектор-функции $u = (u^1, u^2) \in \mathcal{U}$, при которой решение $U = (c, q)$ задачи (6) минимизирует на \mathcal{U} функционал (8).

Приближение u_{n+1} решения $u \in \mathcal{U}$ задачи (6), (8) будем находить с помощью градиентного метода

$$u_{n+1} = u_n - \beta_n p_n, \quad n = 0, 1, \dots, n^*, \quad (9)$$

начиная с некоторого начального приближения $u_0 \in \mathcal{U}$, где направление спуска p_n и коэффициент β_n определяются следующими выражениями [5]:

для метода минимальных ошибок

$$p_n = J'_{u_n}, \quad \beta_n = \frac{\|e_n\|^2}{\|J'_{u_n}\|^2}, \quad (10)$$

для метода скорейшего спуска

$$p_n = J'_{u_n}, \quad \beta_n = \frac{\|J'_{u_n}\|^2}{\|AJ'_{u_n}\|^2}, \quad (11)$$

для метода сопряженных градиентов

$$p_n = J'_{u_n} + \gamma_n p_{n-1}, \quad \gamma_0 = 0, \quad \gamma_n = \frac{\|J'_{u_n}\|^2}{\|J'_{u_{n-1}}\|^2}, \quad \beta_n = \frac{(J'_{u_n}, p_n)}{\|Ap_n\|^2}, \quad (12)$$

где J'_{u_n} — градиент функционала $J(u)$ в точке $u = u_n$, $e_n = Au_n - f$, $Au_n = (\{c(u_n; \bar{d}_i, t) + q(u_n; R/2, \bar{d}_i, t)\}_{i=1}^m)$, $f = \{f_i(t)\}_{i=1}^m$.

Обозначим

$$\pi(u, v) = (\bar{Y}(u) - \bar{Y}(u_n), \bar{Y}(v) - \bar{Y}(u_n)), \quad L(v) = (f - \bar{Y}(u_n), \bar{Y}(v) - \bar{Y}(u_n)),$$

где $\bar{Y}(v) = Av$.

Справедливо равенство

$$2J(v) = \pi(v, v) - 2L(v) + \|f - \bar{Y}(u_n)\|^2. \quad (12')$$

Пренебрегая членами второго порядка малости, для определения приращения $\theta = \Delta U = (\Delta c, \Delta q)$ решения $U = (c, q)$ задачи (6), соответствующего приращению Δu вектора u , получаем задачу:

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon \frac{\partial \Delta c}{\partial t}, v \right) + \bar{a}_1(u_1; \Delta c, v) &= -\bar{a}_1(\Delta u^1; c, v) + \bar{l}_1(u_2; \Delta q, v) + \bar{l}_1(\Delta u_2; q, v), \quad t \in (0, T), \\ \int_0^R r^2 \frac{\partial \Delta q}{\partial t} w dr + \bar{a}_2(u_2; \Delta q, w) &= -\bar{a}_2(\Delta u^2; q, w), \quad t \in (0, T), \\ \Delta c(x, 0) = 0, \quad \Delta q(r, x, 0) = 0, \quad r \in (0, R), \quad x \in (0, l), \\ \Delta q(r = R, x, t) = k \Delta c(x, t), \quad x \in (0, l), \quad t \in (0, T), \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \theta = (\Delta c, \Delta q) &\in H_1^0 \times H_2, \quad \forall (v, w) \in H_{10} \times H_{20}, \\ \bar{a}_1(z; c, v) &= \left(z \varepsilon \frac{\partial c}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial x} \right), \quad \bar{a}_2(z; q, w) = \int_0^R r^2 z \frac{\partial q}{\partial r} \frac{\partial w}{\partial r} dr, \\ H_1^0 &= \left\{ v(x, t) \in L^2(0, T; W_2^1(0, l)): \frac{\partial v}{\partial t} \in L^2(0, T; L_2(0, l)), v(x = l, t) = 0, t \in (0, T) \right\}, \\ \bar{l}_1(z, \Delta q, v) &= -\frac{3(1-\varepsilon)}{R} \int_0^l z \frac{\partial \Delta q}{\partial r} \Big|_{r=R} v dx. \end{aligned}$$

Пусть $u_n + \Delta u_n \in \mathcal{U}$. Тогда $\forall \lambda \in (0, 1) u_n + \lambda \Delta u_n \in \mathcal{U}$. Если обозначим $\tilde{U}(u_{n+1}) = U(u_n) + \theta$, где θ — решение задачи (13) при $U = U(u_n)$, $\Delta u = \Delta u_n$, то, пренебрегая членами второго порядка малости, при переходе от задачи (6) к задаче (13) получаем $U(u_{n+1}) \approx \tilde{U}(u_{n+1})$ и

$$\bar{Y}(u_n + \lambda \Delta u_n) - \bar{Y}(u_n) \approx \lambda(\bar{Y}(u_{n+1}) - \bar{Y}(u_n)), \quad (14)$$

где $\bar{Y}(u_{n+1}) = \{\tilde{c}(u_{n+1}; \bar{d}_i, t) + \tilde{q}(u_{n+1}; R/2, \bar{d}_i, t)\}_{i=1}^m$.

Поскольку

$$J(u_n + \lambda \Delta u_n) = \pi(u_n + \lambda \Delta u_n, u_n + \lambda \Delta u_n) - L(u_n + \lambda \Delta u_n) + \|\bar{Y}(u_n) - f\|^2,$$

то с учетом (12'), (14) имеем

$$\langle J'_{u_n}, \Delta u_n \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{J(u_n + \lambda \Delta u_n) - J(u_n)}{\lambda} \approx (\bar{Y}(u_n) - f, \bar{Y}(u_{n+1}) - \bar{Y}(u_n)). \quad (15)$$

На каждом шаге итерационного процесса (9) на основе [6], следуя [7], введем в рассмотрение сопряженную задачу, состоящую в определении вектор-функции $\psi = (\psi^1(x, t), \psi^2(r, x, t))$, удовлетворяющей равенствам

$$\begin{aligned} -\varepsilon \frac{\partial \psi^1}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(u_n^1 \varepsilon \frac{\partial \psi^1}{\partial x} \right) + \sum_{i=1}^m \left(c(u_n; \bar{d}_i, t) + q \left(u_n; \frac{R}{2}, \bar{d}_i, t \right) - f_i \right) \delta(x - \bar{d}_i), \quad t \in (0, T), \\ - \int_0^R r^2 \frac{\partial \psi^2}{\partial t} w dr + \int_0^R r^2 u_n^2 \frac{\partial \psi^2}{\partial r} \frac{\partial w}{\partial r} dr + \left(3(1 - \varepsilon) \frac{u_n^2}{R} \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{r=R} \psi^1 \right) &= \\ &= \sum_{i=1}^m \left(c(u_n; \bar{d}_i, t) + q \left(u_n; \frac{R}{2}, \bar{d}_i, t \right) \right) w \left(\frac{R}{2} \right) \delta(x - \bar{d}_i), \quad x \in (0, l), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\psi^1(x, t = T) = 0, \quad x \in (0, l), \quad \psi^2(r, x, t = T) = 0, \quad r \in (0, R),$$

$$\psi^1(x = l, t) = 0, \quad \frac{\partial \psi^1}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial \psi^2}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \psi^2(r = R, x, t) = k \psi^1(x, t).$$

Определение. Обобщенным решением задачи (16) называется вектор-функция $\psi = (\psi^1(x, t), \psi^2(r, x, t)) \in H_1^0 \times H_2$, которая $\forall (v, w) \in H_{10} \times H_{20}$ удовлетворяет равенствам

$$\begin{aligned} - \int_0^l \varepsilon \frac{\partial \psi^1}{\partial t} v dx + \int_0^l u_n^1 \varepsilon \frac{\partial \psi^1}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} dx &= \sum_{i=1}^m \left(c(u_n; \bar{d}_i, t) + q \left(u_n; \frac{R}{2}, \bar{d}_i, t \right) - f_i \right) v(\bar{d}_i), \\ t \in (0, T), \\ - \int_0^R r^2 \frac{\partial \psi^2}{\partial t} w dr + \int_0^R r^2 u_n^2 \frac{\partial \psi^2}{\partial r} \frac{\partial w}{\partial r} dr + \left(3(1 - \varepsilon) \frac{u_n^2}{R} \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{r=R} \psi^1 \right) &= \\ &= \sum_{i=1}^m \left(c(u_n; \bar{d}_i, t) + q \left(u_n; \frac{R}{2}, \bar{d}_i, t \right) \right) w \left(\frac{R}{2} \right) \delta(x - \bar{d}_i), \quad x \in (0, l), \quad t \in (0, T). \end{aligned} \quad (17)$$

Полагая $v = \tilde{c}(u_{n+1}; x, t) - c(u_n; x, t)$, $w = \tilde{q}(u_{n+1}; r, x, t) - q(u_n; r, x, t)$, с учетом (6), (13) получаем

$$\langle J'_{u_n}, \Delta u \rangle \approx - \int_0^T \bar{a}_1(\Delta u_n^1; c, \psi^1) dt + \int_0^T \bar{l}_1(\Delta u_n^2; q, \psi^1) dt - \int_0^T \int_0^l \bar{a}_2(\Delta u_n^2; q, \psi^2) dx dt. \quad (18)$$

Следовательно, $J'_{u_n} \approx \tilde{\psi}_n$, где

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_n &= (\tilde{\psi}_n^1, \tilde{\psi}_n^2), \quad \tilde{\psi}_n^1 = -\varepsilon \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \psi^1}{\partial x}, \\ \tilde{\psi}_n^2 &= -\frac{3(1-\varepsilon)}{R} \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} \psi^1 \delta(r-R) - r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \frac{\partial \psi^2}{\partial r}, \\ \|J'_{u_n}\|^2 &\approx \int_0^T \int_0^l (\tilde{\psi}_n^1)^2 dx dt + \int_0^T \int_0^l \int_0^R \tilde{\psi}_n^2 dr dx dt. \end{aligned} \quad (19)$$

Замечание 2. Если $d_1 = d_1(x)$, $d_2 = d_2(x)$, то

$$\tilde{\psi}_n^1 = - \int_0^T \varepsilon \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \psi^1}{\partial x} dt, \quad \tilde{\psi}_n^2 = - \int_0^T \int_0^R \tilde{\psi}_n^2 dr dt, \quad \|J'_{u_n}\|^2 \approx \int_0^l ((\tilde{\psi}_n^1)^2 + (\tilde{\psi}_n^2)^2) dx.$$

Если предположим, что $q|_{x=\bar{d}_i} = q(R, x, t)$, то функционал-невязка имеет вид

$$J(u) = \sum_{i=1}^m \frac{1}{2} \int_0^T \left(c(\bar{d}_i, t) + q(R, \bar{d}_i, t) - f_i(t) \right)^2 dt.$$

В этом случае на каждом шаге итерационного процесса (9) сопряженная задача состоит в нахождении вектор-функции $\psi = (\psi^1, \psi^2) \in H_1^0 \times H_2$, которая $\forall (v, w) \in H_{10} \times H_{20}$ удовлетворяет равенствам

$$\begin{aligned} - \int_0^l \varepsilon \frac{\partial \psi^1}{\partial t} v dx + \int_0^l u_n^1 \varepsilon \frac{\partial \psi^1}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} dx &= \sum_{i=1}^m (c(u_n; \bar{d}_i, t) + q(u_n; R, \bar{d}_i, t) - f_i) v(\bar{d}_i), \quad t \in (0, T), \\ - \int_0^R r^2 \frac{\partial \psi^2}{\partial t} w dr + \int_0^R r^2 u_n^2 \frac{\partial \psi^2}{\partial r} \frac{\partial w}{\partial r} dr + \left(3(1-\varepsilon) \frac{u_2}{R} \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{r=R} \psi^1 \right) &= \\ &= \sum_{i=1}^m (c(u_n; \bar{d}_i, t) + q(u_n; R, \bar{d}_i, t) - f_i) w(\bar{d}_i) \delta(x - \bar{d}_i), \quad x \in (0, l), \quad t \in (0, T). \end{aligned}$$

Полагая $v = \tilde{c}(u_{n+1}; x, t) - c(u_n; x, t)$, $w = \tilde{q}(u_{n+1}; r, x, t) - q(u_n; r, x, t)$, с учетом (6), (13) получаем выражение (18), из которого следуют выражения (19) для приближения составляющих градиента J'_{u_n} .

Замечание 3. Если восстанавливается лишь d_1 при известном d_2 , имеем $J'_{u_n} \approx \tilde{\psi}_n^1$. Если восстанавливается параметр d_2 , то имеем $J'_{u_n} \approx \tilde{\psi}_n^2$.

1. Сергиенко И. В., Дейнека В. С. Идентификация градиентными методами параметров задач диффузии вещества в нанопористой среде // Пробл. управления и информатики. – 2010. – № 6. – С. 5–18.
2. Сергиенко И. В., Дейнека В. С. Идентификация градиентными методами параметров задач диффузии двухкомпонентного вещества в нанопористых средах // Доп. НАН України. – 2010. – № 12. – С. 42–49.
3. Дейнека В. С., Петрик М. Р., Фрессард Ж. Идентификация кинетических параметров массопереноса в составляющих многокомпонентных неоднородных нанопористых сред системы конкурентивной диффузии // Кибернетика и систем. анализ. – 2011. – № 5. – С. 46–64.
4. Kärger J., Ruthven D. Diffusion and adsorption in porous solids // Handbook of Porous Solids // Ed. by F. Shuth, K. W. Sing and J. Weitkamp. – Weinheim: Wiley-VCH, 2002. – P. 2089–2173.
5. Алифанов О. М., Артюхин Е. А., Румянцев С. В. Экстремальные методы решения некорректных задач. – Москва: Наука, 1988. – 288 с.
6. Sergienko I. V., Deineka V. S. Optimal control of distributed systems with conjugation conditions. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. – 400 p.
7. Сергиенко И. В., Дейнека В. С. Системный анализ многокомпонентных распределенных систем. – Киев: Наук. думка, 2009. – 640 с.

Институт кибернетики им. В. М. Глушкова
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 03.10.2012

Академік НАН України **В. С. Дейнека**

Ідентифікація параметрів задач масопереносу в нанопористих середовищах при відомих сумарних розподілах маси

На основі результатів теорії оптимального керування станами багатоконпонентних розподілених систем отримані явні вирази градієнтів функціоналів-нев'язок ідентифікації параметрів наноматеріалів зі спостереженнями за сумарними концентраціями сорбуючих сумішей.

Academician of the NAS of Ukraine **V. S. Deineka**

Parameter identification of mass transfer problems in nanoporous media under condition of known total mass distributions

On the basis of the theory of optimal control of states of multicomponent distributed systems, the explicit expressions for gradients of functionals-residuals for the identification of parameters of nanomaterials with observations of the total concentrations of sorbed mixtures are obtained.

О. О. Ємець, Є. М. Ємець, Ю. Ф. Олексійчук

Поліноміальний метод наближеного розв'язання комбінаторної задачі знаходження максимального потоку в мережі

(Представлено академіком НАН України І. В. Сергієнком)

Розглядається комбінаторна задача знаходження максимального потоку в мережі, яка зводиться до евклідової комбінаторної задачі на розміщеннях. Запропоновано наближений алгоритм для її розв'язання, визначено поліноміальну оцінку його складності.

Задача знаходження максимального потоку широко досліджена [1–7] та відомі поліноміальні методи для її розв'язання, зокрема, методи Форда і Фалкерсона [1], Едмондса і Карпа [4], Дініца [5], Карзанова [6] та ін. Задача, що розглядається, є узагальненням задачі знаходження максимального потоку. Комбінаторну задачу знаходження максимального потоку можна звести [8] до евклідової комбінаторної задачі оптимізації на розміщеннях [9–11], для розв'язання якої відомі не поліноміальні алгоритми. Тому побудова наближених поліноміальних методів є актуальною.

У роботі розглядається жадібний метод розв'язання комбінаторної задачі знаходження максимального потоку в мережі і аналізується його складність.

Постановка задачі. Нехай дано зв'язний орієнтований граф $\Gamma = (V, U)$, де V — множина вершин; U — множина дуг. Дугу, що сполучає вершини v_i і v_j , позначимо u_{ij} ; $v_i, v_j \in V$.

Означення 1. Транспортною мережею називають орієнтований граф $\Gamma = (V, U)$, в якому кожній із дуг u_{ij} привласнене невід'ємне число $b_{ij} \geq 0$, яке називають пропускну спроможністю дуги. Хоча б одна із вершин має лише вихідні дуги. Таку вершину називають джерелом і позначають v_s . Також є принаймні одна вершина, що має лише вхідні дуги. Її називають стоком і позначають v_t .

Далі будемо розглядати транспортні мережі з одним джерелом і одним стоком. Вважатимемо, що кожна дуга u_{ij} в протилежному напрямку має пропускну спроможність $b_{ji} = 0$.

Означення 2 [7]. Поток називають функцію $w: U \rightarrow \mathbb{R}$ з такими властивостями для будь-якої дуги u_{ij} :

1) значення функції w на дузі u_{ij} не може перевищувати пропускну здатність дуги, тобто $w(u_{ij}) \leq b_{ij}$;

2) збереження балансу у всіх вершинах, крім стоку і джерела, тобто $\sum_{u_{iz} \in U} w(u_{iz}) = \sum_{u_{zj} \in U} w(u_{zj}) \forall v_z, v_i, v_j \in V, v_z \neq v_s, v_z \neq v_t$.

Означення 3. Величиною потоку $|w|$ будемо називати суму значень функції w по дугах, що виходять із джерела: $|w| = \sum_{u_{si} \in U} w(u_{si})$, де $v_i \in V$.

Величина потоку $|w|$ також дорівнює сумі значень функції w по дугах, що входять в стік.

Задача знаходження максимального потоку формулюється так: знайти потік w , для якого величина потоку $|w|$ є максимальною.

Означення 4. Залишковою пропускною спроможністю ребра u_{ij} називають величину $h_{ij} = b_{ij} - w(u_{ij})$.

Якщо в транспортній мережі замінити пропускні спроможності на залишкові пропускні спроможності, отримаємо мережу, яку назвемо залишковою.

Потоком на дузі u_{ij} будемо називати величину $w(u_{ij})$.

Введемо додаткові обмеження на потік. Нехай потік по дугах $u_{ij} \in U_c \subseteq U$ може набувати значень, які не перевищують число $x_{ij} = g_l \in G$, тобто $w(u_{ij}) \leq x_{ij}$, де мультимножина $G = \{g_1, g_2, \dots, g_n\}$; причому вектор із чисел x_{ij} є розміщенням елементів із G [9–11], тобто $x = (x_{i_1j_1}, x_{i_2j_2}, \dots, x_{i_kj_k}) \in E_{\eta n}^k(G)$, де $E_{\eta n}^k(G)$ — множина розміщень, $k = |U_c|$; n — кількість різних в G елементів.

Назвемо задачу знаходження максимального потоку з додатковими комбінаторними обмеженнями комбінаторною задачею знаходження максимального потоку.

Математична модель. Розглянемо математичну модель задачі. Нехай потік по дузі u_{ij} дорівнює y_{ij} , тобто $y_{ij} = w(u_{ij})$.

Задача полягає у знаходженні максимального значення функції f і відповідних значень x_{ij} , y_{ij}

$$f = \sum_{u_{jt} \in U} y_{jt} \rightarrow \max \quad (1)$$

при виконанні таких умов:

збереження балансу у вершинах

$$\sum_{u_{iz} \in U} y_{iz} = \sum_{u_{zj} \in U} y_{zj}, \quad \forall z, \quad z \neq t, \quad z \neq s, \quad (2)$$

обмеження на пропускну здатність дуг

$$0 \leq y_{ij} \leq b_{ij} \quad \forall i \forall j, \quad u_{ij} \in U, \quad (3)$$

додаткові комбінаторні обмеження

$$y_{ij} \leq x_{ij} \quad \forall i \forall j, \quad u_{ij} \in U_c, \quad (4)$$

$$x = (x_{i_1j_1}, x_{i_2j_2}, \dots, x_{i_kj_k}) \in E_{\eta n}^k(G). \quad (5)$$

Задача (1)–(5) є частковим випадком задачі евклідової комбінаторної оптимізації на розміщеннях.

Розробці методів розв'язання задач комбінаторної оптимізації, дослідженню властивостей опуклих оболонок комбінаторних множин присвячено багато робіт (див., зокрема, [9–12]). Методи розв'язання комбінаторних задач на розміщеннях з додатковими обмеженнями запропоновані, наприклад, в [11] і [12]; всі вони є неполіноміальними.

Зазначимо, що комбінаторну задачу знаходження максимального потоку в мережі можна звести до задачі евклідової комбінаторної оптимізації на переставленнях. Для цього достатньо побудувати нову мультимножину, взявши k найбільших елементів мультимножини G , де k — кількість дуг, на які накладені комбінаторні обмеження.

У [8] розглядається метод розв'язання задачі (1)–(5). Але з урахуванням неполіноміальності методу актуальною є розробка наближених методів розв'язання задачі.

Жадібний метод. Розглянемо метод, який дозволяє знайти наближений розв'язок поставленої задачі. В методі використовуються ідеї Едмондса і Карпа [4] для знаходження максимального потоку. На кожному етапі максимально насичується найкоротший шлях, тому метод названий жадібним.

Крок 0. Покладаємо потік рівним нулю. Розширимо мультимножину G , додавши k нулів, де k — кількість дуг, на які накладено додаткові комбінаторні обмеження. Для всіх дуг покладаємо $x_{ij} = 0$ і будемо вважати всі ненульові елементи мультимножини G невикористаними. Залишкова мережа на початковому етапі збігається з початковою.

Крок 1. Знаходимо в залишковій мережі, не враховуючи додаткових комбінаторних обмежень, найкоротший шлях із джерела в стік з максимальною пропускною здатністю, використовуючи модифікований пошук у ширину. Нехай шлях складається із p дуг і має пропускну здатність, що дорівнює b . (Під пропускною здатністю шляху розуміємо мінімальну пропускну здатність серед дуг цього шляху.) Якщо такого шляху немає — зупинка алгоритму.

Крок 2. Переберемо всі дуги знайденого шляху у порядку спадання пропускних спроможностей b_{ij} . Привласнимо всім x_{ij} , для яких $x_{ij} < b + y_{ij}$, мінімальні значення із мультимножини G , які незайняті і перевищують $b + y_{ij}$, де y_{ij} — поточне значення потоку по дузі u_{ij} . Якщо такого елемента немає, беремо найбільший елемент із G . Вважатимемо ці елементи мультимножини зайнятими, а попередні значення x_{ij} — незайнятими.

Крок 3. Пускаємо через знайдений шлях максимально можливий потік (враховуючи комбінаторні обмеження).

Крок 4. Модифікуємо залишкову мережу. Змінюємо пропускну здатності і видаляємо дуги, для яких виконується хоча б одна умова:

- а) $y_{ij} = b_{ij}$;
- б) $y_{ij} = x_{ij}$ і в G немає вільних елементів, що перевищують x_{ij} .

При цьому, якщо умови а і б більше не виконуються для деякої раніше видаленої дуги, повертаємо її в залишкову мережу.

Переходимо на крок 1.

Модифікований пошук в ширину дозволяє знайти найкоротший шлях з джерела до стоку. Якщо таких шляхів кілька, метод дозволяє знайти серед них шлях з найбільшою пропускною здатністю.

Для кожної вершини v_i потрібно задати такі поля:

- 1) стан вершини, можливі значення: не помічена, помічена, переглянута;
- 2) предок — інша вершина графу;
- 3) відстань від джерела d_i ;
- 4) потенційний потік p_i .

Модифікований пошук в ширину.

Крок 0. Джерело вважаємо поміченим, $p_s = \infty$, $d_s = 0$. Всі інші вершини — не поміченими, $p_i = 0$, $\forall i, i \neq s$. Створюємо чергу із помічених вершин.

Крок 1. Якщо черга порожня — шляху не існує, зупинка алгоритму, інакше — вважаємо першу вершину черги v_c переглянutoю і видаляємо її із черги.

Крок 2. Розглядаємо всі дуги u_{ci} , що виходять з вершини v_c , і перебираємо вершини v_i , які або містяться в черзі і $d_i > d_c$, або є непоміченими. Якщо $p_i < \min(p_c, b_{ci})$, то $p_i = \min(p_c, b_{ci})$, предком вершини v_i стає вершина v_c , $d_i = d_c + 1$ та, якщо вершина непомічена, помічаємо її та додаємо в кінець черги.

Крок 3. Якщо v_t міститься в черзі і $d_t = d_z$, де v_z — перша в черзі вершина, то зупинка алгоритму. (Зворотний до шуканого шлях можна отримати, почавши зі стоку і переходячи від вершини до її предка, доки не досягнемо джерела.) Інакше — перехід до кроку 1.

Оцінка складності жадібного методу. Нехай $|V|$ — кількість вершин графу, $|U|$ — кількість дуг.

Теорема 1. Час роботи модифікованого алгоритму пошуку в ширину $T(n) = O(|U| + |V|)$.

Зауваження. Оскільки в роботі розглядаються зв'язні графи, то час роботи модифікованого алгоритму пошуку в ширину дорівнює $T(n) = O(|U|)$.

Теорема 2. Час роботи жадібного алгоритму розв'язання комбінаторної задачі знаходження максимального потоку $T(n) = O(|U| \cdot n \cdot |w^*|)$, де $|w^*|$ — шукана величина максимального потоку; n — кількість різних елементів у мультимножині G .

Таким чином, в роботі розглянута комбінаторна задача знаходження максимального потоку, запропонований наближений метод її розв'язання та зроблена оцінка часу роботи цього методу. Метод може застосовуватися для знаходження початкового розв'язку в точних методах. В подальшому доцільно оцінити точність роботи алгоритму та провести обчислювальні експерименти.

1. Форд Л., Фалкерсон Д. Потоки в сетях. — Москва: Мир, 1966. — 277 с.
2. Ху Т. Ч., Шинг М. Т. Комбинаторные алгоритмы. — Нижний Новгород: Изд-во Нижегород. гос. ун-та им. Н. И. Лобачевского, 2004. — 330 с.
3. Ху Т. Целочисленное программирование и потоки в сетях — Москва: Мир, 1974. — 519 с.
4. Edmonds J., Karp R. M. Theoretical improvements in algorithmic efficiency for network flow problems // J. ACM. — 1972. — **19**, No 2. — P. 248–264.
5. Диниц Е. А. Алгоритм решения задачи о максимальном потоке в сети со степенной оценкой // Докл. АН СССР. — 1970. — **194**, № 4. — С. 754–757.
6. Карзанов А. А. Нахождение максимального потока в сети методом предпотокков // Там же. — 1974. — **215**, № 1. — С. 49–53.
7. Кормен Т., Лейзерсон Ч., Ривест Р., Штайн К. Алгоритмы: построение и анализ. 2-е изд. — Москва: ИД “Вильямс”, 2005. — 1296 с.
8. Ємець О. О., Ємець Є. М., Олексійчук Ю. Ф. Знаходження максимального потоку в мережі з додатковими комбінаторними обмеженнями // Таврич. вестник інформатики і математики. — 2011. — № 1. — С. 43–50.
9. Стоян Ю. Г., Ємець О. О. Теорія і методи евклідової комбінаторної оптимізації — Київ: ІСДО, 1993. — 188 с. (див. також http://informatics.org.ua/uploads/books/stoyan_emets_eko.pdf).
10. Стоян Ю. Г., Ємець О. О., Ємець Є. М. Оптимізація на полірозміщеннях: теорія та методи. — Полтава: РВЦ ПУСКУ, 2005. — 103 с. (http://informatics.org.ua/uploads/books/st_em_em_monography.pdf).
11. Емец О. А., Барболина Т. Н. Комбинаторная оптимизация на размещении: Монография. — Киев: Наук. думка, 2008. — 159 с. (http://informatics.org.ua/uploads/books/em_bar_monography.pdf).
12. Ємець О. О., Ємець Є. М., Олексійчук Ю. Ф. Прямий метод відсікання для задач комбінаторної оптимізації на розміщеннях // Вісн. Запорізьк. нац. ун-ту: Зб. наук. статей. Фіз.-мат. науки. — 2011. — № 1. — С. 36–43.

О. А. Емец, Е. М. Емец, Ю. Ф. Олексийчук

Полиномиальный метод приближенного решения комбинаторной задачи нахождения максимального потока в сети

Рассматривается комбинаторная задача нахождения максимального потока в сети, которая сводится к евклидовой комбинаторной задаче на размещениях. Предложен приближенный алгоритм для ее решения, определена полиномиальная оценка его сложности.

O. O. Yemets, Ye. M. Yemets, Yu. F. Oleksiichuk

An approximate polynomial method for solving a combinatorial problem of finding the maximum flow in a network

The combinatorial problem finding of the maximal flow in a network is considered. This problem is a Euclidean combinatorial one on arrangements. An approximate algorithm for the solution of this problem is proposed. The polynomial estimation of the complexity of this algorithm is found.

В. О. Михайлюк

Наближення до оптимальних сублінійних алгоритмів реоптимізації обмежених задач про узагальнену виконуваність

(Представлено академіком НАН України І. В. Сергієнком)

Для розв'язання задачі $\text{Ins}-\Lambda\text{-CSP}$ (реоптимізація обмеженої $\Lambda\text{-CSP}$ задачі при додаванні довільного обмеження) існує оптимальний наближений алгоритм з адитивною помилкою з константною складністю. Відношення апроксимації алгоритму залежить від цілочислового розриву лінійної релаксації вихідної задачі.

Теоретичні дослідження алгоритмів сублінійної складності є новим розділом теоретичної інформатики, що інтенсивно розвивається. Вони виникли внаслідок необхідності обробки величезних масивів інформації, що має місце в багатьох застосуваннях. Фінансові операції з мільярдами вхідних даних, аналіз інтернет-трафіку є прикладами сучасних наборів даних величезного обсягу. Аналіз та керування такими даними змусили переглянути традиційні поняття ефективних алгоритмів обробки інформації. Раніше під такими алгоритмами розуміли алгоритми поліноміальної складності від n (розмірності задачі). Зараз навіть лінійні алгоритми можуть бути занадто повільними. Таким чином, доцільною є розробка не тільки поліноміальних алгоритмів, а й сублінійних від n .

Говоритимемо, що алгоритм має сублінійну складність, якщо час його роботи оцінюється величиною $o(n)$, де n — розмірність входу. Для того щоб сублінійний алгоритм був точним, необхідно, щоб він використовував паралельну або неklasичну обробку даних або враховував спеціальні обмеження на вхідні дані (наприклад, логарифмічний бінарний пошук у відсортованих масивах). Інакше такий алгоритм не в змозі прочитати весь вхід, щоб забезпечити деякий результат роботи. Тому сублінійні алгоритми повинні видавати результат без читання всього входу, а мати доступ до нього тільки деякими обмеженими порціями і бути випадковими, видаючи тільки наближені розв'язки. Ефективність таких алгоритмів вимірюється так званою складністю запитів (query complexity) — кількістю доступів до деякого оракулу, що обробляє вхід (порціями). Сублінійні алгоритми знайшли широке застосування в розділі теоретичної інформатики, який називається “перевірка властивостей проблем” (property testing) [1]. Перевірка властивостей проблем (релаксація проблем розпізнавання) пов'язана з розробкою сублінійних алгоритмів, що розрізняють об'єкти із заданою властивістю від об'єктів, далеких від неї (ε -далекі, ε -far). Наприклад, для задач теорії графів з n вершинами і обмеженим степенем вершин d властивість “бути ε -далекими від деякої властивості P ” означає: треба додати або видалити щонайменше εdn ребер, щоб граф мав цю властивість P . Сублінійні алгоритми перевірки властивостей (тестери) знайшли своє застосування в теорії навчання і теорії наближення [1].

При розв'язанні дискретних задач оптимізації виникла ідея використання інформації про оптимальний (або близький до нього) розв'язок екземпляра проблеми для знаходження

оптимального (або близького до нього) розв'язку екземпляра проблеми, одержаного в результаті незначних локальних модифікацій вихідного екземпляра. Даний підхід, названий реоптимізацією (і вперше запропонований в [2]), дозволяє в деяких випадках отримати, наприклад, кращу якість наближення (воно визначається як відношення наближеного значення цільової функції до оптимального і називається відношенням апроксимації) в локально модифікованих екземплярах, ніж у вихідних. Якщо для деяких оптимізаційних задач відношення апроксимації не можна покращити (наприклад, для класу всіх наближених алгоритмів з поліноміальною складністю), то таке відношення називають пороговим або оптимальним (алгоритм, на якому досягається це відношення, також називають пороговим або оптимальним). У [3] вдалося одержати точне значення порогового відношення апроксимації для реоптимізації узагальнених проблем про виконуваність спеціального класу для алгоритмів поліноміальної складності. У даній роботі це питання вивчається для реоптимізації проблем про узагальнену виконуваність у класі сублінійних алгоритмів, зокрема константної складності.

Основні означення. В роботі [4] пропонується наближений алгоритм з константною складністю для розв'язання задач про узагальнену виконуваність з обмеженим степенем (обмежені Λ - CSP задачі). Час роботи цього алгоритму не залежить від розмірності екземплярів задачі. Вивчаються задачі з обмеженим степенем (bounded-degree model). У цій моделі число символів в алфавіті, максимальна розмірність (число входів предикатів), максимальний степінь (число обмежень, де зустрічається кожна змінна) і максимальна вага обмежень оцінюються зверху константами, що не залежать від n . Нехай I — екземпляр такої Λ - CSP задачі. Оскільки алгоритм з константною складністю не може прочитати весь вхід I , припускаємо існування оракула O_I , який дає інформацію про I . Вказуючи значення змінної v та індексу i , O_I видає i -те обмеження P , де зустрічається v . Ефективність алгоритму вимірюється числом звернень до оракула O_I , яке називається складністю запитів (query complexity). У [4] отримано результат, аналогічний [5]: для кожної обмеженої Λ - CSP задачі релаксація лінійного програмування (LP) разом з деяким алгоритмом округлення видає найкраще наближення серед всіх алгоритмів з константною складністю. При цьому результат є *безумовним* (не використовується унікальна ігрова гіпотеза, UGC [6]). Для формального подання результатів наведемо деякі означення.

Для цілого $k \in \mathbb{N}$ позначає множину $\{1, \dots, k\}$. Розмірністю предиката $P: [q]^k \rightarrow \{0, 1\}$ є число входів P , тобто в даному випадку k . Степінь змінної — це число обмежень, де вона зустрічається. Для обмеження P в CSP екземплярі $V(P)$ позначає множину змінних у P . Нехай β — вектор або множина, індексована елементами з множини V . Для підмножини $S \subseteq V$ визначимо $\beta|_S = \{\beta_v\}_{v \in S}$.

Означення 1. Задача про узагальнену виконуваність з обмеженим степенем (обмежена Λ - CSP задача) визначається так: $\Lambda = ([q], s, t, w, \Pi)$, де $[q] = \{1, \dots, q\}$ — скінченна область; s — максимальна розмірність предикатів; t — максимальний степінь змінних (число обмежень, де зустрічається змінна); w — максимальна вага предикатів і $\Pi = \{P: [q]^k \rightarrow \{0, 1\} \mid k \leq s\}$ — множина предикатів.

Означення 2. Екземпляр I обмеженої Λ - CSP задачі визначається як

$$I = (V, S, P_S, w),$$

де $V = \{v_1, \dots, v_n\}$ — множина змінних із значеннями з $[q]$; P_S — множина обмежень, що складається з предикатів $P \in \Pi$, які застосовуються до послідовності S змінних V розміром не більше s . Більш точно, коли предикат P застосовується до послідовності

$S = \{i_1, \dots, i_k\} \subseteq [n]^k$, то P вибирає змінні $V|_S = \{v_{i_1}, \dots, v_{i_k}\}$ як вхідні; $w \in$ множиною ваг $\{w_P\}_{P \in P_S}$, приписаних до кожного обмеження $P \in P_S$, де $1 \leq w_P \leq w$.

Задача полягає у знаходженні приписування змінним $\beta \in [q]^V$, що максимізує загальну вагу виконаних обмежень, тобто $\sum_{P \in P_S} w_P P(\beta)$. Будемо вважати, що q, s, t, w обмежені і не залежать від розмірності задачі n .

Означення 3. У задачі про узагальнену виконуваність з обмеженим степенем Λ і множиною змінних V (обмеженої Λ - CSP задачі) екземпляр $I = (V, S, P_S, w)$ подається оракулом O_I , таким, що O_I за двома числами $v \in V, i \in [t]$ видає $P \in P_S, P \in i$ -м обмеженням, де знаходиться v . Якщо таких обмежень не існує, то він видає деякий спеціальний символ \perp . Складністю запитів алгоритму (query complexity) є число звернень до O_I .

У [4] наводиться релаксація лінійного програмування (LP релаксація) для обмеженої Λ - CSP задачі, яку назвемо BasicLP. Нехай $lp(I)$ та $opt(I)$ — відповідно значення цільової функції для оптимального розв'язку LP релаксації BasicLP екземпляра I та екземпляра I , а $val(I, \beta)$ — значення, отримане приписуванням $\beta \in [q]^V$. Нехай w_I є сума всіх ваг обмежень з I . Визначимо $\overline{lp}(I) = lp(I)/w_I, \overline{opt}(I) = opt(I)/w_I$ і $\overline{val}(I, \beta) = val(I, \beta)/w_I$, а також криву цілочислового розриву і цілочисловий розрив LP релаксації Λ - CSP задачі як $S_\Lambda(c) = \inf_{I \in \Lambda, \overline{lp}(I) \geq c} \{\overline{opt}(I)\}$ і $\alpha_\Lambda = \inf_{I \in \Lambda} \{\overline{opt}(I)/\overline{lp}(I)\}$.

Означення 4. Значення x будемо називати (α, β) -наближенням x^* , якщо $\alpha x^* - \beta \leq x \leq x^*$. Алгоритм називається (α, β) -наближенням алгоритмом для Λ - CSP задачі, якщо для довільного екземпляра I він обчислює (α, β) -наближення до $opt(I)$ з ймовірністю, не меншою, ніж $2/3$.

Теорема 1 [4]. Для довільної обмеженої Λ - CSP задачі і $\varepsilon > 0$ існує алгоритм, який для екземпляра I з n змінними і $\overline{lp}(I) = c \in (0, 1]$ з ймовірністю, не меншою, ніж $2/3$, видає значення x , таке, що $S_\Lambda(c - \varepsilon)w_I - \varepsilon n \leq x \leq opt(I)$. Для деякого фіксованого приписування β , такого, що $S_\Lambda(c - \varepsilon)w_I - \varepsilon n \leq val(I, \beta) \leq opt(I)$ для даної змінної v з I обчислює β_v за константний час.

Маємо такий результат з безумовної неапроксимованості.

Теорема 2 [4]. Для довільних обмеженої Λ - CSP задачі, $c \in [0, 1]$ і $\varepsilon > 0$ існує $\delta > 0$, таке, що будь-який алгоритм для екземпляра I з n змінними і $\overline{opt}(I) = c \in [0, 1]$, який з ймовірністю, не меншою, ніж $2/3$, видає значення x , таке, що $(S_\Lambda(c) + \varepsilon)w_I - \delta n \leq x \leq opt(I)$, вимагає $\Omega(\sqrt{n})$ запитів.

Використовуючи алгоритм з теореми 1 для екземпляра I , можна відрізнити випадок $opt(I) \geq cw_I$ від випадку $opt(I) \leq S_\Lambda(c - \varepsilon)w_I - \varepsilon n$. Навпаки, теорема 2 стверджує, що не можна відрізнити випадок $opt(I) \geq cw_I$ від випадку $opt(I) \leq (S_\Lambda(c) + \varepsilon)w_I - \delta n$ з константною складністю.

Оптимальні наближені алгоритми з константною складністю для обмежених Λ - CSP задач. Використовуючи визначення $S_\Lambda(c), \alpha_\Lambda$, означення 4 та теореми 1 і 2, отримуємо такий наслідок.

Наслідок 1. Для довільної обмеженої Λ - CSP задачі і $\varepsilon > 0$ існує $(\alpha_\Lambda - \varepsilon, \varepsilon n)$ -наближений алгоритм з константною складністю. З іншого боку, для довільної обмеженої Λ - CSP задачі і $\varepsilon > 0$ існує $\delta > 0$ таке, що довільний $(\alpha_\Lambda + \varepsilon, \delta n)$ -наближений алгоритм вимагає $\Omega(\sqrt{n})$ запитів.

Означення 5. Говоритимемо, що для довільної обмеженої Λ - CSP задачі існує оптимальний $(\alpha, \varepsilon n)$ -наближений алгоритм з константною складністю, якщо виконуються такі умови:

для Λ -CSP задачі і будь-якого $\varepsilon > 0$ існує $(\alpha - \varepsilon, \varepsilon n)$ -наближений алгоритм з константною складністю;

для довільного $\varepsilon > 0$ існує таке $\delta > 0$, що для будь-якої Λ -CSP задачі не існує $(\alpha + \varepsilon, \delta n)$ -наближеного алгоритму з константною складністю.

При цьому α називається *порогом відношення* апроксимації наближеного алгоритму, а сам алгоритм — оптимальним α -наближеним алгоритмом з адитивною помилкою з константною складністю.

Використовуючи наслідок 1 і означення 5, маємо

Наслідок 2. Для довільної обмеженої Λ -CSP задачі і $\varepsilon > 0$ існує оптимальний $(\alpha_\Lambda, \varepsilon n)$ -наближений алгоритм з константною складністю.

Реоптимізація обмежених Λ -CSP задач. Поріг відношення апроксимації. Визначимо реоптимізаційний варіант обмеженої Λ -CSP задачі. Нехай $I = (V, S, P_S, w)$ — екземпляр Λ -CSP задачі. Будемо вважати, що $w_P = 1$ для довільного $P \in P_S$. Екземпляр $I' = (V, S', P_{S'}, w)$ отримується з I таким чином: $S' = S \cup \{i'_1, \dots, i'_k\}$, де $\{i'_1, \dots, i'_k\} \subseteq [n]^k$ при деякому $k \leq s$.

Задача Ins- Λ -CSP. Вхідні дані. Довільний екземпляр $I \Lambda$ -CSP задачі, x^* — оптимальний розв'язок екземпляра I .

Результат. Знайти оптимальний розв'язок екземпляра I' (отриманого з I , як описано вище) Λ -CSP задачі, використовуючи x^* .

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

Теорема 3. Якщо для довільної обмеженої Λ -CSP задачі і $\varepsilon > 0$ існує $(\rho - \varepsilon, \varepsilon n)$ -наближений алгоритм з константною складністю, то для задачі Ins- Λ -CSP існує $(\varphi(\rho) - \varepsilon_1, \varepsilon_1 n)$ такий же алгоритм, де $\varphi(\rho) = 1/(2 - \rho)$ і $\varepsilon_1 = \varepsilon\varphi(\rho)$.

Теорема 4. Нехай A — це будь-який $(\gamma - \varepsilon, \varepsilon n)$ -наближений алгоритм з константною складністю для задачі Ins- Λ -CSP, тоді $\gamma \leq \varphi(\alpha_\Lambda)$.

Використовуючи теореми 3 і 4, отримуємо основний результат.

Теорема 5. Для задачі Ins- Λ -CSP і $\varepsilon_1 > 0$ існує оптимальний $(\varphi(\alpha_\Lambda), \varepsilon_1 n)$ -наближений алгоритм з константною складністю.

Таким чином, для задачі Ins- Λ -CSP існує оптимальний $\varphi(\alpha_\Lambda)$ -наближений алгоритм з адитивною помилкою з константною складністю.

Приклад застосування. Розглянемо задачу Max-3-Sat, що є варіантом обмеженої Λ -CSP задачі, коли множина предикатів Π становить диз'юнкцію не більше трьох літералів. Щоб застосувати теорему 5, треба знайти цілочисловий розрив α_Λ LP релаксації задачі Max-3-Sat. Верхня оцінка $(7/8)$ для α_Λ впливає з застосування алгоритму з теореми 1 (і наслідку 2).

Важливим є отримання нижніх оцінок цілочислового розриву. Безумовна нижня оцінка для α_Λ в класі алгоритмів константної складності одержана для Max-3-Sat в [7]. Зокрема, має місце твердження.

Теорема 6 [7]. Для довільного $\varepsilon > 0$ кожний $(7/8 + \varepsilon)$ -наближений алгоритм для Max-3-Sat має складність запитів $\Omega(n + m)$, де n — число змінних, а m — число диз'юнкцій. Теорема залишається справедливою і для спеціального випадку, коли кожна змінна зустрічається в $O(1)$ диз'юнкціях і $m = O(n)$.

Отже, для задачі Max-3-Sat $\alpha_\Lambda = 7/8$, $\varphi(\alpha_\Lambda) = 8/9$ і, застосувавши теорему 5, отримуємо твердження.

Теорема 7. Для задачі Ins-Max-3-Sat існує оптимальний $(8/9)$ -наближений алгоритм з адитивною помилкою з константною складністю.

Таким чином, результати цієї роботи є безумовними. Вони не залежать ні від істинності унікальної ігрової гіпотези UGC [6], ні від загальноприйнятої гіпотези теорії складності обчислень $P \neq NP$.

1. Goldreich O., Goldwasser S., Ron D. Property testing and its connection to learning and approximation abstract // Journal of the ACM. – 1998. – **45**, No 4. – P. 653–750.
2. Archetti C., Bertazzi L., Speranza M. G. Reoptimizing the travelling salesman problem // Networks. – 2003. – **42**, No 3. – P. 154–159.
3. Михайлюк В. А., Сергиенко И. В. Реоптимизация обобщенных проблем о выполнимости с аппроксимационно-устойчивыми предикатами // Кибернетика и систем. анализ. – 2012. – **47**, № 1. – С. 89–104.
4. Yoshida Y. Optimal constant-time approximation algorithms and (unconditional) inapproximability results for every bounded-degree CSP // In Proc. ACM Symp. on the Theory of Computing (STOC). – 2011. – P. 665–674.
5. Raghavendra P. Optimal algorithms and inapproximability results for every csp? // Proc. ACM Symposium on the Theory of Computing (STOC). – 2008. – P. 245–254.
6. Khot S. On the power of unique 2-prover 1-round games // STOC. – 2002. – P. 767–775.
7. Bogdanov A., Obata K., Trevisan L. A lower bound for testing 3-colorability in bounded-degree graphs // Proc. of IEEE Symp. on Foundations of Computer Science (FOCS). – 2002. – P. 93–102.

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

Надійшло до редакції 17.07.2012

В. А. Михайлюк

Приближение к оптимальным сублинейным алгоритмам реоптимизации ограниченных задач об обобщенной выполнимости

Для решения задачи Ins- Λ -CSP (реоптимизация ограниченной Λ -CSP задачи при добавлении произвольного ограничения) существует оптимальный приближенный алгоритм с аддитивной ошибкой с константной сложностью. Отношение аппроксимации алгоритма зависит от целочисленного разрыва линейной релаксации исходной задачи.

V. A. Mikhailyuk

Approximation to the optimal sublinear algorithms for the reoptimization of bounded-degree problems of a general feasibility

To solve the problem Ins- Λ -CSP (reoptimization of a bounded-degree Λ -CSP problem under the insertion of an arbitrary constraint), there is an optimal constant-time approximation algorithm with additive error. The approximation ratio of the algorithm depends on the integral gap of a linear relaxation of the initial problem.

S. D. Borysenko, M. Ciarletta, G. Iovane, A. M. Piccirillo, V. Zampoli
Control of hyperbolic equations

(Presented by Corresponding Member of the NAS of Ukraine S. I. Lyashko)

The new analogs of Wendroff's type inequalities for discontinuous functions are considered. The impulse influence on the behaviour of the solutions of hyperbolic equations with nonlinearities of the Lipschitz and Hölder types is investigated.

Introduction. In the present article we found new analogs of the Wendroff inequality for discontinuous functions with finite jumps on some curves $\Gamma_j \subset \mathbb{R}_+^2$ and discontinuities of the Lipschitz and non-Lipschitz types. New conditions of boundedness for solutions of impulsive nonlinear hyperbolic equations are obtained.

Our paper is devoted to a generalization of results [1–15], and it is based on new analogs of a Wendroff type inequality.

We consider some set $D^* \subset \mathbb{R}^2$, where $D^* = D \setminus \Gamma$, $D = \bigcup_j D_j$, $j = 1, 2, \dots$; $\Gamma = \bigcup_j \Gamma_j$, $\Gamma_j = \{(x, y) : \varphi_j(x, y) = 0, j = 1, 2, \dots\}$, $\Gamma_k \cap \Gamma_{k+1} = \emptyset$, $k = 1, 2, \dots$; $\varphi_j(x, y)$ are real-valued continuously differentiable functions such that $\text{grad } \varphi_j(x, y) > 0$, for all $j = 1, 2, \dots$;

$$D_1 = \{(x, y) : x \geq 0, y \geq 0, \varphi_1(x, y) < 0\};$$

$$D_k = \{(x, y) : x \geq 0, y \geq 0, \varphi_{k-1}(x, y) > 0, \varphi_k(x, y) < 0, \forall k > 2, k \in \mathbb{N}\};$$

$G_p = \{(u, v) : (x, y) \in D_p, 0 \leq u \leq x, 0 \leq v \leq y, p \in \mathbb{N}\}$; μ_{φ_n} is the Lebesgue–Stieltjes measure concentrated on the curves $\{\Gamma_n\}$.

Let us consider a real-valued nonnegative, discontinuous, nondecreasing function $u(x, y)$ in D^* , which has finite jumps on the curves $\{\Gamma_j\}$.

Previous results. Lipschitz type discontinuities.

Proposition 1. Let us suppose that a function $u(x_1, x_2)$ satisfies the following integro-sum inequality in D^* :

$$u(x_1, x_2) \leq q(x_1, x_2) + g(x_1, x_2) \iint_{G_n} \bar{\psi}(\tau, s) W[u(\tau, s)] d\tau ds + \\ + \sum_{j=1}^{n-1} \int_{\Gamma_j \cap G_n} \beta_j(x, y) u(x_1, x_2) d\mu_{\varphi_j}, \quad (1)$$

where $q(x_1, x_2)$ is positive and nondecreasing, $g(x_1, x_2) \geq 1$, $\beta_j(x_1, x_2) \geq 0$, $\bar{\psi}(\tau, s) \geq 0$; the function W belongs to the class Φ_1 of functions such that:

1. $W(\sigma_1 \sigma_2) \leq W(\sigma_1) W(\sigma_2) \quad \forall \sigma_1, \sigma_2 > 0$;
2. $W : [0, \infty[\rightarrow [0, \infty[$, $W(0) = 0$;
3. W is nondecreasing.

Moreover, $u(x_1, x_2)$ is a nonnegative discontinuous function, which has finite jumps on the curves $\{\Gamma_j\}$, $j = 1, 2, \dots$

Then for arbitrary $\{0 < x_1 < \infty, 0 < x_2 < \infty\}$, the following estimate is fulfilled:

$$u(x_1, x_2) \leq q(x_1, x_2)g(x_1, x_2)\Psi_i^{-1}\left\{\iint_{D_i} \frac{\bar{\psi}(\tau, s)}{q(\tau, s)}W[q(\tau, s)g(\tau, s)]d\tau ds\right\}, \quad (2)$$

$$\forall x \in D_i: \iint_{D_i} \frac{\bar{\psi}(\tau, s)}{q(\tau, s)}W[q(\tau, s)g(\tau, s)]d\tau ds \in \text{Dom}(\Psi_i^{-1}),$$

$$\Psi_0(V) \stackrel{\text{def}}{=} \int_1^V \frac{d\sigma}{W(\sigma)}, \quad \Psi_i(V) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{C_i}^V \frac{d\sigma}{W(\sigma)}, \quad i = 1, 2,$$

where

$$V = (V_1, V_2), \quad \sigma = (\sigma_1, \sigma_2)$$

and

$$C_i = \left(1 + \int_{\Gamma_i \cap G_n} \beta_j(x_1, x_2)g(x_1, x_2)du_{\varphi_i}\right)\Psi_i^{-1}\left\{\iint_{G_{i+1} \setminus G_i} \frac{\bar{\psi}(\tau, s)}{q(\tau, s)}W[q(\tau, s)g(\tau, s)]d\tau ds\right\}.$$

Proposition 2. *Let us suppose that a nonnegative discontinuous function $u(x_1, x_2)$, which has finite jumps on the curves $\{\Gamma_j\}$, satisfies inequality (1), where the functions W belongs to the class $\bar{\Phi}_1$ of functions such that:*

1. $W: [0, \infty[\rightarrow [0, \infty[$ is continuous and nondecreasing;
2. $\forall t > 0, u \geq 0, t^{-1}(W(u)) \leq W(t^{-1}u)$;
3. $W(0) = 0$.

If all functions $q, g, \bar{\psi}, \beta_j$ satisfy the conditions of Proposition 1, then, for arbitrary $\{0 \leq x_1 \leq x_1^*, 0 \leq x_2 \leq x_2^*\}$ the following inequality is justified:

$$u(x_1, x_2) \leq q(x_1, x_2)g(x_1, x_2)\Psi_i^{-1}\left\{\iint_{D_i} \bar{\psi}(\tau, s)g(\tau, s)d\tau ds\right\}, \quad i = 0, 1, \dots,$$

where

$$\bar{\Psi}_0(V) = \int_1^V \frac{d\sigma}{W(\sigma)}, \quad \bar{\Psi}_i(V) = \int_{C_i}^V \frac{d\sigma}{W(\sigma)}, \quad i = 1, 2, \dots,$$

$$C_i = \left(1 + \int_{\Gamma_i \cap G_n} \beta_j(x_1, x_2)g(x_1, x_2)d\mu_{\varphi_i}\right)\bar{\Psi}_{i-1}^{-1}\left\{\iint_{D_i} \bar{\psi}(\tau, s)g(\tau, s)d\tau ds\right\},$$

$$(x_1^*, x_2^*) = x^* = \sup_x \left\{ x : \iint_{G_{i+1} \setminus G_i} \bar{\psi}(\tau, s) g(\tau, s) d\tau ds \in \text{Dom}(\bar{\Psi}_i^{-1}(V)), i = 1, 2, \dots \right\}.$$

Non-Lipschitz type discontinuities. Let us consider the following inequality:

$$u(x_1, x_2) \leq \varphi(x_1, x_2) + \iint_{G_n} f(\sigma_1, \sigma_2) u^\alpha(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 + \sum_{j=1}^{n-1} \int_{\Gamma_j \cap G_n} \beta_j(x_1, x_2) u^m(x_1, x_2) d\mu_{\varphi_j}. \quad (3)$$

Proposition 3. *If the function $u(x_1, x_2)$ satisfies inequality (3) with $f \geq 0$, $\beta_j \geq 0$, $\alpha = 1$, $m > 0$, then the following estimates are valid:*

$$u(x_1, x_2) \leq \varphi(x_1, x_2) \prod_{j=1}^{\infty} \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} \varphi^{m-1}(x_1, x_2) \beta_j(x_1, x_2) d\mu_{\varphi_j} \times \exp \left[\int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \right], \quad \text{if } 0 < m \leq 1, \quad (4)$$

$$u(x_1, x_2) \leq \varphi(x_1, x_2) \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} \varphi^{m-1}(x_1, x_2) \beta_j(x_1, x_2) d\mu_{\varphi_j} \right) \times \exp \left[m \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1, d\sigma_2 \right], \quad \text{if } m \geq 1. \quad (5)$$

Proposition 4. *If the function $u(x_1, x_2)$ satisfies inequality (3) with $\alpha = m > 0$, $m \neq 1$ and the conditions of the above theorem are valid, then the following estimates hold:*

$$u(x_1, x_2) \leq \varphi(x_1, x_2) \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} \beta_j(x_1, x_2) \varphi^{m-1}(x_1, x_2) d\mu_{\varphi_j} \right) \times \left[1 + (1-m) \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} \varphi^{m-1}(\sigma_1, \sigma_2) f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \right]^{1/(1-m)} \quad \text{for } 0 < m < 1; \quad (6)$$

$$u(x_1, x_2) \leq \varphi(x_1, x_2) \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + m \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} \beta_j(x_1, x_2) \varphi^{m-1}(x_1, x_2) d\mu_{\varphi_j} \right) \times \left[1 - (m-1) \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + m \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} \beta_j(x_1, x_2) \varphi^{m-1}(x_1, x_2) d\mu_{\varphi_j} \right) \right]^{m-1} \times \left[\int_0^{x_1} \int_0^{x_2} \varphi^{m-1}(\sigma_1, \sigma_2) f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \right]^{1/(1-m)} \quad \text{for } m > 1 \quad (7)$$

such that

$$\int_0^{x_1} \int_0^{x_2} \varphi^{m-1}(\sigma_1, \sigma_2) f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \leq \frac{1}{m},$$

$$\prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + m \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} \beta_j(x_1, x_2) \varphi^{m-1}(x_1, x_2) d\mu_{\varphi_j} \right) < \left(1 + \frac{1}{m-1} \right)^{1/(1-m)}. \quad (8)$$

Proposition 5. Let us suppose that a function $u(x_1, x_2)$ satisfies the inequality

$$u(x_1, x_2) \leq \bar{\varphi}(x_1, x_2) + g(x_1, x_2) \iint_{G_n} \bar{\psi}(\tau, s) u^m(\tau, s) d\tau ds +$$

$$+ \sum_{j=1}^{n-1} \int_{\Gamma_j \cap G_n} \beta_j(x_1, x_2) u^n(x_1, x_2) d\mu_{\varphi_j}, \quad (9)$$

where $\bar{\varphi}$ is a positive and nondecreasing function, $g(x_1, x_2) \geq 1$, $\beta_j(x_1, x_2) \geq 0$, $\bar{\psi}(\tau, s) \geq 0$; the function $u(x_1, x_2)$ is nonnegative and has finite jumps on the curves Γ_j , $j = 1, 2, \dots$; $m, n > 0$. With these conditions, the following estimates take place:

$$u(x_1, x_2) \leq \bar{\varphi}(x_1, x_2) g(x_1, x_2) (\Psi_i^{-1} \iint_{D_i} \bar{\psi}(\tau, s) \bar{\varphi}^{m-1}(\tau, s) g^m(\tau, s) d\tau ds) \quad (10)$$

$$\forall (x_1, x_2) \in D_i: \iint_{D_i} \bar{\psi}(\tau, s) g(\tau, s) d\tau ds \in \text{Dom}(\Psi_i^{-1}),$$

$$\Psi_i(V) = \int_{C_i}^V \sigma^{-m} d\sigma, \quad C_0 = 1,$$

$$C_i = \left(1 + \int_{\Gamma_i \cap G_{i+1}} \beta_i(x_1, x_2) g^n(x_1, x_2) \bar{\varphi}^{n-1}(x_1, x_2) d\mu_{\varphi_i} \right) \times$$

$$\times \Psi_{i-1}^{-1} \left(\iint_{G_{i+1} \setminus G_i} \bar{\psi}(\tau, s) \bar{\varphi}^{m-1}(\tau, s) g^m(\tau, s) d\tau ds \right), \quad i = 1, 2, \dots,$$

where $m = 1$;

$$\Psi_i^{-1}(V) = C_i \exp V, \quad i = 1, 2, \dots;$$

if $0 < m < 1 \forall (x_1, x_2) \in D_i$:

$$\Psi_i^{-1}(V) = (C_i + (1-m)V)^{\frac{1}{1-m}}, \quad i = 1, 2, \dots;$$

if $m > 1$,

$$\Psi_i^{-1}(V) = [C_i - (m-1)V]^{-\frac{1}{m-1}}, \quad i = 1, 2, \dots,$$

$$\forall (x_1, x_2) \in D_i: \iint_{D_i} \bar{\psi}(\tau, s) \bar{\varphi}^{m-1}(\tau, s) g^m(\tau, s) d\tau ds < \frac{C_i}{m-1}.$$

Applications. Lipschitz type discontinuities. Let us suppose that the evolution of some real processes may be described by hyperbolic partial differential equations with impulse perturbations concentrated on the surfaces

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u(x_1, x_2)}{\partial x_1 \partial x_2} &= H(x, u(x)), & (x_1, x_2) \in \Gamma_i, \\ u(x_1, 0) &= \phi_1(x_1), \\ u(0, x_2) &= \phi_2(x_2), \\ \phi_1(0) &= \phi_2(0), \\ \Delta u|_{(x_1, x_2) \in \Gamma_i} &= \int_{\Gamma_i \cap G_n} \beta_i(x_1, x_2) u(x_1, x_2) d\mu_{\phi_i}. \end{aligned} \tag{11}$$

Here $\Delta u|_{(x_1, x_2) \in \Gamma_i}$ are the characteristic values of finite jumps $u(x)$ ($x = (x_1, x_2)$), when the solution of (11) meets the hypersurfaces $\Gamma_i: u(x) \cap \Gamma_i$.

We investigate equation (11) in the domain $D^* \subset \mathbb{R}_+^2$, which was described in Introduction.

Denote, by $\phi(x_1, x_2)$ the boundary conditions in (11). Every solution of (11), satisfying the boundary conditions, is also a solution of the Volterra integro-sum equation:

$$u(x_1, x_2) = \phi(x_1, x_2) + \iint_{G_n} H(\tau, s, u(\tau, s)) d\tau ds + \sum_{j=1}^{n-1} \int_{\Gamma_j \cap G_n} \beta_j(x_1, x_2) u(x_1, x_2) d\mu_{\varphi_j}. \tag{12}$$

Let us suppose that

$$|H(\tau, s, u(\tau, s))| \leq \psi(\tau, s) W[|u(\tau, s)|], \tag{13}$$

where $\psi(\tau, s) \geq 0$, $W(\sigma) \in \Phi_1$.

By using the result of Proposition 1, we obtain the following statement:

Proposition 6. *If $H(x, u(x))$ in (11) satisfies condition (13), then, for all solutions of equation (13), the following inequality is valid for all $x_1 > 0$, $x_2 > 0$*

$$|u(x_1, x_2)| \leq |\phi(x_1, x_2)| \Psi_i^{-1} \left\{ \iint_{D_i} \frac{\psi(\tau, s)}{|\phi(\tau, s)|} W[|\phi(\tau, s)|] d\tau ds \right\} \tag{14}$$

$$\forall x \in D_i: \iint_{D_i} \frac{\psi(\tau, s)}{|\phi(\tau, s)|} W[|\phi(\tau, s)|] d\tau ds \in \text{Dom}(\Psi_i^{-1}),$$

where

$$\Psi_0(V_1) = \int_1^{V_1} \frac{d\sigma}{W(\sigma)}, \quad \Psi_i(V_1) = \int_{C_i}^{V_1} \frac{d\sigma_1}{W(\sigma_1)} \quad i = 1, 2, \dots$$

$$C_i = \left(1 + \int_{\Gamma_i \cap G_{i+1}} \|\beta_i(x_1, x_2)\| d\mu_{\phi_i} \right) \Psi_{i-1}^{-1} \left(\iint_{G_{i+1} \setminus G_i} \frac{\psi(\tau, s)}{\|\phi(\tau, s)\|} W[\|\phi(\tau, s)\|] d\tau ds \right).$$

By using the result of Proposition 2, we obtain:

Proposition 7. *If the function H satisfies (13), where W belongs to the class of functions $\overline{\Phi}_1$: $W \in \overline{\Phi}_1$, then all solutions of equation (11) satisfy such estimate:*

$$\|u(x_1, x_2)\| \leq \|\phi(x_1, x_2)\| \overline{\Psi}_j^{-1} \left(\iint_{D_j} \psi(\tau, s) d\tau ds \right), \quad \forall j = 0, 1, \dots,$$

where

$$\overline{\Psi}_0(V) = \int_1^V \frac{d\sigma}{W(\sigma)}, \quad \overline{\Psi}_i(V) = \int_{C_1}^{V_1} \frac{d\sigma}{W(\sigma)}, \quad i = 1, 2, \dots,$$

$$C_i = \left(1 + \int_{\Gamma_i \cap G_{i+1}} \|\beta_i(x_1, x_2)\| d\mu_{\phi_i} \right) \overline{\Psi}_{i-1}^{-1} \left(\iint_{G_{i+1} \setminus G_i} \psi(\tau, s) d\tau ds \right),$$

$$\forall x: \quad 0 < x < x^*: \quad x^* = \sup_x \left\{ x: \iint_{G_{i+1} \setminus G_i} \overline{\psi}(\tau, s) d\tau ds \in \text{Dom}(\overline{\Psi}_i^{-1}), \quad i = 1, 2, \dots \right\}.$$

From Proposition 3, the next result follows:

Proposition 8. *Let us suppose that the following conditions take place:*

A) $\|H(x_1, x_2, u(x_1, x_2))\| \leq f(x_1, x_2) \|u(x_1, x_2)\|^\alpha$, $\alpha = \text{const} > 0$, where f is a continuous nonnegative function in \mathbb{R}_+^2 .

B) $\exists M = \text{const} > 0$: $\|\phi(x_1, x_2)\| \leq M$. Then, for solutions of equations (11), the following estimates take place:

$$1. \quad \|u(x_1, x_2)\| \leq M \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} \|\beta_j(x_1, x_2)\| d\mu_{\phi_j} \right) \exp \left[\int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \right],$$

if $\alpha = 1$;

$$2. \quad \|u(x_1, x_2)\| \leq M \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} \|\beta_j(x_1, x_2)\| d\mu_{\phi_j} \right) \times \\ \times \left[1 + (1 - \alpha) M^{\alpha-1} \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \right]^{1/(1-\alpha)}, \quad \text{if } 0 < \alpha < 1;$$

$$3. \quad \|u(x_1, x_2)\| \leq M \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} \|\beta_j(x_1, x_2)\| d\mu_{\phi_j} \right) \left\{ 1 + (\alpha - 1) M^{\alpha-1} \times \right.$$

$$\times \left[\prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + \int_{\Gamma_i \cap G_{j+1}} \|\beta_j(x_1, x_2)\| d\mu_{\phi_i} \right) \right]^{\alpha-1} \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \Big\}^{-1/(\alpha-1)}$$

for $\alpha > 1$ and arbitrary $(x_1, x_2) \in D^*$ such that

$$\int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 < \left\{ (\alpha - 1) M^{\alpha-1} \left[\prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + \int_{\Gamma_i \cap G_{j+1}} \|\beta_j(x_1, x_2)\| d\mu_{\phi_i} \right) \right]^{\alpha-1} \right\}^{-1}.$$

From Proposition 8, we obtain the following statement:

Proposition 9. Let us consider the following conditions for equation (11):

1. $\|H(x_1, x_2, u(x_1, x_2))\| \leq \psi(x_1, x_2) \|u(x_1, x_2)\|^\alpha;$
2. $\exists M = \text{const} > 0 : \|\varphi(x_1, x_2)\| \leq M;$
3. $\exists \xi, \eta:$

$$\prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + \int_{\Gamma_i \cap G_{j+1}} \|\beta_j(x_1, x_2)\| d\mu_{\phi_i} \right) \leq \xi < \infty;$$

$$\int_0^{x_1} \int_0^{x_2} \psi(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \leq \eta < \infty.$$

Then all solutions $u(x_1, x_2)$ of equation (11) are bounded for $0 < \alpha \leq 1$. If additionally

$$\prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + \int_{\Gamma_i \cap G_{j+1}} \|\beta_j(x_1, x_2)\| d\mu_{\phi_i} \right) < \frac{M^{1-\alpha}}{(\alpha - 1)\eta},$$

all solutions of equation (11) are bounded also for $\alpha > 1$.

Hölder type discontinuities. Let us consider such problem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u(x_1, x_2)}{\partial x_1 \partial x_2} &= F(x, u(x)), \quad x = (x_1, x_2) \in \Gamma_i, \\ u(x_1, 0) &= \psi_1(x_1), \\ u(0, x_2) &= \psi_2(x_2), \\ \psi_1(0) &= \psi_2(0), \\ \Delta u|_{x \in \Gamma_i} &= \int_{\Gamma_i \cap G_n} \beta_i(x) u^m(x) d\mu_{\phi_i}, \quad m > 0. \end{aligned} \tag{15}$$

In (15) we suppose that the boundary conditions $\psi(x_1, x_2)$ are bounded, i. e.

$$|\psi(x_1, x_2)| \leq M = \text{const} < \infty,$$

and $F(x, u)$ satisfies the estimate:

$$|F(x, u)| \leq f(x_1, x_2) |u(x_1, x_2)|^\alpha, \tag{16}$$

with $f \geq 0, \alpha = \text{const} > 0$.

By using Propositions 3 and estimates A)–D), we obtain the following statement:

Proposition 10. *Let us suppose that, for problem (15), the assumptions in Introduction about curves Γ_i , domains B_k , G_k and functions φ_k are valid. Moreover, let F satisfy inequality (16).*

I. Then the following estimates take place:

$$A') \quad \alpha = 1, \quad m \leq 1 \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow |u(x_1, x_2)| \leq M \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + M^{m-1} \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} |\beta_j^*(x_1, x_2)| d\mu_{\varphi_j} \right) \exp \left[\int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \right],$$

$$B') \quad \alpha = 1, \quad m \geq 1 \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow |u(x_1, x_2)| \leq M \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + M^{m-1} \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} |\beta_j^*(x_1, x_2)| d\mu_{\varphi_j} \right) \exp \left[m \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \right],$$

$$C') \quad 0 < \alpha = m < 1 \quad \Rightarrow |u(x_1, x_2)| \leq M \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + M^{m-1} \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} |\beta_j^*(x_1, x_2)| d\mu_{\varphi_j} \right) \times$$

$$\times \left[1 + (1 - m) M^{m-1} \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \right]^{1/(1-m)},$$

$$D') \quad \alpha = m > 1 \quad \Rightarrow |u(x_1, x_2)| \leq M \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + m M^{m-1} \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} |\beta_j^*(x_1, x_2)| d\mu_{\varphi_j} \right) \times$$

$$\times \left[1 - (m - 1) M^{m-1} \left[\prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + m M^{m-1} \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} |\beta_j^*(x_1, x_2)| d\mu_{\varphi_j} \right) \right]^{m-1} \times \right. \\ \left. \times \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \right]^{-1/(m-1)},$$

for all $x_1, x_2 > 0$:

$$\int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \leq \frac{1}{m M^{m-1}}, \quad (17)$$

$$\prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + m M^{m-1} \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} |\beta_j^*(x_1, x_2)| d\mu_{\varphi_j} \right) < \left(1 + \frac{1}{m-1} \right)^{1/(1-m)}. \quad (18)$$

II. All solutions $u(x_1, x_2)$ of (15) are bounded in cases A')–C') only if the values

$$\prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + \int_{\Gamma_j \cap G_{j+1}} |\beta_j^*| d\mu_{\varphi_j} \right), \quad \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2$$

are bounded. Referring to case D'), (17), (18) guarantee conditions of boundedness for all solutions of (15).

1. *Borysenko S. D., Piccirillo A. M.* Impulsive integral inequalities: applications. – Caserta: Lunaset, 2011. – 150 p.
2. *Borysenko S. D.* On some generalizations of the Bellman–Bihari result for integro-functional inequalities for discontinuous functions and their applications // *The nonlinear Analysis and Applications 2009.* – Materials of the Int. sci. conf. (April 2–4, 2009, Kyiv). – Kyiv: NTUU “KPI”, 2009. – P. 83.
3. *Borysenko S. D., Piccirillo A. M.* Impulsive differential models: stability. – Caserta: Lunaset, 2013. – 130 p.
4. *Gallo A., Piccirillo A. M.* New Wendroff type inequalities for discontinuous functions and its applications // *Nonlinear Studies.* – 2012. – **19**, No 1. – P. 1–11.
5. *Borysenko S. D., Ciarletta M., Iovane G.* Integro-sum inequalities and motion stability of systems with impulse perturbations // *Nonlinear Analysis.* – **62**. – P. 417–428.
6. *Borysenko S. D., Iovane G.* Integro-sum inequalities and qualitative analysis of dynamical systems with perturbations. – S. Severino: Elda., 2006. – 180 p.
7. *Borysenko S. D., Iovane G.* About some integral inequalities of Wendroff type for discontinuous functions // *Nonlinear Analysis.* – 2007. – **66**. – P. 2190–2203.
8. *Borysenko S. D., Iovane G.* Differential models: dynamical systems with perturbations. – Rome: Aracne, 2009. – 280 p.
9. *Borysenko S. D., Iovane G., Giordano P.* Investigations of the properties of motion for essential nonlinear systems perturbed by impulses on some hypersurfaces // *Nonlinear Analysis.* – 2005. – **62**. – P. 345–363.
10. *Piccirillo A. M., Gallo A.* About new analogies of Gronwall–Bellman–Bihari type inequalities for discontinuous functions and estimated solution for impulsive differential systems // *Ibid.* – 2007. – **67**, No 5. – P. 1550–1559.
11. *Gallo A., Piccirillo A. M.* About some new generalizations of Bellman–Bihari results for integro-functional inequalities for discontinuous functions and their applications // *Ibid.* – 2009. – **71**. – P. 2276–2288.
12. *Iovane G.* Some new integral inequalities of Bellman–Bihari type with delay for discontinuous functions // *Ibid.* – 2007. – **66**. – P. 498–508.
13. *Iovane G., Borysenko S. D.* Boundedness, stability, practical stability of motion of impulsive systems // *Proc. DE&CAS.* – Brest, 2005. – P. 15–21.
14. *Mitropolsky Yu. A., Borysenko S. D., Toscano S.* Investigations of the properties of solutions of impulsive differential systems in the linear approximation // *Reports of the NAS of Ukraine.* – 2007. – No 7. – P. 36–42.
15. *Mitropolsky Yu. A., Iovane G., Borysenko S. D.* About a generalization of Bellman–Bihari type inequalities for discontinuous functions and their applications // *Nonlinear Analysis.* – 2007. – **66**. – P. 2140–2165.

*NTU of Ukraine “Kiev Polytechnical Institute”
Second University of Naples, Italy
University of Salerno, Italy*

Received 12.06.2012

С. Д. Борисенко, М. Чарлетта, Ж. Іоване, А. М. Пічірілло, В. Замполі

Імпульсні управління гіперболічними рівняннями

Розглянуто нові аналоги нерівностей Вендрофа для розривних функцій. Досліджено вплив імпульсного збурення на поведінку розв’язків гіперболічних рівнянь з нелінійностями як ліпшицевого так і гельдероваго характеру.

С. Д. Борисенко, М. Чарлетта, Ж. Иоване, А. М. Пичирилло, В. Замполи

Импульсное управление гиперболическими уравнениями

Рассмотрены новые аналоги неравенств Вендрофа для разрывных функций. Исследовано воздействие импульсных возмущений на поведение решений гиперболических уравнений с нелинейностями как липшицевого так и гельдерового характера.



УДК 517.36

А. С. Хорошун

Об абсолютной параметрической устойчивости сингулярно возмущенных систем

(Представлено академиком НАН Украины А. А. Мартынюком)

Исследована абсолютная параметрическая устойчивость системы сингулярно возмущенных дифференциальных уравнений. Построена матричнозначная функция, которая позволяет установить указанное свойство системы. Определена область в пространстве параметров, для всех значений параметров из которой абсолютная параметрическая устойчивость рассматриваемой системы имеет место.

Постановка задачи. Рассмотрим неточную сингулярно возмущенную систему дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\begin{cases} \dot{x} = f_1(x, y, p), \\ \mu \dot{y} = f_2(x, y, p), \end{cases} \quad (1)$$

где $x(t) \in \mathbb{R}^n$, $y(t) \in \mathbb{R}^m$ — переменные, определяющие состояние системы в момент времени $t \in \mathbb{R}_+$. Векторные функции $f_1(x, y, p) \in \mathbb{R}^n$, $f_2(x, y, p) \in \mathbb{R}^m$ предполагаются непрерывно дифференцируемыми по переменным x и y и непрерывно зависящими от векторного параметра $p \in \mathbb{R}^l$, $\mu \in (0, 1]$ — малый параметр.

Приведем определение абсолютной параметрической устойчивости неточной системы.

Определение 1. Неточная система дифференциальных уравнений называется абсолютно параметрически устойчивой относительно области $P \subseteq \mathbb{R}^l$, если для всех $p \in P$ выполняются следующие условия:

- 1) существует единственное состояние равновесия $x^e(p)$ рассматриваемой системы;
- 2) $x^e(p)$ глобально асимптотически устойчиво.

Используя формулу конечных приращений Лагранжа для функций $f_1(x, y, p)$ и $f_2(x, y, p)$, систему (1) приведем к виду

$$\begin{cases} \dot{x} = A_{11}(\tilde{x}, \tilde{y}, p)x + A_{12}(\tilde{x}, \tilde{y}, p)y + C_1(p), \\ \mu \dot{y} = A_{21}(\tilde{x}, \tilde{y}, p)x + A_{22}(\tilde{x}, \tilde{y}, p)y + C_2(p), \end{cases} \quad (2)$$

где

$$A_{11}(\tilde{x}, \tilde{y}, p) = \left. \frac{\partial f_1(x, y, p)}{\partial x} \right|_{\substack{x=\tilde{x} \\ y=\tilde{y}}}; \quad A_{12}(\tilde{x}, \tilde{y}, p) = \left. \frac{\partial f_1(x, y, p)}{\partial y} \right|_{\substack{x=\tilde{x} \\ y=\tilde{y}}};$$

$$A_{21}(\tilde{\tilde{x}}, \tilde{\tilde{y}}, p) = \left. \frac{\partial f_2(x, y, p)}{\partial x} \right|_{\substack{x=\tilde{\tilde{x}} \\ y=\tilde{\tilde{y}}}}; \quad A_{22}(\tilde{\tilde{x}}, \tilde{\tilde{y}}, p) = \left. \frac{\partial f_2(x, y, p)}{\partial y} \right|_{\substack{x=\tilde{\tilde{x}} \\ y=\tilde{\tilde{y}}}};$$

$C_1(p) = f_1(0, 0, p)$; $C_2(0, 0, p) = f_2(0, 0, p)$; $\tilde{x} \in \mathbb{R}^n$; $\tilde{\tilde{x}} \in \mathbb{R}^n$; $\tilde{y} \in \mathbb{R}^m$; $\tilde{\tilde{y}} \in \mathbb{R}^m$ — некоторые точки соответствующих пространств.

Относительно системы (1) сделаем следующие предположения.

Предположение 1. Пусть система уравнений (1) такова, что

- 1) существует значение параметра $p = p^*$ такое, что при этом значении параметра существует состояние равновесия $x = x^*$, $y = y^*$ рассматриваемой системы;
- 2) существуют такие положительные числа $\alpha, \beta, \gamma, \delta < +\infty$, что выполняются следующие оценки:

$$\|A_{11}(x, y, p) - A_{11}(x^*, y^*, p^*)\| \leq \alpha, \quad \|A_{12}(x, y, p) - A_{12}(x^*, y^*, p^*)\| \leq \beta,$$

$$\|A_{21}(x, y, p) - A_{21}(x^*, y^*, p^*)\| \leq \gamma, \quad \|A_{22}(x, y, p) - A_{22}(x^*, y^*, p^*)\| \leq \delta$$

для всех $x \in \mathbb{R}^n$, $y \in \mathbb{R}^m$, $p \in P \in \mathbb{R}^l$;

- 3) матрицы $A_{11}(x^*, y^*, p^*)$ и

$$A = A_{22}(x^*, y^*, p^*) - A_{21}(x^*, y^*, p^*)A_{11}^{-1}(x^*, y^*, p^*)A_{12}(x^*, y^*, p^*)$$

невырождены.

Замечание 1. Отметим, что здесь и далее по тексту используется спектральная норма для матриц и евклидова норма для векторов.

Следует подчеркнуть, что в работе [1] рассматривалась система вида (1) с управлением, для которой, на основании применения векторной функции Ляпунова, были получены достаточные условия абсолютной параметрической устойчивости и определено управление, позволяющее гарантировать эту характеристику системы. Если предположить, что управление отсутствует, то результаты работы [1] могут быть интерпретированы как достаточные условия абсолютной параметрической устойчивости системы вида (1), которые, однако, требуют устойчивости линейных приближений подсистем системы (1). В данной работе для исследования устойчивости исходной системы будет использована матричнозначная функция Ляпунова. Это позволит отказаться от требования устойчивости линейного приближения медленной подсистемы, т. е. даст возможность расширить результаты работы [1]. Также будет определена область $P \subseteq \mathbb{R}^l$ абсолютной параметрической устойчивости исходной системы и множество значений параметра μ , при которых указанное свойство системы (1) сохраняется.

Анализ существования состояния равновесия исследуемой системы. Следуя результатам п. 2 работы [1], получим, что если выбрать величины α, β, γ и δ так, чтобы выполнялись соотношения

$$\|A_{11}^{-1}(x^*, y^*, p^*)\|\alpha < 1 \tag{3}$$

и

$$\begin{aligned}
& \|A^{-1}\|\delta + \|A^{-1}\|[\gamma M(\alpha)\beta + \gamma\|A_{11}^{-1}(x^*, y^*, p^*)\|\beta + \gamma M(\alpha)\|A_{12}(x^*, y^*, p^*)\| + \\
& + \gamma\|A_{11}^{-1}(x^*, y^*, p^*)\|\|A_{12}(x^*, y^*, p^*)\| + \|A_{21}(x^*, y^*, p^*)\|M(\alpha)\beta + \\
& + \|A_{21}(x^*, y^*, p^*)\|\|A_{11}^{-1}(x^*, y^*, p^*)\|\beta + \\
& + \|A_{21}(x^*, y^*, p^*)\|M(\alpha)\|A_{12}(x^*, y^*, p^*)\|] < 1,
\end{aligned} \tag{4}$$

то для всех $p \in P$ и функций $f_1(x, y, p)$, $f_2(x, y, p)$ таких, что выполняются оценки из п. 2 предположения 1, где α , β , γ и δ выбраны выше, существует единственное состояние равновесия системы (2), суть системы (1).

Замечание 2. Поскольку при $\alpha = \beta = \gamma = \delta = 0$ соотношения (3), (4) выполняются и функции, входящие в эти соотношения, очевидно, непрерывны по α , β , γ и δ , то величины $\alpha > 0$, $\beta > 0$, $\gamma > 0$, $\delta > 0$ всегда могут быть определены.

Достаточные условия абсолютной параметрической устойчивости неточных сингулярно возмущенных систем. Пусть для системы уравнений (1) выполняются условия предположения 1. Обозначим $((x^e)^T, (y^e)^T)^T$ состояние равновесия системы (1), соответствующее некоторому значению параметра p .

Рассмотрим матричнозначную функцию следующего вида (см. [3–5]):

$$V(x, y, \mu) = \begin{pmatrix} v_{11}(x) & v_{12}(x, y, \mu) \\ v_{21}(x, y, \mu) & v_{22}(y, \mu) \end{pmatrix}, \tag{5}$$

где $v_{11}(x) = (x - x^e)^T P_1 (x - x^e)$; $v_{22}(y, \mu) = \mu(y - y^e)^T P_3 (y - y^e)$; $v_{21}(x, y, \mu) = v_{12}(x, y, \mu) = \mu(x - x^e)^T P_2 (y - y^e)$; $P_1 \in \mathbb{R}^{n \times n}$; $P_3 \in \mathbb{R}^{m \times m}$ — симметрические положительно определенные матрицы; $P_2 \in \mathbb{R}^{n \times m}$ — постоянная матрица. Выбрав вектор $\eta^T = (1, 1)$, следуя [3], образуем скалярную функцию

$$v(x, y, \mu) = \eta^T V(x, y, \mu) \eta. \tag{6}$$

Учитывая, что для элементов матричнозначной функции (5) имеют место оценки

$$\begin{aligned}
v_{11}(x) & \geq \lambda_{\min}(P_1)\|x - x^e\|^2 \quad \text{для всех } x \in \mathbb{R}^n, \\
v_{22}(y, \mu) & \geq \mu\lambda_{\min}(P_3)\|y - y^e\|^2 \quad \text{для всех } y \in \mathbb{R}^m, \mu \in (0, 1], \\
v_{12}(x, y, \mu) & \geq -\mu(\lambda_{\max}(P_2 P_2^T))^{1/2}\|x - x^e\|\|y - y^e\| \quad \text{для всех } x \in \mathbb{R}^n, y \in \mathbb{R}^m, \mu \in (0, 1],
\end{aligned}$$

где $\lambda_{\min}(\cdot)$, $\lambda_{\max}(\cdot)$ — минимальное и максимальное собственные значения соответствующей матрицы, для скалярной функции (6) имеет место следующая оценка:

$$v(x, y, \mu) \geq u^T A(\mu)u, \quad \text{для всех } (x, y, \mu) \in \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m \times (0, 1],$$

где

$$u^T = (\|x - x^e\|, \|y - y^e\|), \quad A(\mu) = \begin{pmatrix} \lambda_{\min}(P_1) & -\mu(\lambda_{\max}(P_2 P_2^T))^{1/2} \\ -\mu(\lambda_{\max}(P_2 P_2^T))^{1/2} & \mu\lambda_{\min}(P_3) \end{pmatrix}.$$

Найдем производную функции (6) по времени в силу системы (1)

$$\dot{v}(x, y, \mu) \Big|_{(1)} \leq (\|x - x^e\|, \|y - y^e\|) D(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \mu) (\|x - x^e\|, \|y - y^e\|)^T,$$

где

$$D(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \mu) = \begin{pmatrix} A(\alpha, \gamma) & C(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \mu) \\ C(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \mu) & B(\beta, \delta, \mu) \end{pmatrix};$$

$$A(\alpha, \gamma) = \lambda_{\max}(A_{11}^T(x^*, y^*, p^*)P_1 + P_1A_{11}(x^*, y^*, p^*) + A_{21}^T(x^*, y^*, p^*)P_2^T + P_2A_{21}(x^*, y^*, p^*)) + 2\|P_1\|\alpha + 2\|P_2\|\gamma;$$

$$B(\beta, \delta, \mu) = \lambda_{\max}(A_{22}^T(x^*, y^*, p^*)P_3 + P_3A_{22}(x^*, y^*, p^*)) + 2\|P_3\|\delta + 2\mu\|P_2\|\beta + \mu\lambda_{\max}(A_{12}^T(x^*, y^*, p^*)P_2 + P_2^T A_{12}(x^*, y^*, p^*));$$

$$C(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \mu) = \|P_1A_{12}(x^*, y^*, p^*) + P_2A_{22}(x^*, y^*, p^*) + A_{12}^T(x^*, y^*, p^*)P_3\| + \|P_1\|\beta + \|P_2\|\delta + \mu\|P_2\|\|A_{11}(x^*, y^*, p^*)\| + \mu\|P_2\|\alpha + \|P_3\|\gamma.$$

Используя полученные оценки, сформулируем теорему, которая определяет достаточные условия абсолютной параметрической устойчивости неточной сингулярно возмущенной системы относительно некоторой области в пространстве параметров.

Теорема 1. Пусть для неточной сингулярно возмущенной системы (1) выполняются условия предположения 1, построена матричнозначная функция (5) и для матриц P_1, P_2, P_3 , величин $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ и всех $0 < \mu \leq \mu^* < \frac{\lambda_{\min}(P_1)\lambda_{\min}(P_3)}{\lambda_{\max}(P_2P_2^T)}$ выполняются соотношения (3), (4),

$$A(\alpha, \gamma) < 0, \tag{7}$$

$$A(\alpha, \gamma)B(\beta, \delta, \mu) - C^2(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \mu) > 0. \tag{8}$$

Тогда система (1) абсолютно параметрически устойчива относительно области P для всех $\mu \in (0, \mu^*]$.

Пример. В качестве примера применения предложенного подхода исследуем поведение решений неточной сингулярно возмущенной системы дифференциальных уравнений четвертого порядка со скалярным параметром

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = 2x_1 - 20y_1 - 0,2 \cos(x_1 + y_1 + p) + 0,2, \\ \dot{x}_2 = 0,8x_2 - 20,2y_2 + \arctg(0,2(x_2 + y_2)) + \pi p^5, \\ \mu y_1 = x_1 - 4y_1 + 0,2 \sin^2(p) \ln \frac{x_1 + \sqrt{x_1^2 + 1}}{y_1 + \sqrt{y_1^2 + 1}}, \\ \mu y_2 = x_2 - 4,2y_2 - 0,2 \cos(px_2) + \arctg(0,2y_2) + 0,2. \end{cases} \tag{9}$$

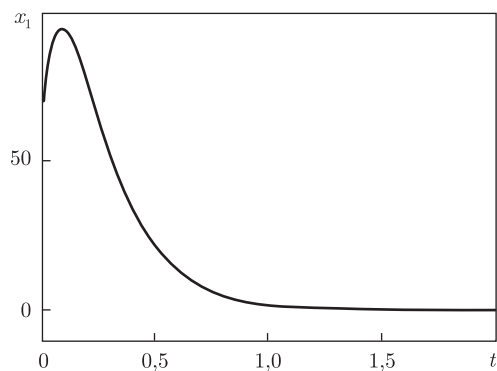


Рис. 1

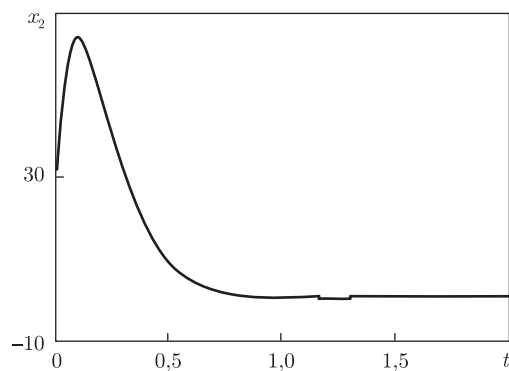


Рис. 2

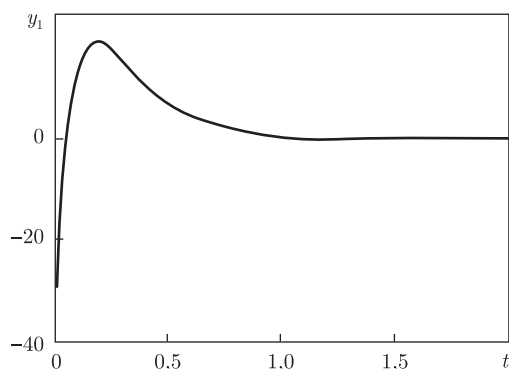


Рис. 3

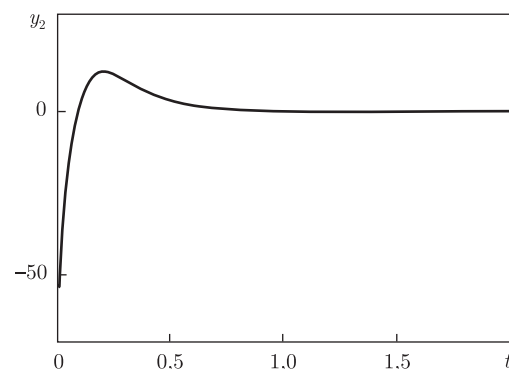


Рис. 4

Система (9) при $p^* = 0$ имеет состояние равновесия $x_1^* = 0$, $x_2^* = 0$, $y_1^* = 0$, $y_2^* = 0$ и для производных функций, входящих в ее состав, выполняются следующие равенства:

$$A_{11}(x_1^*, x_2^*, y_1^*, y_2^*, p^*) = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad A_{12}(x_1^*, x_2^*, y_1^*, y_2^*, p^*) = \begin{pmatrix} -20 & 0 \\ 0 & -20 \end{pmatrix},$$

$$A_{21}(x_1^*, x_2^*, y_1^*, y_2^*, p^*) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad A_{22}(x_1^*, x_2^*, y_1^*, y_2^*, p^*) = \begin{pmatrix} -4 & 0 \\ 0 & -4 \end{pmatrix},$$

$$A(x_1^*, x_2^*, y_1^*, y_2^*, p^*) = \begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 0 & 16 \end{pmatrix}$$

и также для всех $x_1 \in \mathbb{R}$, $x_2 \in \mathbb{R}$, $y_1 \in \mathbb{R}$, $y_2 \in \mathbb{R}$, $p \in [-1, 1]$

$$\|A_{11}(x_1, x_2, y_1, y_2, p) - A_{11}(x_1^*, x_2^*, y_1^*, y_2^*, p^*)\| \leq \alpha,$$

$$\|A_{12}(x_1, x_2, y_1, y_2, p) - A_{12}(x_1^*, x_2^*, y_1^*, y_2^*, p^*)\| \leq \beta,$$

$$\|A_{21}(x_1, x_2, y_1, y_2, p) - A_{21}(x_1^*, x_2^*, y_1^*, y_2^*, p^*)\| \leq \gamma,$$

$$\|A_{22}(x_1, x_2, y_1, y_2, p) - A_{22}(x_1^*, x_2^*, y_1^*, y_2^*, p^*)\| \leq \delta,$$

где $\alpha = \beta = \gamma = \delta = 0,12$. То есть все условия предположения 1 выполнены.

Построим матричнозначную функцию (5), где

$$P_1 = \begin{pmatrix} 0,3 & 0 \\ 0 & 0,3 \end{pmatrix}, \quad P_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad P_3 = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix},$$

и определим верхнюю оценку для величины малого параметра: $\mu < 0,6$. Для системы (9) выполняются соотношения (3), (4), (7), (8) для всех $\mu \in (0, 0,32]$. Значит, согласно теореме 1, система (9) абсолютно параметрически устойчива относительно области $P = \{p \in \mathbb{R} \mid |p| \leq 1\}$. На рис. 1–4 представлены графики, которые иллюстрируют поведение решений этой системы при значениях параметра $p = 0,9$, $\mu = 0,23$ и начальных значениях переменных $x_{1_0} = 70$, $x_{2_0} = 25$, $y_{1_0} = -30$, $y_{2_0} = -50$.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Украины для поддержки научных исследований молодых ученых.

1. Мартынюк А. А., Хорошун А. С. К задаче стабилизации движения параметрической семьи нелинейных сингулярно возмущенных систем // *Нелинейные колебания*. – 2011. – **14**, № 2. – С. 238–254.
2. Хорн Р., Джонсон Ч. Матричный анализ: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1989. – 655 с.
3. Martynuk A. A. Stability by Lyapunov's matrix function method with applications. – New York: Marcel Dekker, 1998. – 276 p.
4. Martynuk A. A. Uniform asymptotic stability of a singularly perturbed system via the Lyapunov matrix-function // *Nonlin. Anal. Anal. – 1987*. – No 11. – P. 1–4.
5. Martynuk A. A., Miladzhanov V. G. Stability investigation of autonomous singularly perturbed systems on the basis of matrix Lyapunov function // *Diff. Uravn.* – 1988. – No 24. – P. 416–424.
6. Барбашин Е. А. Введение в теорию устойчивости. – Москва: Наука, 1967. – 223 с.

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

Поступило в редакцию 07.09.2012

А. С. Хорошун

Про абсолютну параметричну стійкість сингулярно збурених систем

Досліджено абсолютну параметричну стійкість системи сингулярно збурених диференціальних рівнянь. Побудовано матричнозначну функцію, яка дозволяє встановити вказану властивість системи. Визначено область у просторі параметрів для всіх значень параметрів, з якої абсолютна параметрична стійкість системи, що розглядається, має місце.

A. S. Horoshun

On the absolute parametric stability of singularly perturbed systems

The absolute parametric stability of a singularly perturbed system of differential equations is investigated. A matrix-valued function which gives an ability to hold such property of the system is built. A region in the space of parameters, where the absolute parametrical stability of the investigated system holds for all values of parameters is determined.

Співвідношення тензорно-матричного вісесиметричного розрахунку великих деформацій методом скінченних елементів

(Представлено академіком НАН України О. М. Гузем)

Для розв'язання вісесиметричних задач розвинуто тензорно-матричну систему рівнянь МСЕ, що описує великі деформації нестисливого пружного тіла, а також матрицю частинних похідних цієї системи.

На сьогодні найбільш поширеним підходом у розв'язанні задач геометрично нелінійного деформування твердих тіл за допомогою методу скінченних елементів (МСЕ) є інкрементальний підхід з ітераційним уточненням [1, 2]. При цьому у деяких роботах застосовується суто ітераційний підхід [3, 4]. Зокрема, система рівнянь МСЕ [4]

$$\begin{cases} \{\vec{A}(\{\vec{R}\}, \{p\})\} = \{\vec{K}(\{\vec{R}\}, \{p\})\} + 2([L] + ({}^{[4]}[M]\{\vec{R}\}) \cdot \{\vec{R}\})\{\vec{R}\} - \{\vec{f}\} = \{\vec{0}\}, \\ \{B(\{\vec{R}\})\} = \{0\} \end{cases} \quad (1)$$

дозволяє розв'язувати задачі статичного навантаження тіл з нестисливих матеріалів з урахуванням великих деформацій. Тут $\{\vec{f}\}$ — стовпець вузлових навантажень; $\{\vec{R}\}$ і $\{p\}$ — невідомі (стовпці, відповідно, вузлових радіус-векторів деформованої конфігурації і величин середнього тиску в скінченних елементах (СЕ) згідно з умовою нестисливості); $\{\vec{K}\}$, $[L]$, ${}^{[4]}[M]$ та $\{B\}$ — векторні та матричні величини, що мають такі компоненти:

$$\begin{aligned} \vec{K}_{[\alpha i]} &= -p_{[\alpha]} \iiint_{v_{[\alpha]}^0} \left(\overset{0}{\nabla} \vec{r} \right)^{-1} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha i]} dv^0, & L_{[\alpha i j]} &= \iiint_{v_{[\alpha]}^0} {}_1\Psi \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha j]} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha i]} dv^0, \\ M_{[\alpha i j k l]} &= \iiint_{v_{[\alpha]}^0} 2\Psi \left(\overset{0}{\nabla} N_{[\alpha j]} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha k]} \right) \left(\overset{0}{\nabla} N_{[\alpha l]} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha i]} \right) dv^0, & & (2) \\ B_{[\alpha]} &= \iiint_{v_{[\alpha]}^0} \left(III \left(\overset{0}{\nabla} \vec{r} \right) - 1 \right) dv^0, \end{aligned}$$

де α — номер СЕ; i, j, k, l — номери вузлів скінченноелементної сітки; $\overset{0}{\nabla} \vec{r}$ — градієнт місця [5]; $N_{[\alpha i]}$ — функція форми, що належить до α -го СЕ й i -го вузла; ${}_1\Psi$ і ${}_2\Psi$ — функції від інваріантів міри деформації з рівняння стану матеріалу α -го СЕ у формі Фінгера [5]; III — кубічний інваріант. Для системи (1) у роботі [4] аналітично одержано матрицю частинних похідних, що необхідна для ефективного відшукування її розв'язків. Ці результати

є застосовними до загального тривимірного випадку, а також до випадку плоскої деформації. У даній роботі наведено результати, які розширюють дію системи (1) на випадок розв'язання вісесиметричних задач.

Розглянемо формулювання задачі деформування, коли як матеріальні координати $\{q^1, q^2, q^3\}$ використовуються циліндричні координати $\{\rho, \varphi, z\}$ (нуликом згори позначено величини, що належать до відлікової конфігурації тіла). Через них радіус-вектор \vec{r} та базисні вектори $\vec{e}_i = \partial \vec{r} / \partial q^i$ відлікової конфігурації виражаються так:

$$\begin{aligned} \vec{r}(\rho, \varphi, z) &= \vec{i}_1 \rho \cos \varphi + \vec{i}_2 \rho \sin \varphi + \vec{i}_3 z, \\ \vec{e}_\rho &= \vec{i}_1 \cos \varphi + \vec{i}_2 \sin \varphi, \quad \vec{e}_\varphi = \rho \left(-\vec{i}_1 \sin \varphi + \vec{i}_2 \cos \varphi \right), \quad \vec{e}_z = \vec{i}_3, \end{aligned}$$

де $\vec{i}_1, \vec{i}_2, \vec{i}_3$ — орти допоміжної декартової системи координат, які звідси можна виразити таким чином:

$$\vec{i}_1 = \vec{e}_\rho \cos \varphi - \vec{e}_\varphi \frac{1}{\rho} \sin \varphi, \quad \vec{i}_2 = \vec{e}_\rho \sin \varphi + \vec{e}_\varphi \frac{1}{\rho} \cos \varphi, \quad \vec{i}_3 = \vec{e}_z. \quad (3)$$

Взаємний базис у циліндричній системі: $\vec{e}^\rho = \vec{e}_\rho$, $\vec{e}^\varphi = \vec{e}_\varphi / \rho^2$, $\vec{e}^z = \vec{e}_z$.

Радіус-вектор деформованої конфігурації наведемо з урахуванням того, що у випадку осової симетрії переміщення не залежить від кутової координати:

$$\begin{aligned} \vec{r}(\rho, \varphi, z, t) &= \vec{r}(\rho, \varphi, z) + \vec{u}(\rho, z, t) = \left(\rho + u(\rho, z, t) \right) \vec{i}_1 \cos(\varphi + v(\rho, z, t)) + \\ &+ \left(\rho + u(\rho, z, t) \right) \vec{i}_2 \sin(\varphi + v(\rho, z, t)) + \left(z + w(\rho, z, t) \right) \vec{i}_3, \end{aligned}$$

де u, v та w — компоненти переміщення \vec{u} в циліндричних координатах. З цього, з підставленням (3), випливають вирази для базисних векторів $\vec{e}_i = \partial \vec{r} / \partial q^i$ деформованої конфігурації (другий вираз відповідає як \vec{e}_ρ , так і \vec{e}_z):

$$\vec{e}_\varphi = -\rho \sin v \vec{e}_\rho + \frac{\rho}{\rho} \cos v \vec{e}_\varphi, \quad \vec{e}_i = \frac{\partial(\rho \cos v)}{\partial q^i} \vec{e}_\rho + \frac{1}{\rho} \frac{\partial(\rho \sin v)}{\partial q^i} \vec{e}_\varphi + \frac{\partial z}{\partial q^i} \vec{e}_z.$$

Побудовані співвідношення дозволяють визначити градієнт місця:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \vec{r} &= \vec{e}^s \vec{e}_s = \vec{e}_\rho \vec{e}_\rho + \frac{1}{\rho^2} \vec{e}_\varphi \vec{e}_\varphi + \vec{e}_z \vec{e}_z = \frac{\partial(\rho \cos v)}{\partial \rho} \vec{e}_\rho \vec{e}_\rho + \frac{1}{\rho} \frac{\partial(\rho \sin v)}{\partial \rho} \vec{e}_\rho \vec{e}_\varphi + \\ &+ \frac{\partial z}{\partial \rho} \vec{e}_\rho \vec{e}_z - \frac{\rho}{\rho^2} \sin v \vec{e}_\varphi \vec{e}_\rho + \frac{\rho}{\rho^3} \cos v \vec{e}_\varphi \vec{e}_\varphi + \frac{\partial(\rho \cos v)}{\partial z} \vec{e}_z \vec{e}_\rho + \frac{1}{\rho} \frac{\partial(\rho \sin v)}{\partial z} \vec{e}_z \vec{e}_\varphi + \\ &+ \frac{\partial z}{\partial z} \vec{e}_z \vec{e}_z. \end{aligned}$$

Зведемо задачу до двовимірної, заради чого задамо відповідність координат $q^1 \equiv \rho$, $q^2 \equiv z$, $q^3 \equiv \varphi$ й виключимо з розгляду деформацію кручення:

$$\vec{\nabla} \vec{r} \Big|_{\varphi = \varphi = \text{const}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \rho}{\partial \rho} & \frac{\partial z}{\partial \rho} & 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial z} & \frac{\partial z}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\rho}{\rho^3} \end{bmatrix} \vec{e}_s \vec{e}_t = \begin{bmatrix} \frac{\partial \rho}{\partial \rho} & \frac{\partial z}{\partial \rho} & 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial z} & \frac{\partial z}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\rho}{\rho} \end{bmatrix} \vec{e}_s \vec{e}^t.$$

При переході до скінченноелементної апроксимації в площині двовимірного SE компоненти деформованого радіус-вектора виражаються за допомогою базисних функцій через свої вузлові значення: $\vec{r}_{[\alpha]} = \sum_i N_{[\alpha i]} \vec{R}_{[i]}$, де α — номер SE, $\vec{R}_{[i]}$ — радіус-вектор деформованого стану i -го вузла скінченноелементної сітки. Через це MSE-апроксимація градієнта місця має такий вигляд:

$$\vec{\nabla} \vec{r}_{[\alpha]} = \sum_i \vec{\nabla} N_{[\alpha i]} \vec{R}_{[i]} + \frac{\rho}{\rho} \vec{e}^3 \vec{e}_3. \quad (4)$$

Оскільки градієнт місця присутній в усіх співвідношеннях (2), то застосування одержаного виразу (4) дозволяє використовувати систему рівнянь MSE (1) для вісесиметричних об'єктів. Зазначимо, що за винятком підкресленого множника вираз (4) збігається з аналогічним для випадку плоскої деформації [4]. Вкажемо також й інші моменти, які треба враховувати при застосуванні системи (1) у вісесиметричному розрахунку, — теж з підкресленням відмінностей від випадку плоскої деформації, що є зручним для реалізації обох цих випадків в одному спільному доданку.

Інтегрування по об'єму α -го SE зводиться до інтегрування по його площі перерізу s в локальних координатах елемента:

$$\iiint_{v_{[\alpha]}} dv = 2\pi \iint_{s_{[\alpha]}} \underline{\rho} ds = 2\pi \iint_{s_{[\alpha]}} \underline{\rho} \frac{ds}{s} d\alpha.$$

Міра деформації Фінгера та її перший інваріант ($\mathbf{1}$ — метричний тензор):

$$\mathbf{b}_{[\alpha]} = \left(\vec{\nabla} \vec{r} \right)_{[\alpha]}^T \cdot \left(\vec{\nabla} \vec{r} \right)_{[\alpha]} = \sum_i \sum_k \left(\vec{\nabla} N_{[\alpha i]} \cdot \vec{\nabla} N_{[\alpha k]} \right) \vec{R}_{[i]} \vec{R}_{[k]} + \underbrace{\left(\frac{\rho}{\rho} \right)^2 \vec{e}_3 \vec{e}_3}_{(5)}$$

$$I(\mathbf{b}_{[\alpha]}) = \mathbf{1} \cdot \mathbf{b}_{[\alpha]} = \sum_i \sum_k \left(\vec{\nabla} N_{[\alpha i]} \cdot \vec{\nabla} N_{[\alpha k]} \right) \left(\vec{R}_{[i]} \cdot \vec{R}_{[k]} \right) + \underbrace{\left(\frac{\rho}{\rho} \right)^2}_{(5)}$$

Для вісесиметричного випадку мають бути знову отримані також компоненти матриці частинних похідних системи (1). Диференціювання додаткового члена $\frac{\rho}{\rho} \vec{e}^3 \vec{e}_3$, наявного

у виразі (4), проведемо з урахуванням апроксимації МСЕ $\rho = \sum_i N_{[\alpha i]} \rho_{[i]}$, де $\rho_{[i]}$ — вузлові ρ -компоненти радіус-вектора:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \vec{R}_{[n]}} = \sum_i N_{[\alpha i]} \frac{\partial(\rho_{[i]})}{\partial \vec{R}_{[n]}} = N_{[\alpha n]} \frac{\partial(\rho_{[n]})}{\partial \vec{R}_{[n]}} = N_{[\alpha n]} \frac{{}^0 \vec{e}^s}{\partial R_{[n]}^s} = N_{[\alpha n]} \frac{{}^0 \vec{e}^s \delta_s^1}{{}^0 \vec{e}^3} = N_{[\alpha n]} \frac{{}^0 \vec{e}^1}{{}^0 \vec{e}^3}.$$

Звідси

$$\frac{\partial \begin{pmatrix} \rho \\ \frac{{}^0 \vec{e}^3}{{}^0 \vec{e}^3} \end{pmatrix}}{\partial \vec{R}_{[n]}} = \frac{{}^0 \vec{e}^3 \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \vec{R}_{[n]}} \cdot \frac{{}^0 \vec{e}^s}{\rho} \frac{{}^0 \vec{e}^3}{{}^0 \vec{e}^3} = \frac{{}^0 \vec{e}^3 \frac{1}{\rho} N_{[\alpha n]} \frac{{}^0 \vec{e}^1}{{}^0 \vec{e}^3} \cdot \frac{{}^0 \vec{e}^s}{\rho} \frac{{}^0 \vec{e}^3}{{}^0 \vec{e}^3} = \frac{N_{[\alpha n]} \frac{{}^0 \vec{e}^3}{{}^0 \vec{e}^3} \frac{{}^0 \vec{e}^1}{{}^0 \vec{e}^3}}{\rho}. \quad (6)$$

Матриця частинних похідних системи (1) складається з чотирьох блоків [4]

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial(\vec{A}, B)}{\partial(\vec{R}, p)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial \vec{A}}{\partial \vec{R}} \\ \frac{\partial B}{\partial \vec{R}} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \frac{\partial \vec{A}}{\partial p} \\ 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix}, \quad (7)$$

де для загального тривимірного розрахунку та випадку плоскої деформації блок $\begin{bmatrix} \frac{\partial \vec{A}}{\partial p} \end{bmatrix}$ має компонентами

$$\left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial p} \right)_{[\alpha]} = - \iiint_{v_{[\alpha]}} \left(\frac{{}^0 \vec{\nabla} \vec{r}}{[\alpha]} \right)^{-1} \cdot \frac{{}^0 \vec{\nabla}}{[\alpha]} N_{[\alpha i]} dv,$$

а доданки, що складають блок $\begin{bmatrix} \frac{\partial \vec{A}}{\partial \vec{R}} \end{bmatrix}$, позначені у такий спосіб

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \vec{A}}{\partial \vec{R}} \end{bmatrix} = \sum_{\alpha} ([\mathbf{DK}]_{[\alpha]} + 2([\mathbf{DL}]_{[\alpha]} + [\mathbf{DM}]_{[\alpha]})),$$

мають такі компоненти:

$$\mathbf{DK}_{[\alpha in]} = p_{[\alpha]} \iiint_{v_{[\alpha]}} \left(\frac{{}^0 \vec{\nabla} \vec{r}}{[\alpha]} \right)^{-1} \cdot \frac{{}^0 \vec{\nabla}}{[\alpha]} N_{[\alpha n]} \left(\frac{{}^0 \vec{\nabla} \vec{r}}{[\alpha]} \right)^{-1} \cdot \frac{{}^0 \vec{\nabla}}{[\alpha]} N_{[\alpha i]} dv,$$

$$\mathbf{DL}_{[\alpha in]} = \sum_j \vec{R}_{[j]} \iiint_{v_{[\alpha]}} \left(\frac{{}^0 \vec{\nabla} N_{[\alpha j]} \cdot \frac{{}^0 \vec{\nabla}}{[\alpha]} N_{[\alpha i]} \right) \frac{\partial_1 \Psi}{\partial \vec{R}_{[n]}} dv + \mathbf{1}L_{[\alpha in]},$$

$$\mathbf{DM}_{[\alpha in]} = \sum_k \sum_j \left(\vec{R}_{[k]} \cdot \vec{R}_{[j]} \right) \left(\left\langle \sum_l \vec{R}_{[l]} \iiint_{v_{[\alpha]}} \left(\frac{{}^0 \vec{\nabla} N_{[\alpha l]} \cdot \frac{{}^0 \vec{\nabla}}{[\alpha]} N_{[\alpha k]} \right) \right\rangle \right)$$

$$\begin{aligned} & \left(\overset{0}{\nabla} N_{[\alpha j]} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha i]} \right) \frac{\partial_2 \Psi}{\partial \vec{R}_{[n]}} d\overset{0}{v} \Bigg) + \mathbf{1} \iiint_{\overset{0}{v}_{[\alpha]}} {}_2\Psi \left(\overset{0}{\nabla} N_{[\alpha n]} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha k]} \right) \left(\overset{0}{\nabla} N_{[\alpha j]} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha i]} \right) d\overset{0}{v} \Bigg) + \\ & + \vec{R}_{[k]} \vec{R}_{[j]} \iiint_{\overset{0}{v}_{[\alpha]}} {}_2\Psi \left(\left(\overset{0}{\nabla} N_{[\alpha k]} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha n]} \right) \left(\overset{0}{\nabla} N_{[\alpha j]} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha i]} \right) + \right. \\ & \left. + \left(\overset{0}{\nabla} N_{[\alpha k]} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha j]} \right) \left(\overset{0}{\nabla} N_{[\alpha n]} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha i]} \right) \right) d\overset{0}{v}. \end{aligned}$$

При уточненні компонент матриці (7) для вісесиметричного розрахунку, з урахуванням (6), вирази для $\left[\frac{\partial \vec{A}}{\partial p} \right]$ і $\mathbf{DK}_{[\alpha in]}$ залишаються без змін. Члени $\mathbf{DL}_{[\alpha in]}$ та $\mathbf{DM}_{[\alpha in]}$ для вісесиметричного випадку отримуємо на прикладі матеріалу Муні–Ривліна, у якого ${}_1\Psi = {}_1C + I(\mathbf{b}){}_2C$, ${}_2\Psi = -{}_2C$. Заради цього, після диференціювання 1-го інваріанта міри деформації Фінгера (5), знайдемо $\frac{\partial_1 \Psi}{\partial \vec{R}_{[n]}}$ і в результаті одержуємо

$$\mathbf{DL}_{[\alpha in]} = 2{}_2C \sum_j \vec{R}_{[j]} \iiint_{\overset{0}{v}_{[\alpha]}} \left(\overset{0}{\nabla} N_{[\alpha j]} \cdot \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha i]} \right) \left(\overset{0}{\nabla} N_{[\alpha n]} \cdot \left(\overset{0}{\nabla} \vec{r} \right)_{[\alpha]} + \frac{\rho N_{[\alpha n]}}{\rho^2} \overset{0}{e}^1 \right) d\overset{0}{v} + \mathbf{1}L_{[\alpha in]},$$

а у виразі $\mathbf{DM}_{[\alpha in]}$ очевидно буде відсутнім доданок, взятий у кутові дужки.

Щоб отримати компоненти блоку $\left[\frac{\partial B}{\partial \vec{R}} \right]$, перепишемо (4) у вигляді

$$\overset{0}{\nabla} \vec{r} = S_p^q \overset{0}{e}^p \overset{0}{e}^q + \frac{\rho}{\rho} \overset{0}{e}^3 \overset{0}{e}^3 \quad (\text{за індексами з ризикою підсумовувати до 2}),$$

де позначено $S_p^q = \sum_i \overset{0}{\nabla}_p N_{[\alpha i]} R_{[i]}^q$. З цього $III(\overset{0}{\nabla} \vec{r}) = \frac{\rho}{\rho} (S_1^1 S_2^2 - S_1^2 S_2^1)$. З урахуванням того,

що $\frac{\partial S_p^q}{\partial \vec{R}_{[n]}} = \overset{0}{\nabla}_p N_{[\alpha n]} \overset{0}{e}^q$, одержуємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (III(\overset{0}{\nabla} \vec{r}))}{\partial \vec{R}_{[n]}} &= \frac{\rho}{\rho} \sum_i \left(\overset{0}{\nabla}_1 N_{[\alpha n]} \overset{0}{\nabla}_2 N_{[\alpha i]} - \overset{0}{\nabla}_2 N_{[\alpha n]} \overset{0}{\nabla}_1 N_{[\alpha i]} \right) \left(R_{[i]}^2 \overset{0}{e}^1 - R_{[i]}^1 \overset{0}{e}^2 \right) + \\ &+ \frac{N_{[\alpha n]}}{\rho} \overset{0}{e}^1 (S_1^1 S_2^2 - S_1^2 S_2^1). \end{aligned}$$

Через це

$$\left[\frac{\partial B}{\partial \vec{R}} \right]_{[\alpha n]} = \frac{\partial (B_{[\alpha]})}{\partial \vec{R}_{[n]}} = \sum_i \iiint_{\overset{0}{v}_{[\alpha]}} \frac{\rho}{\rho} \left(\overset{0}{\nabla}_{[\alpha n]} \times \overset{0}{\nabla} N_{[\alpha i]} \right)_3 d\overset{0}{v} \left(R_{[i]}^2 \overset{0}{e}^1 - R_{[i]}^1 \overset{0}{e}^2 \right) +$$

$$+ \frac{0}{\bar{e}^1} \iiint_{v_{[\alpha]}^0} \frac{N_{[\alpha n]}}{\rho} (S_1^1 S_2^2 - S_1^2 S_2^1) dv^0.$$

Таким чином, отримано розвиток системи рівнянь МСЕ (1) та аналітичних виразів компонент матриці її частинних похідних, який дозволяє розв'язувати задачі геометрично нелінійного деформування вісесиметричних тіл.

1. Гузь А. Н., Сторожук Е. А., Чернышенко И. С. Нелинейные двумерные задачи статики тонких оболочек с подкрепленными криволинейными отверстиями // Прикл. механика – 2009. – 45, № 12. – С. 4–42.
2. Bauer S., Schafer M., Grammenoudis P., Tsakmakis Ch. Three-dimensional finite elements for large deformation micropolar elasticity // Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. – 2010. – 199. – P. 2643–2654.
3. Korelc J. Semi-analytical solution of path-independent nonlinear finite element models // Finite Elements in Analysis and Design. – 2011. – 47, No 3. – P. 281–287.
4. Чехов В. В. Диференціювання рівняння МСЕ для великих деформацій у тензорно-матричній формі // Доп. НАН України. – 2012. – № 5. – С. 72–77.
5. Лурье А. И. Нелинейная теория упругости. – Москва: Наука, 1980. – 512 с.

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

Надійшло до редакції 17.09.2012

В. В. Чехов

Соотношения тензорно-матричного осесимметричного расчета больших деформаций методом конечных элементов

Для решения осесимметричных задач развита тензорно-матричная система уравнений МКЭ, описывающая большие деформации несжимаемого упругого тела, а также получена матрица частных производных этой системы.

V. V. Chekhov

Relations for the tensor-matrix axisymmetric analysis of large strains by the finite element method

A system of tensor-matrix equations describing the large strains of an incompressible elastic body and its Jacobian matrix of partial derivatives of this system have been obtained to solve axisymmetric problems.



УДК 539.166

О. М. Поп, М. В. Стець

Моделі еволюції множин радіоактивних нуклідів рядів торію 232, урану 235, урану 238 та їх застосування

(Представлено академіком НАН України О. Б. Шпеником)

Розглядаються моделі множин радіоактивних нуклідів (генетично-зв'язаної сукупності радіоактивних нуклідів, що входять в ряди ${}_{90}\text{Th}^{232}$, ${}_{92}\text{U}^{235}$, ${}_{92}\text{U}^{238}$), та розрахунки їх часової еволюції (часових залежностей кількості ядер та активностей), які ґрунтуються на системі та розв'язках рівнянь Батемана–Рубінсона. Наводяться приклади застосування моделей.

Ядерна гамма-спектрометрія (ЯГС) радіоактивних нуклідів (РАН) рядів ${}_{90}\text{Th}^{232}$, ${}_{92}\text{U}^{235}$ та ${}_{92}\text{U}^{238}$ для вирішення багатьох конкретних наукових та практичних проблем використовується досить давно [1–4], однак очевидне збільшення та ускладнення цих проблем, зокрема ідентифікації матеріалів з радіоактивними нуклідами цих рядів, висуває нові вимоги до існуючих методик. Метою нашого дослідження було виявлення найбільш типових, загальних та характерних для цієї предметної області понять, і створення їх операціональних детермінацій. Це вимагає певного рівня узагальнення та формалізації. Як такий ми застосовуємо модельний підхід [5], який, в нашому випадку, ґрунтується в основному на класичних розв'язках Батемана–Рубінсона (Bateman 1910 p.; Rubinson 1947 p.; див. [6]). Створення моделей, адекватних проблемі, є, як відомо, чи не єдиним шляхом зменшення невизначеностей обернених задач, якими є задачі ідентифікації.

Множини РАН. Нашими потенційними моделями є множини РАН рядів ${}_{90}\text{Th}^{232}$, ${}_{92}\text{U}^{235}$ та ${}_{92}\text{U}^{238}$ — генетично-зв'язані сукупності радіоактивних нуклідів, що входять в ці ряди. Носіями цих множин є зразки, які є представниками більш великих досліджуваних систем.

Модельний нуклідний спектр (МНС). Розрахована для певного моменту часу $T = T_m$ впорядкована множина значень кількості ядер N_i для множини РАН називається її модельним нуклідним спектром МНС N . Відповідно можна розглядати МНС A значень активностей [7] та МНС KH значень коефіцієнтів нерівноважності (див. нижче). В ЯГС визначають значення гамма-активностей A , впорядкована множина яких розглядається як експериментальний нуклідний спектр ЕНС A , отриманих одночасно. Еволюція множин РАН — це еволюція їх МНС і ЕНС. Тому порівняльний аналіз МНС і ЕНС є основним інструментом для розв'язання багатьох задач ідентифікації з використанням інструментальних методів ЯГС.

© О. М. Поп, М. В. Стець, 2013

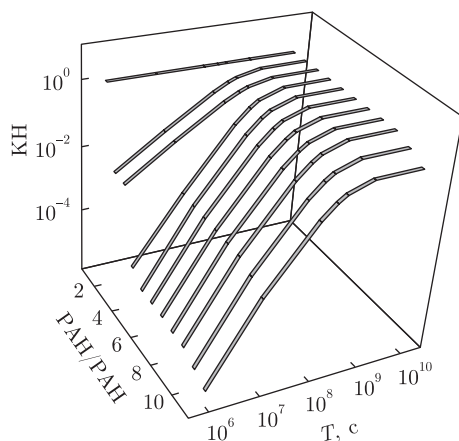


Рис. 1. Часова еволюція значень коефіцієнтів нерівноважності КН стандартної множини ряду ${}_{90}\text{Th}^{232}$: PAH/PAH: 1 — ${}_{90}\text{Th}^{232}/{}_{90}\text{Th}^{232}$; 2 — ${}_{88}\text{Ra}^{228}/{}_{90}\text{Th}^{232}$; 3 — ${}_{89}\text{Ac}^{228}/{}_{90}\text{Th}^{232}$; 4 — ${}_{90}\text{Th}^{228}/{}_{90}\text{Th}^{232}$; 5 — ${}_{88}\text{Ra}^{224}/{}_{90}\text{Th}^{232}$; 6 — ${}_{86}\text{Rn}^{220}/{}_{90}\text{Th}^{232}$; 7 — ${}_{84}\text{Po}^{216}/{}_{90}\text{Th}^{232}$; 8 — ${}_{82}\text{Pb}^{212}/{}_{90}\text{Th}^{232}$; 9 — ${}_{83}\text{Bi}^{212}/{}_{90}\text{Th}^{232}$; 10 — ${}_{84}\text{Po}^{212}/{}_{90}\text{Th}^{232}$; 11 — ${}_{81}\text{Tl}^{208}/{}_{90}\text{Th}^{232}$

“материнський РАН — дочірній РАН”, де на точність впливають співвідношення їх констант розпаду та власного часу T . Вкажемо також, що в процесі розрахунків виявлено певні обмеження 32-бітних процесорів та програм, а також взаємну неузгодженість деяких констант розпаду РАН рядів. (Про можливість елімінації цього ефекту див. [8, 9].)

Стандартні множини. Множину всіх РАН одного ряду, кількість ядер $N_n(T)$ (і, відповідно, активностей $A(T)$) яких визначається (6) і, таким чином, задається певний для конкретного значення часу стан нерівноважності, будемо називати стандартною множиною (СМ).

Еволюція СМ. Вираз (6) є функцією власного часу T та може бути використаний для отримання часових залежностей значень кількості ядер N_1, N_2, \dots, N_n і відповідних значень активностей A_1, A_2, \dots, A_n з використанням (6). Сукупність залежностей для всіх РАН цієї СМ можна розглядати як часову еволюцію СМ. Схема розрахунків дозволяє отримати значення $N_n(T)$ і $A_n(T)$ для будь-якого РАН із ланцюжка розпаду, а також для всіх РАН (з одного ланцюжка) одночасно і, в принципі, визначити вік цих значень, якщо відомі значення $N_n(T=0)$ і $A_n(T=0)$. Ядерні дані взято з [10–12]. Бренчінг з утворенням кластерів не розглядалися.

Коефіцієнти нерівноважності СМ. На практиці зручнішими є коефіцієнти нерівноважності (КН), де часто i — дочірній РАН; $i-1$ — материнський РАН:

$$\text{КНА} = \frac{A_i}{A_{i-1}}; \quad (7)$$

$$\text{КНН} = \frac{N_i}{N_{i-1}}. \quad (8)$$

Розрахунок часової еволюції КН для СМ (для ряду ${}_{90}\text{Th}^{232}$ — див. рис. 1) дозволяє виділити інформативні для нас часові інтервали, де значення КН $\neq 1$.

Події. На практиці необхідно розглядати множини, складніші, ніж СМ. Причиною утворення таких множин є втрати певної кількості ядер одного або декількох РАН із СМ та, навпаки, надходження до СМ певної їх кількості, а також комбінації втрат та надходжень.

Зрозуміло, що зміни певної кількості ядер одного або декількох РАН в СМ змінюють рівень її рівноважності. Цей акт ми будемо називати подією. Зміну кількості РАН одного типу розглядатимемо як елементарну подію.

Елементарні події в СМ. Втрати РАН. Розглянемо спочатку елементарні втрати. Можна виділити декілька типів втрат. Ми розглянемо повну постійну втрату. Нехай:

$$N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow \dots \rightarrow N_{i-1} \rightarrow N_i \rightarrow N_{i+1} \rightarrow N_{i+2} \rightarrow N_{i+3} \dots \quad (9)$$

і, починаючи з моменту $T = T_e$ і до моменту реєстрації $T = T_m$, СМ втрачає всю кількість ядер N_i РАН i . Тоді

$$N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow \dots \rightarrow N_{i-1}, \quad N_{i+1} \rightarrow N_{i+2} \rightarrow N_{i+3} \rightarrow \dots, \quad (10)$$

$$N_{i+2} \rightarrow N_{i+3} \rightarrow \dots, \quad (11)$$

$$N_{i+3} \rightarrow \dots. \quad (12)$$

Після додавання одноіменних членів у стовпчиках виразів (10)–(12) МНС N матиме вигляд:

$$N_1 \quad N_2 \quad N_{i-1} \quad \sum(N_{i+1}) \quad \sum(N_{i+2}) \quad \sum(N_{i+3}) \dots$$

Видно, що внаслідок розриву ланцюга (1) порушуються умови РБР1 (зокрема, генетична послідовність утворення/розпаду РАН, що умовно позначена стрілками “→”); тому утворюються нові, “короткі” ряди з материнськими РАН $N_{i+1}, N_{i+2}, N_{i+3}, \dots, N_{i+1}, N_{i+2}, N_{i+3}, \dots$ — кількість їх ядер на момент часу $T = T_e$, з’являються суми $\sum(\dots)$. З’являється також власний час T_e , в якому нуль його часової шкали (момент $T_e = 0$) буде відповідати у власному часі T моменту $T = T_e$.

Надходження РАН. Розглянемо елементарні надходження РАН. Нехай

$$N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow \dots \rightarrow N_{i-1} \rightarrow N_i \rightarrow N_{i+1} \rightarrow N_{i+2} \rightarrow N_{i+3} \dots \quad (13)$$

і в момент $T = T_e$ в СМ надходить певна кількість ядер $K_2 N_i$ РАН i . Тоді

$$N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow \dots \rightarrow N_{i-1} \rightarrow N_i \rightarrow N_{i+1} \rightarrow N_{i+2} \rightarrow N_{i+3} \dots, \quad (14)$$

$$K_2 \cdot N_i \rightarrow K_2 \cdot N_{i+1} \rightarrow K_2 \cdot N_{i+2} \rightarrow K_2 \cdot N_{i+3}. \quad (15)$$

Після додавання одноіменних членів у стовпчиках виразів (14), (15) МНС N матиме вигляд

$$N_1 \quad N_2 \quad \dots \quad N_{i-1} \quad \sum(N_i) \quad \sum(N_{i+1}) \quad \sum(N_{i+2}) \quad \sum(N_{i+3}). \quad (16)$$

Видно, що внаслідок надходження $K_2 \cdot N_i$ РАН i до СМ теж з’являється новий, “короткий” ряд з материнським РАН $K_2 \cdot N_i$ та новим власним часом T_e .

Нестандартні множини. Не деталізуючи випадки з іншими типами елементарних подій, зробимо деякі узагальнення. Якщо взяти за основу кількість ядер $N_{ne}(T_e)$ n -го РАН, отриманого для СМ, то загальний вираз для кількості ядер РАН n в часовій шкалі T цієї СМ запишемо так:

$$N_n(T) = N_{ne}(T_e) + \sum_e K_e N_{ne}(T). \quad (17)$$

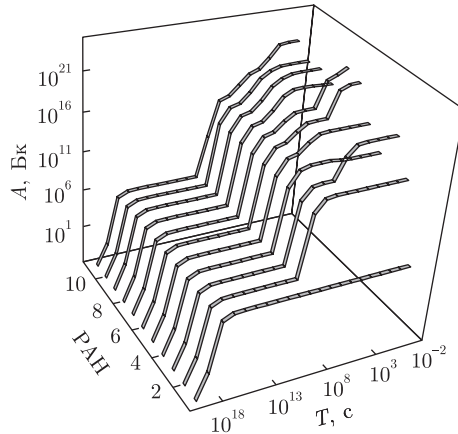


Рис. 2. Часова еволюція активностей A РАН повної множини ряду ${}_{90}\text{Th}^{232}$: РАН: 1 — ${}_{90}\text{Th}^{232}$; 2 — ${}_{88}\text{Ra}^{228}$; 3 — ${}_{89}\text{Ac}^{228}$; 4 — ${}_{90}\text{Th}^{228}$; 5 — ${}_{88}\text{Ra}^{224}$; 6 — ${}_{86}\text{Rn}^{220}$; 7 — ${}_{84}\text{Po}^{216}$; 8 — ${}_{82}\text{Pb}^{212}$; 9 — ${}_{83}\text{Bi}^{212}$; 10 — ${}_{84}\text{Po}^{212}$; 11 — ${}_{81}\text{Tl}^{208}$

Тут $N_{ne}(T_e)$ — розв’язок РБР1 (6); K_e — зовнішній брєнчїнг; $K_e = K_{e1} + K_{e2}$: K_{e1} — коефіцієнт збереження в подїях з втратами ($K_{e1} = 1$ — втрати відсутні; $K_{e1} = 0$ — повна втрата); K_{e2} — коефіцієнт надходження ($K_{e2} \geq 0$); e — індєкс подїї; T_e — власний час подїї e . Загалом в (17) можуть входити РАН з різними власними часами T_e . Для РАН, які подїя не зачепила (в нашому випадку це — N_1, N_2, \dots, N_{i-1}), дійсним є РБР1 (6). Систему розв’язків рївнянь Батемана–Рубїнсона та умов їх отримання (17) позначимо РБР2.

Таким чином, ми маємо справу з стандартними множинами, в яких відбулася принаймні одна елементарна подїя. Назвемо такі множини нестандартними множинами (НМ). Видно, що подїї в СМ створюють НМ. Послідовність подїй створює послїдовність НМ.

Еволюція НМ. Оскільки в сумах виразу (17) фігурують члени СМ з довгоживучим материнським РАН N_1 (${}_{90}\text{Th}^{232}$, ${}_{92}\text{U}^{235}$, ${}_{92}\text{U}^{238}$), то можна стверджувати, що кінцевим станом часової еволюції НМ (розрахунки це підтверджують) буде саме ця СМ, яка буде знаходитися в рївноважному стані ($K_H \approx 1$). Тому існує часова обмеженість визначення моменту акту подїї.

Повні множини. Узагальненням НМ буде повна множина (ПМ) — множина РАН, для яких початкові значення $N_{ne}(T_e = 0)$ однакові. Тодї

$$N_n(T_e) = \sum_e N_{ne}(T_e). \quad (18)$$

Еволюція ПМ. На рис. 2–4 наведено часову еволюцію ПМ ${}_{90}\text{Th}^{232}$, ${}_{92}\text{U}^{235}$, ${}_{92}\text{U}^{238}$ для $N_{ne}(T_e = 0) = 6,022 \cdot 10^{23}$ ядер (1 моль).

Аналіз залежностей рис. 2–4 свїдчить, що висновок про часову еволюцію НМ до СМ справедливий і для часової еволюції ПМ.

Взаємодїя множин РАН. Отримавши процедури (операції) дослідження моделей “множина РАН”, “СМ”, “НМ”, “ПМ”, “подїя”, “еволюція” та ін., ми здійснили детермінацію відповідних операціональних понять. Аналіз одержаних нами даних свїдчить про правильність розрахунків (частина з них наведена на рис. 1–4). Тому зараз ми можемо робити важливі подальші кроки — виявити, розпізнати та, при потребі, змоделювати основні типи взаємодїї множин РАН (множин М, як такі можуть бути СМ, НМ, ПМ), що лежать в основі взаємодїї реальних досліджуваних систем.

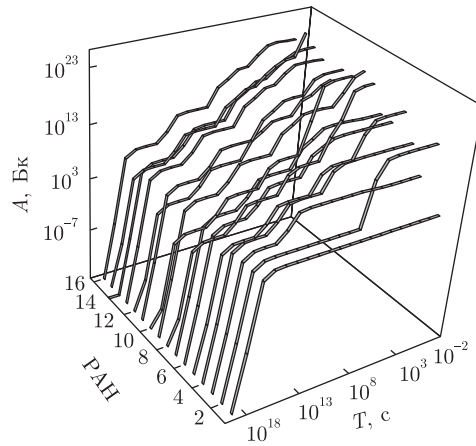


Рис. 3. Часова еволюція активностей A РАН повної множини ряду ${}_{92}\text{U}^{235}$: 1 — ${}_{92}\text{U}^{235}$; 2 — ${}_{90}\text{Th}^{231}$; 3 — ${}_{91}\text{Pa}^{231}$; 4 — ${}_{89}\text{Ac}^{227}$; 5 — ${}_{87}\text{Fr}^{223}$; 6 — ${}_{90}\text{Th}^{227}$; 7 — ${}_{88}\text{Ra}^{223}$; 8 — ${}_{85}\text{At}^{219}$; 9 — ${}_{86}\text{Rn}^{219}$; 10 — ${}_{83}\text{Bi}^{215}$; 11 — ${}_{84}\text{Po}^{215}$; 12 — ${}_{85}\text{At}^{215}$; 13 — ${}_{82}\text{Pb}^{211}$; 14 — ${}_{83}\text{Bi}^{211}$; 15 — ${}_{84}\text{Po}^{211}$; 16 — ${}_{81}\text{Tl}^{207}$

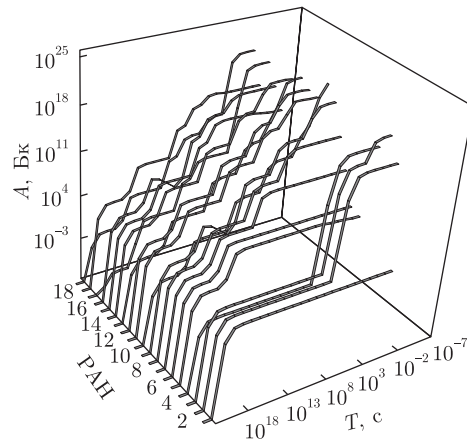


Рис. 4. Часова еволюція активностей A РАН повної множини ряду ${}_{92}\text{U}^{238}$: 1 — ${}_{92}\text{U}^{238}$; 2 — ${}_{90}\text{Th}^{234}$; 3 — ${}_{91}\text{Pa}^{234\text{m}}$; 4 — ${}_{91}\text{Pa}^{234}$; 5 — ${}_{92}\text{U}^{234}$; 6 — ${}_{90}\text{Th}^{230}$; 7 — ${}_{88}\text{Ra}^{226}$; 8 — ${}_{86}\text{Rn}^{222}$; 9 — ${}_{84}\text{Po}^{218}$; 10 — ${}_{85}\text{At}^{218}$; 11 — ${}_{82}\text{Pb}^{214}$; 12 — ${}_{83}\text{Bi}^{214}$; 13 — ${}_{81}\text{Tl}^{210}$; 14 — ${}_{84}\text{Po}^{214}$; 15 — ${}_{82}\text{Pb}^{210}$; 16 — ${}_{83}\text{Bi}^{210}$; 17 — ${}_{80}\text{Hg}^{206}$; 18 — ${}_{84}\text{Po}^{210}$; 19 — ${}_{81}\text{Tl}^{206}$

Агрегація М. Нехай M_1 і $M_2 - j$ — дві множини; внаслідок агрегації цих множин утворюється нова M_3 . Приклади: утворення нових геохімічних формацій.

Тимчасовий контакт М. Принаймні дві $M - M_1$ і M_2 вступають в тимчасовий контакт. Внаслідок цієї взаємодії утворюються принаймні дві нові $M - M_{11}$ і M_{21} . Приклади: хімічні реакції; сорбційні технології.

Розрив М. Внаслідок природного або техногенного впливу на M з неї утворюються принаймні дві M . Приклади: металургія; очистка; спалювання палива; отримання кераміки.

1. *Титаєва Н. А.* Ядерная геохимия. — Москва: Из-во Моск. гос. ун-та, 2000. — 336 с.
2. *Вагнер Г. А.* Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. — Москва: ТЕХНО-СФЕРА, 2006. — 576 с.
3. *Фор Г.* Основы изотопной геологии. — Москва: Мир, 1989. — 590 с.
4. *Мейер В. А., Ваганов П. А.* Основы ядерной геофизики. — Ленинград: Изд-во Ленингр. гос. ун-та, 1978. — 360 с.

5. *Стець М. В.* Емпіричний вибір моделей прикладної ядерної гамма-спектрометрії // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. – 2007. – Вип. 18. – С. 116–125.
6. *Маслов И. А., Лужницький В. А.* Справочник по нейтронному активационному анализу. – Ленинград: Наука, 1971. – 212 с.
7. *Матювка О. М., Стець М. В., Маслюк В. Т.* Модельні нуклідні спектри рядів Th232, U235 та U238 // Наук. вісн. Ужгор. ун-ту. Сер. Фізика. – 2010. – Вип. 27. – С. 39–44.
8. *Murrell M.* Uranium-series geochemistry / Eds.: V. Bourdon, G. M. Henderson, C. C. Lundstrom, and S. P. Turner // Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2003. – 52 – 656 p.
9. *Стець М. В., Король Н. Н., Поп О. М., Маслюк В. Т.* Розробка алгоритму отримання узгоджених значень періодів напіврозпаду радіоактивних ядер // Наук. Вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Фізика. – 2012. – Вип. 31. – С. 122–128.
10. *Table of Isotopes CD-ROM, 8 Edition, Version 1.0 / By Richard B. Firestone.* – 1996.
11. <http://ie.lbl.gov/decay>.
12. <http://ie.lbl.gov/nudat2>.

*Институт електронної фізики
НАН України, Ужгород*

Надійшло до редакції 09.07.2012

О. М. Поп, М. В. Стец

Модели эволюции множеств радиоактивных нуклидов рядов тория 232, урана 235, урана 238 и их применение

Рассматриваются модели множеств радиоактивных нуклидов (генетически-связанных последовательностей радиоактивных нуклидов, входящих соответственно в ряды тория 232, урана 235, урана 238) и расчеты их временной эволюции (временных зависимостей количества ядер и активностей), основанной на системе и решениях уравнений Батемана-Рубинсона. Приводятся примеры применения моделей.

O. M. Pop, M. V. Stets

Models of evolution of the sets of radioactive ${}_{90}\text{Th}^{232}$, ${}_{92}\text{U}^{235}$, ${}_{92}\text{U}^{238}$ nuclide series and their applications

The models of the sets of radioactive ${}_{90}\text{Th}^{232}$, ${}_{92}\text{U}^{235}$, ${}_{92}\text{U}^{238}$ nuclides (i. e. genetically related sequences of radioactive nuclides involved in the ${}_{90}\text{Th}^{232}$, ${}_{92}\text{U}^{235}$, ${}_{92}\text{U}^{238}$ series, respectively) and calculations of their time evolution (i. e. time dependences of the number of nuclei and activities) based on the system and solutions of the Bateman–Rubinson equations are considered. The examples of model applications are analyzed.



УДК 621.793.79

**В. П. Коновал, О. П. Уманський, А. Д. Костенко, Л. М. Мелах,
Т. В. Мосіна**

**Триботехнічні властивості електроіскрових покриттів
із дибориду титану-хрому та композиційних матеріалів
на його основі**

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. М. Григор'євим)

Методом електроіскрового легування отримано покриття на конструкційній сталі із різного класу матеріалів: металопоподібної кераміки, керметів та металевого сплаву. Досліджено механізм формування покриттів та їх триботехнічні властивості залежно від складу легуючого електрода. Із збільшенням кількості металевої фази в матеріалі електрода зростає суцільність і товщина покриттів, а зносостійкість знижується, особливо при збільшенні швидкості тертя.

Надійність та ефективність роботи машин та механізмів головним чином визначається конструктивною міцністю деталей та властивостями їх робочих поверхонь. Деталі, виготовлені із металів та сплавів, мають високу міцність і досить хороші триботехнічні властивості в присутності мастила. При експлуатації деталей в умовах високих температур, швидкостей, навантажень без мастила більшість металів і їх сплавів мають високі коефіцієнти тертя та інтенсивність зносу і практично непридатні.

На відміну від металів, коефіцієнт тертя і знос тугоплавких сполук, наприклад карбідів і боридів, залишається порівняно низьким навіть в таких умовах. Тому вони знаходять широке застосування для виготовлення ріжучого інструмента, фільтер для протяжки і волочиння, ущільнювачів та інших деталей, працюючих при високих швидкостях, навантаженнях, температурах в умовах тертя–ковзання без мастила. Основним недоліком тугоплавких сполук, який не дозволяє використовувати їх для широкої номенклатури деталей і замінити металеві сплави, є їх висока крихкість. Підвищити пластичність тугоплавких сполук із збереженням, а інколи й підвищенням, триботехнічних і корозійних властивостей можна при використанні їх у вигляді композиційних матеріалів з пластичною металевою зв'язкою. Однак використання матеріалів даного класу для виготовлення деталей машин і механізмів часто обмежується технологічними труднощами, тому доцільніше використовувати їх корисні властивості у вигляді покриттів на досить міцних і пластичних металевих основах.

© В. П. Коновал, О. П. Уманський, А. Д. Костенко, Л. М. Мелах, Т. В. Мосіна, 2013

При такому технологічному підході можливе створення виробів з унікальним поєднанням властивостей, які неможна одержати при використанні традиційних конструкційних матеріалів для деталей різної конфігурації і розмірів. Створення таких покриттів в ряді випадків є найбільш ефективним, а інколи і єдиною можливим способом вирішення складних технічних проблем. Покриття із тугоплавких сполук і КМ на їх основі є економічно рентабельними, оскільки їх застосування дозволяє в ряді випадків спростити технологію, а також замінити дорогі й рідкісні компоненти менш дефіцитними з покращенням працездатності деталей, конструкцій, машин та механізмів [1].

Серед різних методів нанесення покриттів та зміцнення робочих поверхонь значний інтерес становить електроіскрове легування (ЕІЛ). Основними перевагами даного способу є простота процесу нанесення покриття, низька енергоємність, мобільність обладнання у поєднанні з високою ефективністю збільшення рівня експлуатаційних властивостей поверхні.

Метою даної роботи є дослідження впливу складу металокерамічних композиційних матеріалів, зокрема співвідношення тугоплавкої і металевої фази на зносостійкість та механізм формування електроіскрових покриттів.

Як вихідні матеріали для отримання електродів використовували порошки дибориду титану-хрому $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$ та сплаву на основі інтерметаліду NiAl (ВКНА). Шихта порошків у необхідних співвідношеннях подрібнювалася з одночасним перемішуванням у середовищі ацетону в планетарному млині. Потім суміші порошків просушувались і просіювались. Електроди отримували брикетуванням порошків, розмір яких не перевищував 3 мкм, під тиском у сталевій прес-формі з наступним спіканням в печі СШВЛ у вакуумі при температурі $T = 1500$ °С. Електроіскрові покриття наносили на установці "Alleg-52", під час процесу вивчали вплив режимів процесу (амплітуда імпульсного струму, енергія і тривалість імпульсу) на якісні характеристики покриттів (товщина, суцільність, коефіцієнт масопереносу). Мікроструктури покриттів вивчалися на мікроскопі МІМ-10, мікротвердість вимірювалася на мікротвердомірі ПМТ-3. Зносостійкість отриманих покриттів досліджувалася в умовах тертя-ковзання без мастила за схемою палець-диск при навантаженні $P = 0,65$ МПа і швидкостях $V = 4; 8$ і 12 м/хв в парі із контртілом із сталі 45 (HRC50).

Вибір дибориду титану-хрому як тугоплавкої складової пов'язаний з високим рівнем фізико-механічних та триботехнічних властивостей даного матеріалу [2–5]. Також раніше було показано перспективність електроіскрових покриттів на сталях і титанових сплавах із композиційних матеріалів на основі $(\text{TiCr})\text{B}_2$ [6, 7]. За металеву зв'язку вибрано сплав на основі інтерметаліду NiAl (ВКНА), який характеризується високим рівнем зносо- та жаростійкості у поєднанні з хорошою пластичністю та струмопровідністю [8, 9].

Покриття наносилися електродами із чистого $(\text{TiCr})\text{B}_2$, сплаву ВКНА, композиційних матеріалів системи $(\text{TiCr})\text{B}_2$ – ВКНА із різним співвідношенням структурних складових (75 : 25 (ТВ25), 50 : 50 (ТВ50), 25 : 75 (ТВ75)% (об.)) та для порівняння стандартного твердого сплаву ВК6. Вплив співвідношення структурних складових легуючого електрода на механізм формування покриттів та їх зносостійкість становить особливий практичний інтерес, пов'язаний з вибором матеріалу покриття залежно від швидко-навантажувальних умов експлуатації деталей, інтенсивності зношування та граничного значення зносу тощо.

Встановлено, що при невисоких значеннях тривалості ($t = 20$ – 170 мкс) та енергії імпульсу ($E = 0,045$ – $0,61$ Дж) товщина покриттів із різних матеріалів зростає в ряді ВК6 → TiCrB_2 → ТВ25 → ТВ50 → ТВ75 → ВКНА і становить до 200 мкм при тривалості легування 3 хв/см². Покриття, отримані при зазначених режимах, мають досить гладку

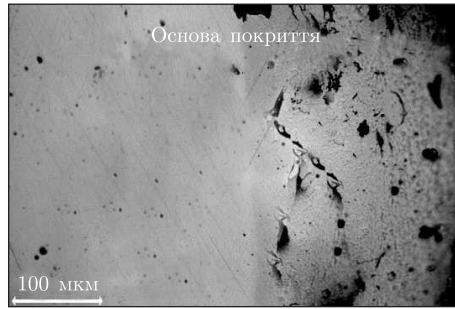


Рис. 1. Мікроструктура електроіскрового покриття із композиційного матеріалу ТВ50

поверхню практично без глобулярних виступів (крім TiCrB_2) і високу суцільність, яка на покриттях ТВ75 і ВКНА наближалася до 100%.

При $t = 350\text{--}700$ мкс, $E = 1,26\text{--}2,52$ Дж товщина покриттів зростає до 400 мкм, але при цьому значно знижується суцільність. На поверхні покриття утворюються глобулярні виступи округлої форми діаметром до 1 мм. Кількість таких виступів становить до 10–15 шт./ см^2 , причому із збільшенням кількості металевої зв'язки їх діаметр і кількість збільшуються, а висота зменшується. Як правило, такі виступи утворюються на початку нанесення покриття, а вже після 1 хв/ см^2 легування йде поступове їх розгладжування і заповнення міжглобулярного простору. Після 5 хв/ см^2 такі глобулярні виступи мають в декілька разів більшу площу і меншу висоту, а середня товщина покриттів становить 200–350 мкм (максимальна для ТВ50, ТВ75).

При нанесенні покриттів при $t = 1400$ мкс, $E = 5$ Дж (максимальний режим для установки “Alieg-52”) на поверхні зразка утворюються покриття з досить високою шорсткістю (або 2–3-рівневі). Перший так званий рівень повністю покриває поверхню зразка (суцільність до 80%) і має товщину до 150 мкм. Одночасно на поверхні зразка утворюються нарости острівкового характеру діаметром 2–5 мм і висотою до 700 мкм. Вони мають пологі боки з плавно наростаючою висотою, на відміну від глобулярних наростів, що утворюються при нижчій енергоємності процесу. Із збільшенням енергії, тривалості та струму імпульсу процес нанесення покриттів ускладнюється. Зокрема, електродні матеріали починають інтенсивно розігріватися (судячи з кольору, до температур вище 900 °С), внаслідок чого відбувається розтріскування і відколювання частинок електрода (характерно для TiCrB_2), руйнування електрода внаслідок інтенсивного окиснення (ВК6), короткочасне захоплення електрода і зразка (ВКНА). З точки зору технологічності нанесення покриття, найкращими виявились електродні матеріали (ТВ50 і ТВ75).

Для випробувань на зносостійкість наносилися електроіскрові покриття на зразки із сталі 30ХГСА ($d = 10$ мм, $h = 15$ мм). Процес легування здійснювався поетапно — спочатку при мінімальному значенні енергії та тривалості імпульсу, потім при середніх значеннях і в кінці — при максимальних, так, щоб загальний час легування не перевищував 3 хв/ см^2 . Отримані покриття мають дрібнодисперсну структуру і якісний адгезійний контакт покриття з основою (рис. 1). Перед триботехнічними випробуваннями поверхневий шар покриттів товщиною 20–40 мкм зшліфовувався, після чого фактична площа контакту зразків із контртілом становила 70–90%.

Зразки, що випробовувалися, мали товщину покриття 130–650 мкм, причому товщина покриттів плавно зростає із збільшенням кількості металевої фази в матеріалі електрода

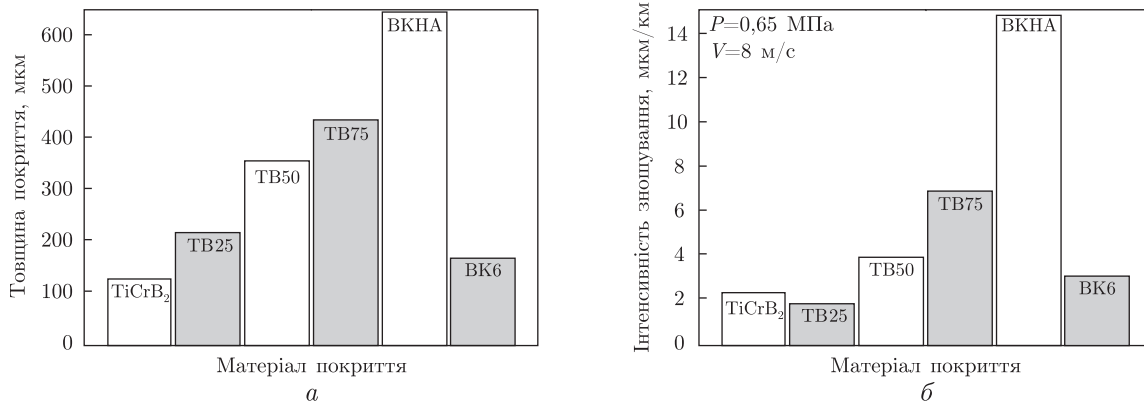


Рис. 2. Вплив матеріалу легуючого електрода на товщину (а) і зносостійкість (б) електроіскрових покриттів

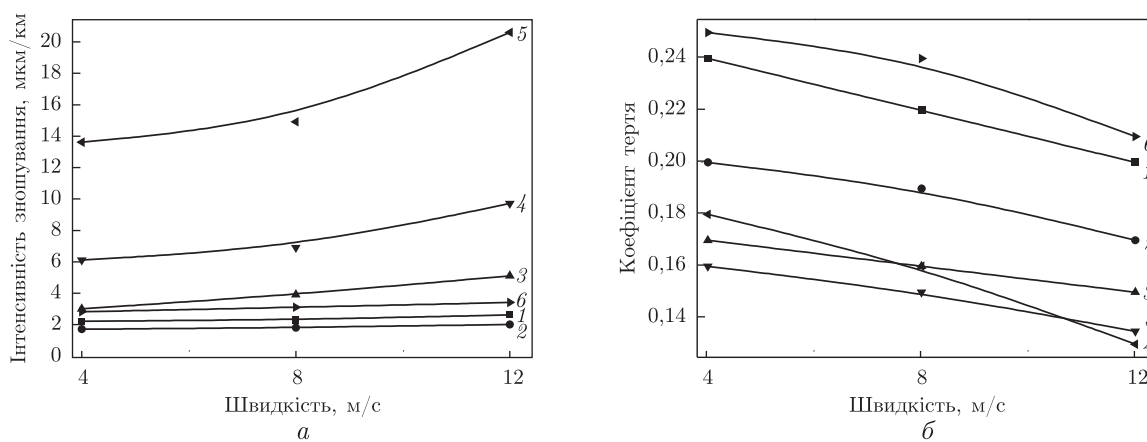


Рис. 3. Залежність інтенсивності зношування (а) та коефіцієнтів тертя (б) від швидкості тертя при постійному тиску ($P = 0,65$ МПа): 1 – TiCrB₂; 2 – TB25; 3 – TB50; 4 – TB75; 5 – ВКНА; 6 – ВК6

(рис. 2, а). Така закономірність пов'язана із збільшенням електропровідності, пластичності електродів і зниженням їх температури плавлення. Внаслідок цього в процесі масопереносу збільшується частка рідкої фази, яка сприяє формуванню більш суцільного, щільного і дрібнодисперсного покриття. В результаті випробувань найвища зносостійкість була зафіксована на покриттях TB25 (TiCrB₂ – 25%ВКНА) і трохи поступаються їм покриття із чистого TiCrB₂ і TB50 (TiCrB₂ – 50%ВКНА) (рис. 2, б). В даних умовах випробувань (тертя ковзання без мастила, $P = 0,65 - 1$ МПа, $V = 8$ м/с) основним чинником, що визначає рівень зносостійкості, є механічні властивості покриттів. Покриття із TiCrB₂ мають найвищу мікротвердість ($H\mu = 23$ ГПа), але поряд з цим і найвищу крихкість. Введення до складу покриття 25% (об.) металевої фази дозволяє сформувати гетерофазну структуру, в якій частинки зносостійкої фази міцно утримуються в об'ємі покриття. Досить значна кількість зносостійкої фази в покритті дозволяє забезпечувати високу твердість, а, відповідно, і зносостійкість покриття.

Випробування покриттів при різних швидкостях тертя (4–12 м/с) показали, що із збільшенням швидкості тертя збільшується знос покриттів (рис. 3, а). Для покриттів на основі тугоплавких сполук (рис. 3, а, криві 1, 2, б) зносостійкість при різних швидкостях практично не змінюється, тоді як для покриттів на основі металевої фази зносостійкість знижується,

особливо при збільшенні швидкості до 12 м/с. Це пов'язано із зростанням температур в зоні тертя при збільшенні швидкості, яке приводить до зниження механічних властивостей покриттів, в першу чергу тих, які містять більше металевої фази. Адже відомо, що металеві сплави мають значно меншу жароміцність порівняно з тугоплавкими сполуками. Такий механізм зношування також підтверджується зміною коефіцієнтів тертя, які із збільшенням швидкості знижуються, причому покриття із більшим вмістом металевої фази мають нижчі коефіцієнти тертя (рис. 3, б). Цю закономірність можна пояснити як високими антифрикційними властивостями металевої фази, так і зростанням пластичності матеріалу внаслідок нагріву в процесі тертя. Якби інтенсивність зношування збільшувалася в результаті схоплювання, то коефіцієнти тертя ймовірноше всього також збільшувалися б. Зниження коефіцієнтів тертя для покриттів з більшим вмістом тугоплавкої фази (рис. 3, б, криві б, 2, 1) може бути пов'язано з інтенсифікацією окислювальних процесів і формуванням вторинних структур у зоні тертя внаслідок підвищення температури. Для покриттів із керметів характерне протікання декількох механізмів зношування, домінування яких визначається складом покриття і режимами тертя.

Проведені дослідження довели, що із збільшенням швидкісно-навантажувальних параметрів тертя перевага щодо зносостійкості покриттів із вищим вмістом тугоплавкої фази буде зростати. Порівняно високий рівень зносостійкості покриттів на основі металевих сплавів пов'язаний з малими навантаженнями (до 1 МПа) при випробуваннях, хоча швидкості були досить високими (до 12 м/с). Відповідно, при відносно малих навантаженнях (до 0,5 МПа) і швидкостях (до 5 м/с) покриття на основі металевих сплавів можуть успішно використовуватися. При конструюванні вузлів тертя-ковзання без змащування із більш високими швидкостями і навантаженнями варто збільшувати вміст тугоплавкої фази в покритті. Хоча чітку кореляцію між режимами тертя і складом покриття встановити досить складно, оскільки на механізм тертя також істотно впливає матеріал контртіла, масогабаритні характеристики вузла, циклічність та інтенсивність експлуатації тощо.

1. Самсонов Г. В., Этик А. П. Покрyтия из тугоплавких соединений. – Москва: Металлургия, 1973. – 400 с.
2. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы. – Киев: Изд-во АН УССР, 1960. – 590 с.
3. Ковальченко М. С., Очкас Л. Ф., Юрченко Д. З. Износостойкие твердые сплавы на основе двойного диборида титана-хрома // Порошк. металлургия. – 1982. – № 11. – С. 54–57.
4. Козина Г. К., Призно И. Г., Дзыкович И. Я., Артемюк С. А. Наполнитель композиционного наплавочного износостойкого материала на основе диборида титана-хрома // Сверхтвердые материалы. – 1996. – № 3. – С. 14–21.
5. Евтушок Т. М., Григорьев О. Н., Костенко А. Д. и др. Трибологические свойства композиционных материалов на основе тугоплавких соединений титана // Порошк. металлургия. – 2005. – № 7/8. – С. 58–64.
6. Коновал В. П. Зносостійкість металокерамічних покриттів при фреттінг-корозії // Пробл. трибології. – 2009. – № 4. – С. 93–96.
7. Коновал В. П., Уманський О. П., Панасюк А. Д. та ін. Формування електроіскрових покриттів із композиційних матеріалів на основі карбіду і дибориду титану-хромy // Сверхтв. материалы. – 2009. – № 4. – С. 84–91.
8. Darolia R. NiAl alloys for high temperature structural applications // J. of Metals. – 1991. – P. 44–49.
9. Заутхофф Г., Цоймер Б. Интерметаллический сплав на основе никель-алюминия. Пат. 2148671. Российская федерация. – Заявл. 19.05.1995. – Оpubл. 10.05.2000.

**В. П. Коновал, А. П. Уманский, А. Д. Костенко, Л. М. Мелах,
Т. В. Мосина**

Триботехнические свойства электроискровых покрытий из диборида титана-хрома и композиционных материалов на его основе

Методом электроискрового легирования получены покрытия на конструкционной стали из разного класса материалов: металлоподобной керамики, керметов и металлического сплава. Исследован механизм формирования покрытий и их триботехнические свойства в зависимости от состава легирующего электрода. С увеличением количества металлической фазы в материале электрода растет сплошность и толщина покрытий, а износостойкость снижается, особенно при увеличении скорости трения.

V. P. Konoval, O. P. Umanskyi, A. D. Kostenko, L. M. Melakh, T. V. Mosina

Tribotechnical properties of TiCrB₂ electric-spark coatings and TiCrB₂-based composite materials

The coatings on a structural steel from different materials such as metal-ceramics, cermets, and metal alloys have been obtained by the electric-spark alloying method. The mechanism of formation of the coatings and their tribotechnical properties, depending on the composition of the alloying electrode, have been investigated. With an increase of the metallic phase in the electrode material, the coating integrity and thickness increase, and the wear resistance reduces, especially with an increase of the sliding speed.



УДК 551.2:552.323

О. В. Арясова, Я. М. Хазан

Взаимодействие мантийной конвекции с литосферой и происхождение кимберлитов

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)

Исследован физический механизм, контролирующий формирование устойчивой границы между областями кондуктивного и конвективного теплопереноса в мантии (литосферно-астеносферной границы — ЛАГ). В согласии с термобарометрией ксенолитов кимберлитов из модели следует, что под кратонами ЛАГ совпадает с подошвой области распространения деплетированных пород на протяжении всей постархейской истории Земли. Результаты работы поддерживают модель, которая предполагает, что кимберлитовые расплавы возникают при взаимодействии “головы” мантийного плюма с литосферой.

Ранее были приведены результаты термобарометрии ксенолитов/ксенокристов 39 кимберлитов Евразии, Африки и Северной Америки [1]. Во всех случаях данные подвергались стандартному предварительному скринингу [2, 3]. Все термобарометрические определения были выполнены при помощи одноклинопироксенового термобарометра NT00 [2]. Для всех рассмотренных кимберлитов определены: глубина (равновесное давление) наиболее глубокого ксенолита P_{\max} ; референтный тепловой поток (РТП) q на поверхности для геотермы из однопараметрического семейства [4] (НС11), которая наилучшим образом аппроксимирует результаты термобарометрии.

Сопоставление результатов термобарометрии с независимым определением глубины, до которой в мантии кратонов распространены деплетированные перидотиты [3], показало, что в 37 случаях из 39 самый глубокий ксенолит, а значит, и все остальные, захвачен в пределах деплетированной литосферы [1]. Иначе говоря, источники кимберлитов почти всегда находились вблизи или в пределах деплетированной литосферы. Из повсеместно наблюдаемых в Евразии и Африке синхронности и пространственной сближенности трапсовых излияний и карбонатитовых и/или кимберлитовых извержений [5] следует, что наиболее вероятной причиной кимберлитового магматизма является воздействие на подошву литосферы голо-

© О. В. Арясова, Я. М. Хазан, 2013

вы мантийного плюма. Поэтому результаты термобарометрии означают, что мантийные плюмы достигают подошвы литосферы кратонов [1, 5].

Реологический подсло́й и положение подошвы литосферы. Переход от литосферы к астеносфере происходит в пределах так называемого реологического подслоя, в котором эффективная вязкость быстро уменьшается, а скорость деформации возрастает от нуля на его верхней границе, т.е. подошве литосферы, до значений, характерных для конвектирующей мантии, на его нижней границе. Одновременно градиент температуры уменьшается от литосферных значений до близкого нулю градиента температуры в изотермическом ядре. Будем считать, что механизмом деформации во всей рассматриваемой области является диффузионная ползучесть. Это является значительным упрощением реальной ситуации, однако позволяет не вычислять в явном виде напряжения и вместо динамической задачи рассмотреть задачу об устойчивости пограничного слоя.

В режиме диффузионной ползучести зависимость эффективной вязкости горных пород (оливина) от температуры и давления описывается уравнением Аррениуса [6]:

$$\eta(T, P) = A \exp\left(\frac{E_a + PV_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где E_a и V_a — энергия и объем активации диффузии. Для влажных пород $E_a = (335 \pm \pm 75)$ кДж/моль, $V_a = 4$ см³/моль. Предэкспоненциальный множитель зависит от размера зерна d и содержания воды $C_{\text{ОН}}$: $A = A_0 b$, где $A_0 = 2,7 \cdot 10^7$ Па·с относится к “стандартным” значениям $d_0 = 3$ мм, $C_{\text{ОН},0} = 1000\text{H}/10^6$ Si, а $b = (d/d_0)^3 (C_{\text{ОН},0}/C_{\text{ОН}})$.

Характерное время тепловой релаксации литосферы $\tau_L = L^2/\pi^2\kappa$ порядка 130 млн лет ($L \sim 200$ км — мощность литосферы, $\kappa = 10^{-6}$ м²·с⁻¹ — температуропроводность), характерное время установления мантийной конвекции порядка 30–300 млн лет при мощности области, охваченной конвекцией, $D \sim 3000$ км и скорости течения ~ 1 –10 см/год. Таким образом, на интервалах времени порядка сотни миллионов лет конвекцию можно считать установившейся, а тепловую структуру литосферы и реологического подслоя — квазистационарной.

Мантийная конвекция характеризуется высокими значениями числа Релея, значительно превышающими его критическое значение $Ra_c \sim 10^3$. При $Ra \gg Ra_c$ внутри конвектирующей области формируется изотермическое ядро, а на ее границах — тонкие пограничные слои (далее погранслои) (например, [7]). При установившейся конвекции погранслои находятся на пределе устойчивости и если известно критическое число Релея, то толщину погранслоя δ можно оценить из уравнения $Ra(\delta) = Ra_c$, где $Ra(\delta)$ — число Релея для погранслоя [7]. Существенно, что эта оценка является локальной, т.е. для оценки параметров погранслоя не требуется иметь полную информацию об области конвекции. В частности, $Ra(\delta)$ и, следовательно, толщина погранслоя не зависят от полной мощности конвектирующей области.

1. Литосферно-астеносферная граница в отсутствие деплетированного слоя. Предположим вначале, что деплетированный слой, в который конвекция не проникает, отсутствует. Пусть распределение температуры $T(P, q)$ в литосфере соответствует геотерме НС11 с РТП, равным q , а мантийная конвекция характеризуется адиабатическим распределением температуры с потенциальной температурой T_p . Пусть теперь адиабата пересекает геотерму $T(P, q)$ на глубине z_i , где давление и температура равны P_i и T_i соответственно. Для подслоя, лежащего в интервале глубин от $z < z_i$ до z_i , число Релея

можно определить обычным образом, введя осредненные по подслою значения вязкости [8] (см. также [9] и ссылки там):

$$\text{Ra}(z, z_i) = \frac{\alpha g \rho (T_i - T(P(z), q)) (z_i - z)^3}{\kappa \eta_{av}(z, z_i)}, \quad (2)$$

где $\eta_{av}(z, z_i)$ — логарифмическое среднее вязкостей, рассчитанных на глубинах z и z_i [9], а ρ , α , κ , g — плотность, коэффициент теплового расширения, температуропроводность и ускорение силы тяжести соответственно.

Из всех подслоев на границе конвектирующей мантии и литосферы, наиболее неустойчивым является подслоем, число Релея которого максимально:

$$\text{Ra}_{\max}(q, T_p) = \max_z \text{Ra}(z, z_i). \quad (3)$$

При установившейся конвекции реализуется конфигурация, в которой реологический подслоем находится на пределе устойчивости, т. е. число Релея принимает критическое значение:

$$\text{Ra}_{\max}(T_p, q) = \text{Ra}_c. \quad (4)$$

При численном решении уравнение (4) записывается в виде

$$\text{Ra}_{0\max}(T_p, q) = \zeta(d, C_{OH}, \text{Ra}_c) \text{Ra}_{0c}, \quad (5)$$

где $\text{Ra}_{0c} = 450$ [9], а

$$\zeta(d, C_{OH}, \text{Ra}_c) = b \frac{\text{Ra}_c}{\text{Ra}_{0c}}, \quad (6)$$

Уравнение (4) можно решить относительно РТП:

$$q = q(T_p), \quad (7)$$

т. е. при квазистационарной конвекции тепловая структура литосферы перестраивается при изменении потенциальной температуры конвектирующей мантии. При этом изменяются РТП (литосферная геотерма) и положение верхней границы наиболее неустойчивого подслоя. Последнюю можно отождествить с подошвой литосферы и найти с помощью уравнений (2)–(4).

Описанную процедуру выделения подслоя, находящегося на границе устойчивости, иллюстрирует рис. 1, а, где показаны три геотермы с РТП: $q_1 > q_2 > q_3$. Для геотермы с РТП q_2 $\text{Ra}_{\max}(q_2, T_p) = \text{Ra}_c$, и мы принимаем, что именно это значение РТП реализуется при установившейся конвекции. Для геотермы с РТП $q_1 > q_2$ формально рассчитанное число Релея $\text{Ra}_{\max}(q_1, T_p) < \text{Ra}_c$, так что для геотермы q_1 кондуктивный теплоотвод больше, чем для геотермы q_2 , а конвективный поток тепла меньше, поэтому при установившейся конвекции такая конфигурация невозможна. Наоборот, для геотермы $q_3 < q_2$ (см. а рис. 1) $\text{Ra}_{\max}(q_3, T_p) > \text{Ra}_c$, т. е. конвективный поток тепла выше, а кондуктивный теплоотвод меньше, чем для геотермы q_2 , и литосфера будет нагреваться пока не достигнет равновесного состояния, при котором реологический подслоем находится на пределе устойчивости.

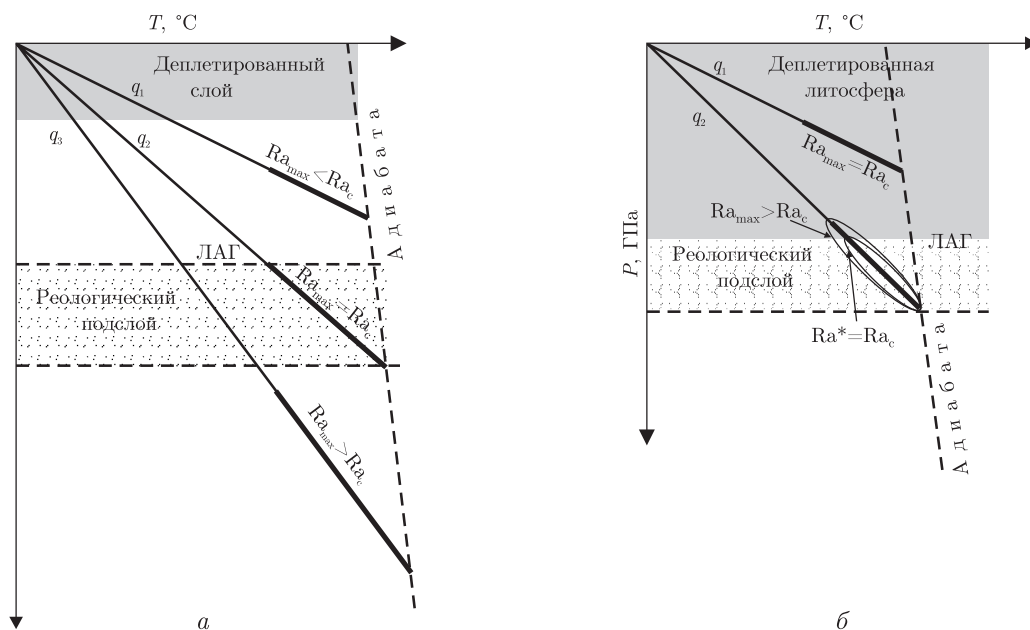


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая определение реологического подслоя (заштрихован), находящегося на пределе устойчивости и положение литосферно-астеносферной границы (ЛАГ).

Сплошные тонкие линии — кондуктивные геотермы. Штриховая линия — мантийная адиабата. Участки геотерм, по которым рассчитывалось Ra_{\max} (см. текст), показаны полужирными сплошными линиями — отрезками.

а: Деплетированный слой отсутствует или реологический подслой лежит глубже деплетированной литосферы. Устойчивой является геотерма с q_2 , для которой $Ra_{\max}(q_2, T_p) = Ra_c$.

б: Верхняя граница реологического подслоя с q_1 , для которого $Ra_{\max}(q_1, T_p) = Ra_c$, попадает внутрь деплетированной литосферы. Для геотермы с q_2 часть реологического подслоя, показанная малым эллипсом, находится вне деплетированной области и имеет формально рассчитанное число Релея $Ra^* = Ra_c$. Большим эллипсом показан полный реологический подслой, для которого $Ra_{\max}(q_2, T_p) > Ra_c$

2. Взаимодействие мантийной конвекции с деплетированной литосферой.

Будем считать, что запас плавучести, которым обладает вещество конвектирующей мантии, перегретое относительно литосферы на $\Delta T = 200\text{--}300$ К [10], недостаточен для проникновения в деплетированную литосферу. Действительно, относительное разуплотнение восходящего течения составляет $\Delta\rho/\rho = \alpha\Delta T = 0,6\text{--}1,2\%$, где $\alpha = (3\text{--}4) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [11]. В то же время понижение плотности вследствие деплетирования, вызванного удалением расплава при плавлении степени 20%, составляет 0,6–0,9% [11]. Таким образом, относительно деплетированной литосферы плавучесть плюма нулевая или даже отрицательная, если принять во внимание, что гарцбургитовый остаток выплавления базальтовой коры, входящий в состав кратонной деплетированной литосферы, образовался в архее/раннем протерозое, когда степень плавления достигала или превышала 30% и сопровождалась более глубоким деплетированием, чем это следует из экспериментов [11].

Если мощность литосферы, формально рассчитанная в соответствии с процедурой, описанной выше (раздел 1), больше суммарной мощности коры и деплетированной области, то существование последней не сказывается на глубине подошвы литосферы, как иллюстрирует рис. 1, *а*.

Особый, практически важный, случай показан на рис. 1, *б*. В этом случае число Релея Ra_{\max} принимает критическое значение Ra_c для геотермы q_1 , для которой формально

определенный реологический подслой частично или полностью располагается внутри деплетированной области. Подобная конфигурация невозможна при установившейся конвекции, поскольку, по крайней мере, часть реологического подслоя недоступна для конвекции и конвективная доставка тепла не компенсирует кондуктивной теплоотдачи. Если такая ситуация возникла вследствие уменьшения потенциальной температуры мантии или вследствие возникновения деплетированного слоя, то литосфера будет остывать пока не сформируется подслой, для которого формально рассчитанное Ra_{max} больше Ra_c (соответствующий участок на рис. 1, *б* обведен большим эллипсом), но для его части, полностью лежащей глубже деплетированной области (на рис. 1, *б* обведена меньшим эллипсом), число Релея Ra^* равно критическому. Именно этот участок находится на пороге устойчивости, а его верхняя граница, совпадающая с подошвой деплетированного слоя, является нижней границей литосферы. Таким образом, в случае, показанном на рис. 1, *б*, в литосфере устанавливается распределение температуры, зависящее от мощности деплетированного слоя, причем чем больше мощность литосферы, тем она холоднее.

Важной особенностью описанной ситуации является то, что помимо неустойчивой части реологического подслоя, участвующей в конвективном перемешивании и показанной меньшим эллипсом (см. *б* на рис 1), существует настоящий реологический подслой, отмеченный большим эллипсом (см. *б* на рис 1), проникающий в деплетированную литосферу. В верхней части этого подслоя неизбежно возникнет деформационное течение, которое, однако, не может пересекать границу деплетированной области из-за различия плотностей. Представляется вполне вероятным, что именно в этой области формируются породы, подобные коровым милонитам, из которых затем захватываются сильно деформированные и при этом наиболее глубокие ксенолиты с явными следами флюидалной микроструктуры (см., например, [12]).

Обсуждение результатов. На рис 2 показано, как зависит РТП q на поверхности литосферы от потенциальной температуры конвектирующей мантии T_p и мощности деплетированного слоя (вместе с корой) H_{depl} при $\zeta = 2$ (см. уравнение (6)).

Сплошной линией показано решение для случая отсутствия деплетированного слоя, когда РТП является однозначной функцией потенциальной температуры. Штриховые линии — решения $q(T_p)$ для случая, когда мантийная конвекция достигает деплетированного слоя и подошва последнего является одновременно границей литосферы. В целом, РТП и, следовательно, температура литосферы убывают с увеличением H_{depl} и уменьшением T_p . Заметим, что появление деплетированного слоя приводит к заметному охлаждению литосферы. Например, при $T_p = 1400$ °С и $H_{depl} = 200$ км в литосфере устанавливается распределение температуры, которое соответствует ТП на поверхности около $q = 39$ мВт · м⁻² вместо РТП $q = 52$ мВт · м⁻², который бы установился в отсутствие деплетированной литосферы.

При уменьшении T_p штриховая линия достигает сплошной и далее обе линии совпадают. Точка “слияния” линий соответствует отделению реологического подслоя от деплетированной литосферы. При меньших значениях T_p литосфера, помимо коры и деплетированного слоя, включает слой фертильных пород, как это иллюстрирует рис. 2, *а*, и наблюдается на Карельском кратоне [13]. Поскольку оценки современной потенциальной температуры лежат в пределах от 1315 °С [14] до 1350 °С [15], то из представленной модели следует, что при мощности деплетированной литосферы (вместе с корой) $H_{depl} \geq 130$ –150 км мантийная конвекция достигает деплетированной литосферы в течение всей постархейской эволюции Земли. Последнее вполне согласуется с результатами термобарометрии [1], пред-

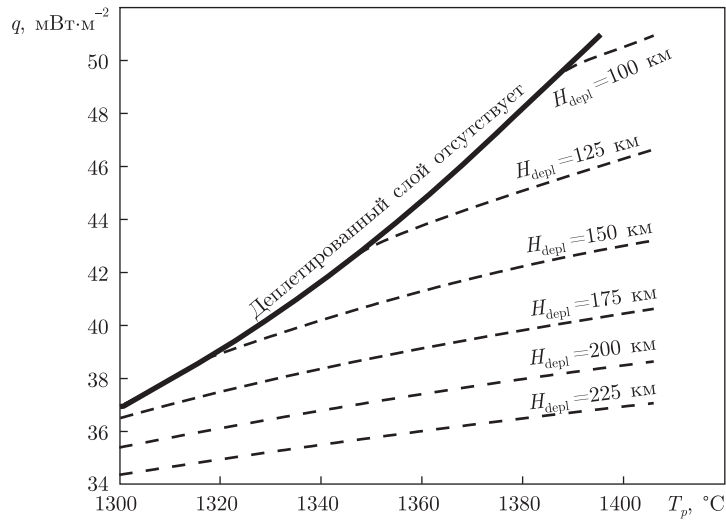


Рис. 2. Зависимость референтного теплового потока от потенциальной температуры и мощности деплетированного слоя.

Сплошная кривая соответствует случаю отсутствия деплетированной литосферы. Штриховые линии — зависимость $q(T_p)$ для значений мощности деплетированного слоя (вместе с корой) от $H_{\text{depl}} = 100$ км до $H_{\text{depl}} = 225$ км

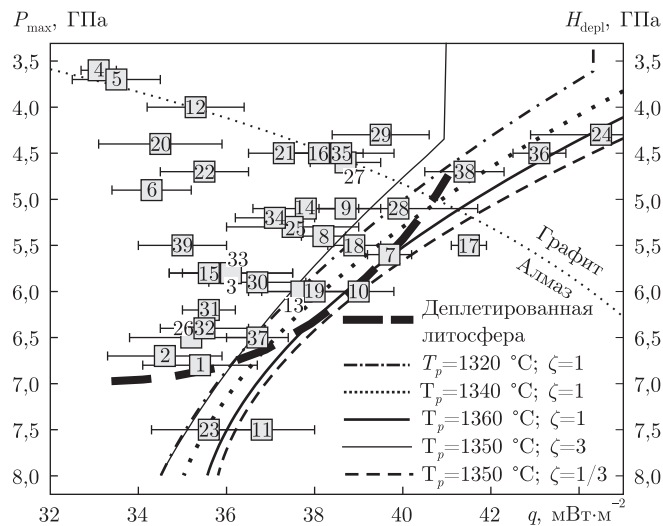


Рис. 3. Равновесное давление P_{max} для наиболее глубокого ксенолита и РТП q для 39 кимберлитов, перечисленных в табл. 1, см. [1] (цифры в квадрате на рисунке соответствуют нумерации, указанной в таблице). Жирная штриховая линия — граница деплетированной литосферы [3]. Остальные линии показывают зависимость РТП от мощности деплетированного слоя, показанной на правой оси ординат как литостатическое давление на подошве слоя

ставленными на рис. 3, и оценками глубины, до которой распространены деплетированные перидотиты [3].

Термобарометрия ксенолитов кимберлитов позволяет также оценить литосферную геотерму в эпоху извержения кимберлитов. Как видно из рис. 3, для рассмотренной выборки кимберлитов значения РТП варьируются более чем на $10 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-2}$ и при этом наблюдается явная тенденция уменьшения глубины наиболее глубокого ксенолита с ростом РТП. Ее

причиной может быть уменьшение температуры литосферы с ростом мощности деплетированного слоя. Как видно из рис. 2, при фиксированной T_p РТП убывает с увеличением H_{depl} . На рис. 3 приведена зависимость $q(H_{\text{depl}})$ (мощность деплетированной литосферы показана на правой оси ординат как давление на ее подошве) для трех значений современной T_p : 1320, 1340, 1360 °С и для $\zeta = 1$. Чтобы продемонстрировать, как влияет на эти решения неопределенность параметров (размер зерна, содержание воды и критическое число Релея; см. уравнения (5), (6)) на рис. 3 показаны также два решения при $T_p = 1350$ °С и $\zeta = 1/3$, $\zeta = 3$. Вертикальные участки кривых соответствуют случаю, когда реологический подслой отделился от деплетированного слоя (на рис. 2 — это участки штриховых линий, совпадающие со сплошной) и РТП не зависит от H_{depl} .

Численные решения хорошо согласуются с результатами термобарометрии (см. рис. 3) и свидетельствуют о том, что зависимость РТП от мощности литосферы может быть основным механизмом, определяющим вариации наблюдаемых литосферных геотерм в стабильных регионах, а также указывают на существование прямого контакта реологического подслой с литосферой. Это еще раз подтверждает, что в течение всей постархейской истории мантийная конвекция достигала подошвы деплетированной литосферы кратонов.

Таким образом, предпочтительная модель происхождения кимберлитов предполагает, что кимберлитовые расплавы возникают в процессе воздействия на литосферу мантийного плюма, “голова” которого, растекаясь, следует рельефу литосферно-астеносферной границы. При этом в течение всей постархейской истории мантийная конвекция достигала подошвы литосферы “кратонной” мощности (≥ 130 – 150 км), что является необходимым условием генерации расплавов кимберлитового состава. Предсказываемая моделью количественная связь между потенциальной температурой конвектирующей мантии, мощностью деплетированного слоя и тепловым потоком на поверхности хорошо согласуется с результатами термобарометрии. Модель объясняет также, почему наиболее глубокие ксенолиты часто являются сильно деформированными.

1. Арясова О. В., Хазан Я. М. Максимальная глубина ксенолитов, выносимых кимберлитами, и тепловое состояние литосферы // Доп. НАН України. – 2013. – № 3. – С. 95–101.
2. Nimis P., Taylor W. R. Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part 1. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx Thermometer // Contrib. Mineral. Petrol. – 2000. – **139**. – P. 541–554.
3. Grütter H. S. Pyroxene xenocryst geotherms: Techniques and application // Lithos. – 2009. – **112S**. – P. 1167–1178.
4. Hasterok D., Chapman D. S. Heat production and geotherms for the continental lithosphere // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2011. – **307**. – P. 59–70.
5. Арясова О. В., Хазан Я. М. Взаимосвязь между трапсами, карбонатами и кимберлитами и ее возможные причины // Доп. НАН України. – 2012. – № 5. – С. 97–104.
6. Hirth G., Kohlstedt D. Rheology of the upper mantle and the mantle wedge: A view from the experimentalists // Inside the Subduction Factory. Geophys. Monogr. Ser. / Ed. by J. Eiler. – Washington: AGU (D. C.), 2003. – **138**. – P. 83–105.
7. Jarvis G. T., Peltier W. R. Mantle convection as a boundary layer phenomenon // Geophys. J. Roy. Astron. Soc. – 1982. – **68**. – P. 385–424.
8. Stengel S. C., Oliver D. C., Booker J. R. Onset of convection in a variable-viscosity fluid // J. Fluid. Mech. – 1982. – **120**. – P. 411–431.
9. Korenaga J. Scaling of stagnant-lid convection with Arrhenius rheology and the effects of mantle melting // Geophys. J. Int. – 2009. – **179**. – P. 154–170.
10. Herzberg C., Asimow P. D., Arndt N. et al. Temperatures in ambient mantle and plumes: Constraints from basalts, picrites, and komatiites // Geochem. Geophys. Geosyst. – 2007. – **8**. – Q02006.

11. Schutt D. L., Lesher C. E. Effects of melt depletion on the density and seismic velocity of garnet and spinel lherzolite // J. Geophys. Res. – 2006. – **111**. – B05401.
12. Skemer P., Karato S. Sheared lherzolite xenoliths revisited // J. Geophys. Res. – 2008. – **113**. – B07205.
13. Lehtonen M. L., O'Brien H. E., Peltonen P. et al. Layered lithospheric mantle at the edge of the Karelian Craton: P-T and compositions of kimberlitic xenocrysts and xenoliths from Kaavi-Kuopio, Finland // Lithos. – 2004. – **77**. – P. 593–608.
14. Mather K. A., Pearson D. G., McKenzie D. et al. Constraints on the depth and thermal history of cratonic lithosphere from peridotite xenoliths, xenocrysts and seismology // Lithos. – 2011. – **125**. – P. 729–742.
15. Herzberg C., Condie K., Korenaga J. Thermal history of the Earth and its petrological expression // Earth Planet. Sci. Lett. – 2010. – **292**. – P. 79–88.

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

Поступило в редакцию 11.09.2012

О. В. Арясова, Я. М. Хазан

Взаємодія мантійної конвекції з літосферою і походження кімберлітів

Досліджено фізичний механізм, що контролює формування сталої границі між областями кондуктивного й конвективного теплопереносу в мантії (літосферно-астеносферної границі – ЛАГ). В узгодженні з термобарометрією ксенолітів кімберлітів з моделі випливає, що під кратонами ЛАГ збігається з подошовою області поширення деплетованих порід протягом всієї постархейської історії Землі. Результати роботи підтримують модель, яка приймає, що кімберлітові розплави виникають при взаємодії “голови” мантійного плюму з літосферою.

O. V. Aryasova, Ya. M. Khazan

Interaction of mantle convection with the lithosphere and kimberlite origin

The physical mechanism controlling the formation of a stable boundary between regions of conductive and convective heat transfer in the mantle (lithosphere-asthenosphere boundary – LAB) is studied. In agreement with kimberlite xenolith thermobarometry, it follows from the model that, beneath cratons, LAB coincides with the bottom of the depleted region throughout all the post-Archean Earth history. The present results support the model assuming that kimberlite melts originate from the interaction of a mantle plume ‘head’ with the lithosphere.

П. А. Миненко, Р. В. Миненко

Фильтрационные методы устойчивого решения обратных задач для конечных разностей поля*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. А. Якимчуком)*

Основной недостаток известных методов состоит в том, что они сильно чувствительны к неправильному выбору постоянного фона. При больших отклонениях фона от реального решение обратной задачи (ОЗ) теряет геологическую содержательность, а физические параметры каждого блока интерпретационной модели имеют в пространстве нереально высокие осциллирующие значения. Обычно постоянный фон устраняется образованием конечных разностей поля между двумя точками профиля или с помощью трансформаций Саксова–Ниггарда, построенных по 8 точкам поля. Однако они приводят к непомерно большим затратам компьютерного времени и к очень малым значениям нового поля, что существенно снижает точность решения ОЗ и глубинность надежных исследований. Предложены трансформанты в виде несимметричных разностей поля, имеющие большой диапазон нового поля и обеспечивающие более высокую точность решения ОЗ. Для новых трансформант разработан новый более эффективный метод решения ОЗ на основе использования гибридных аналогов фильтров Винера и Калмана.

Известны фильтрационные методы устойчивого решения обратных задач (ОЗ) для измеренного с большими погрешностями гравитационного (g) или магнитного (Z) поля (соответственно ГП, МП) [1–4]. Основной недостаток известных методов состоит в том, что они сильно чувствительны к неправильному выбору постоянного фона: g_f для ГП и Z_f для МП. При больших отклонениях фона от его неизвестного реального значения решение ОЗ теряет геологическую содержательность, поскольку вычисленные физические параметры каждого блока интерпретационной модели (ИМ) имеют в пространстве геологической среды нереально высокие осциллирующие значения. Обычно постоянный фон устраняется образованием конечных разностей поля между двумя точками профиля X_{j+1} и X_j , расположенными на расстоянии $\Delta X = X_{j+1} - X_j$ (градиенты поля) или в 8 точках (трансформанта Саксова–Ниггарда (ТСН) [5]). Однако обе они приводят к очень малым значениям нового поля — трансформанты при сохранении (и даже превышении в некоторых точках) уровня помех измеренного поля. Это существенно снижает точность решения ОЗ и глубинность надежных исследований. Тем не менее с помощью методических приемов эти трансформанты можно использовать для изучения приповерхностной части геологического разреза [2, 6]. Например, повторением решения ОЗ для ТСН при перемещении всех блоков ИМ с шагом 20–50 м вдоль профиля можно получить переменное распределение физических свойств внутри блоков и глубин до них. Однако эти методики требуют в десятки раз больших затрат компьютерного времени, чем при интерпретации измеренного поля, что и является их существенным недостатком.

Целью настоящего сообщения является поиск такого ряда трансформант измеренного поля, которые позволяют исследовать зависимость ряда решений ОЗ от величины введенного в исходное поле постоянного фона и в этом процессе найти его оптимальное значение.

Поставленная цель достигается тем, что в известном фильтрационном методе решения ОЗ [2–4] используют трансформанты в виде несимметричных разностей поля (НРП) в двух точках:

$$G_{\alpha_i}(X_j) = g(X_j + \Delta X) - \alpha_i g(X_j); \quad Z_{\alpha_i}(X_j) = Z(X_j + \Delta X) - \alpha_i Z(X_j), \quad (1)$$

где α_i — константа.

Преимуществом этого метода является то, что любая погрешность поля в одной точке входит в соседние НРП не только с разным знаком, но и в соотношении $1 : \alpha_i$, что обеспечивает линейную независимость погрешностей, входящих во все точки трансформанты поля. Причем таких графиков НРП можно построить любое количество для выбранного ряда значений α_i , которые, подобно сейсмограмме, образуют гравитограмму или магнитограмму трансформант поля, вычисленных по формулам:

$$\begin{aligned} G_{\alpha_i}(X_j) &= g(X_j + \Delta X) + g_f - \alpha_i(g(X_j) + g_f); \\ Z_{\alpha_i}(X_j) &= Z(X_j + \Delta X) + Z_f - \alpha_i(Z(X_j) + Z_f). \end{aligned} \quad (2)$$

Кроме того, исследованием решений ОЗ для НРП по формулам (1), (2) установлено, что при одном α_i и разных значениях постоянного фона $g_{f,i}$ мы имеем различные решения ОЗ по формуле (2) относительно физического параметра — плотности σ_i для ГП (и аналогично для МП относительно интенсивности намагничивания горных пород $J_{z,i}$). Однако все графики НРП, построенные для различных α_i , в системе координат $(g_{f,i}, \sigma_i, \alpha_i = \text{const})$ или $(Z_{f,i}, J_{z,i}, \alpha_i = \text{const})$ пересекаются в одной точке $(g_{f,k}, \sigma_k)$ или $(Z_{f,k}, J_{z,k})$, соответствующей значению оптимального постоянного фона $(g_{f,k}$ или $Z_{f,k})$, при котором мы получаем геологически содержательное и наиболее близкое к реальному значению решение ОЗ (σ_k или $J_{z,k}$), не зависящее от параметра трансформации α_i :

$$\begin{aligned} \sigma_k(\alpha_1, g_{f,k}) &= \sigma_k(\alpha_2, g_{f,k}) = \dots = \sigma_k(\alpha_i, g_{f,k}) = \dots = \sigma_k(\alpha_m, g_{f,k}); \\ J_{z,k}(\alpha_1, Z_{f,k}) &= J_{z,k}(\alpha_2, Z_{f,k}) = \dots = J_{z,k}(\alpha_i, Z_{f,k}) = \dots = J_{z,k}(\alpha_m, Z_{f,k}). \end{aligned} \quad (3)$$

Дополнительно установлено, что для магнитного поля постоянный фон вычисляется точно, а для гравитационного поля мы получаем равенства (3) только для ограниченного ряда значений $0 < \alpha_1 < \alpha_i < \alpha_m < 1$. Карта одной из трансформант поля, по которым выполнено решение ОЗ с целью вычисления по ним постоянного фона, приведена на рис. 1; карта остаточных аномалий (остатков поля после решения ОЗ), которые не превышают нескольких нанотесла, — на рис. 2, что свидетельствует о достаточной точности подбора разреза по магнитным свойствам ГП.

Теперь перейдем к построению фильтрационного метода решения линейной ОЗ с использованием двух трансформант поля (2) для двух близких с конечным смещением моделей при разных начальных условиях итерационного процесса [4], что значительно (в несколько раз) снижает затраты компьютерного времени на вычисления.

Создадим метод для вычисления итерационных коэффициентов $W_{1,1}, W_{1,2}, W_{1,3}$ и $W_{2,1}, W_{2,2}, W_{2,3}$ по трансформанте равенств (2) для вертикальной проекции магнитного поля Z . По формуле (1) вычислим две трансформанты для массива измеренного магнитного поля: $Z_{\alpha_1,j}$ и $Z_{\alpha_2,j}$. Матрицы решения прямых задач будут иметь вид $b_{i,j,k} = a_{i,j+1,k} - \alpha_k a_{i,j,k}$; $k = 1, 2$. Введем два вектора начальных условий $J_{1,0,i}$ и $J_{2,0,i}$ для интенсивности намагничивания (ИН) горных пород (ГП) в блоках ИМ и два вектора их текущих значений $J_{1,n,i}$ и $J_{2,n,i}$ на каждой итерации с номером n .

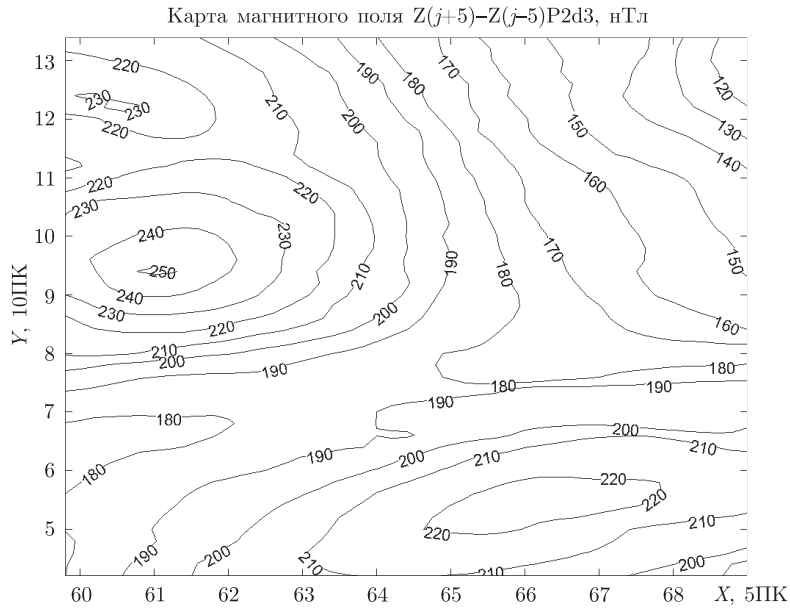


Рис. 1. Карта трансформанты измеренного магнитного поля (в нТл) с параметром $\alpha_{i+2} = 2/3$

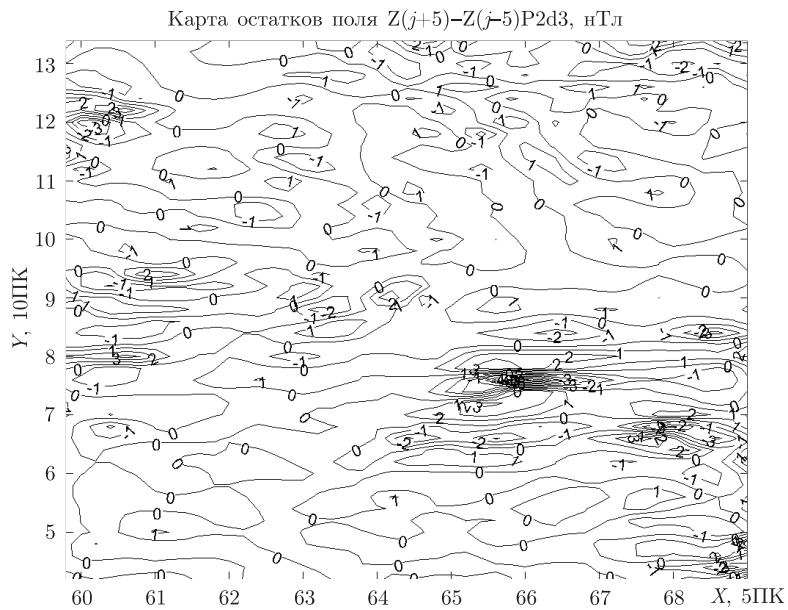


Рис. 2. Карта остатков поля (в нТл) трансформанты с параметром $\alpha_{i+2} = 2/3$

Запишем формулы гибридного аналога фильтров Винера-Калмана [3] для первой и второй трансформант по равенствам (2) в виде

$$J_{k,n+1,i} = J_{1,i,n}W_{k,1} + J_{2,i,n}W_{k,2} + W_{k,3}, \quad k = 1, 2; \quad (4)$$

Образует уравнения невязок поля по формулам (2)

$$r_{k,j,n} = (b_{ij,k}, J_{k,i,n}) - Z_{\alpha_k,j}; \quad r_{k,j,n+1} = (b_{ij,k}, J_{1,i,n}W_{k,1} + J_{2,i,n}W_{k,2} + W_{k,3}) - Z_{\alpha_k,j}. \quad (5)$$

Введем обозначения

$$R_{k,j,n,k_1} = (b_{ij,k}, J_{k_1,i,n}), \quad k_1 = 1, 2; \quad \lambda_{i,k} = \sum_j b_{ij,k}; \quad \lambda_{j,k} = \sum_i b_{ij,k}.$$

Применим к формулам (5) критерий оптимизации (КО) по минимуму суммы поправок (МСК) к ИН ГП, разрешив для удобства записи перестановку индексов:

$$\begin{aligned} B_{k,i,n} &= (b_{i,j,k}/\lambda_{i,k}/\lambda_{j,k}, r_{k,j,n}); \\ D_{k,i,n,k_1} &= (b_{i,j,k}/\lambda_{i,k}/\lambda_{j,k}, R_{k,j,n,k_1}); \\ G_{k,i} &= (b_{i,j,k}/\lambda_{i,k}/\lambda_{j,k}, g_{k,j}); \\ B_{k,i,n+1} &= (b_{i,j,k}/\lambda_{i,k}/\lambda_{j,k}, r_{k,j,n+1}); \\ F_{k,n+1,B} &= \sum_i (B_{k,i,n+1})^2 = \min_{(W_{k,l})}; \\ F_{k,n+1,B} &= \sum_i (b_{i,j,k}/\lambda_{i,k}/\lambda_{j,k}, (b_{ij,k}, J_{k,i,n+1}) - Z_{\alpha_k,j})^2; \\ F_{k,n+1,B} &= \sum_i (D_{k,i,n,1}W_{k,1} + D_{k,i,n,2}W_{k,2} + W_{k,3} - G_{k,i})^2 = \min. \end{aligned}$$

Дифференцируя критерий $F_{k,n+1,B}$ отдельно по всем $W_{k,l}$ и приравнивая все первые производные нулю, после преобразования формул и введения приведенных выше обозначений в окончательном виде получим систему уравнений для первой и второй трансформант по формулам (2):

$$\begin{aligned} \sum_i (D_{k,1,i,n}W_{k,1} + D_{k,2,i,n}W_{k,2} + W_{k,3} - G_{k,j})D_{k,1,i,n} &= 0; \\ \sum_i (D_{k,1,i,n}W_{k,1} + D_{k,2,i,n}W_{k,2} + W_{k,3} - G_{k,j})D_{k,2,i,n} &= 0; \\ \sum_i (D_{k,1,i,n}W_{k,1} + D_{k,2,i,n}W_{k,2} + W_{k,3} - G_{k,j}) &= 0. \end{aligned} \tag{6}$$

Введем новые обозначения:

$$\begin{aligned} B_{11,k} &= (D_{k,1,i,n}, D_{k,1,i,n}); & B_{12,k} &= (D_{k,1,i,n}, D_{k,2,i,n}); \\ B_{13,k} &= (D_{k,1,i,n}, 1); & B_{23,k} &= (D_{k,2,i,n}, 1), & D_{k,3,i,n} &= 1; \\ B_{22,k} &= (D_{k,2,i,n}, D_{k,2,i,n}); & B_{33,k} &= (D_{k,3,i,n}, D_{k,3,i,n})i; \\ B_{t,4,k} &= (G_{k,i}, D_{k,t,i,n}), & t &= 1, 3. \end{aligned}$$

Подставляя эти обозначения в систему уравнений (6), для первой и второй трансформант по формулам (2) получим две системы, из трех уравнений каждая, для вычисления итерационных коэффициентов $W_{k,1}$, $W_{k,2}$, $W_{k,3}$:

$$B_{t,1,k}W_{k,1} + B_{t,2,k}W_{k,2} + B_{t,3,k}W_{k,3} = B_{t,4,k}, \quad t = 1, 3.$$

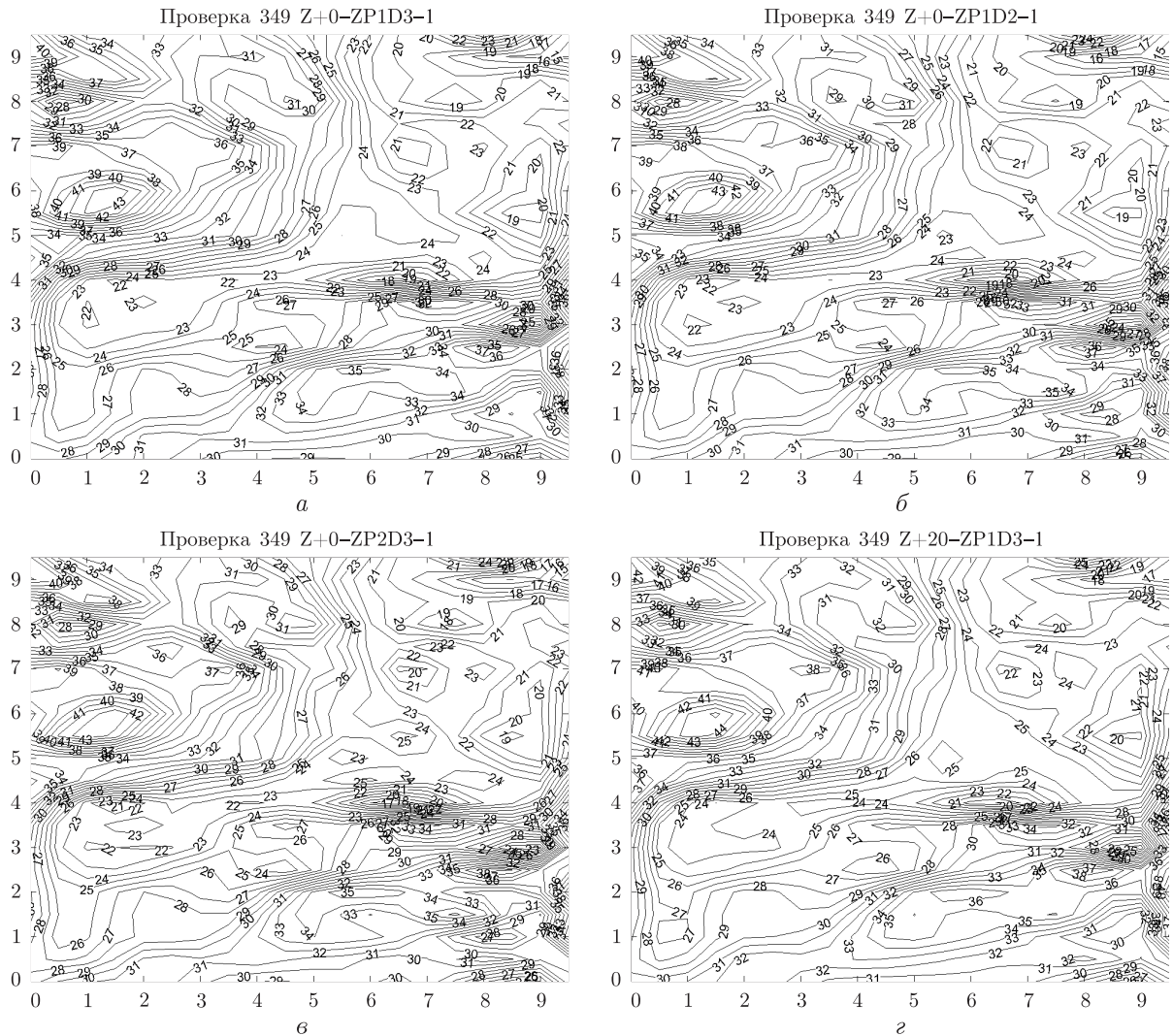


Рис. 3. Результаты решения обратной задачи магнитометрии для 2-го наклонного слоя интерпретационной модели (глубина: до кровли 0,9–0,5 км, до подошвы 1,4–0,8 км) при различных параметрах α_i трансформант измеренного поля Z и различном постоянном фоне Z_f :
 а... в – карты интенсивности намагничивания горных пород J_z (в о. е.) при $Z_f = 0$ и $\alpha_i = 1/3$, $\alpha_i = 1/2$, $\alpha_i = 2/3$; г – карта J_z при $Z_f = +20$ нТл и $\alpha_i = 1/3$

На рис. 3, а, в приведены решения ОЗ с использованием предложенного фильтрационного метода для трансформант по формулам (2) измеренного магнитного поля Z с параметрами трансформации: $\alpha_i = 1/3$; $\alpha_{i+1} = 1/2$ и $\alpha_{i+2} = 2/3$ при нулевом постоянном фоне, вычисленном, согласно приведенному выше методу. Как видим, все три решения ОЗ имеют практически одинаковое распределение значений интенсивности намагничивания ГП на всей площади карты магнитного поля при разных параметрах трансформации, лишь в нескольких точках имеют различия не более 1 о. е.

На рис. 3, г приведено решения ОЗ для трансформанты по формулам (2) с параметром трансформации $\alpha_i = 1/3$ при добавленном в измеренное поле постоянном фоне $Z_f = +20$ нТл. Полученное решение ОЗ больше приведенного на рис. 3, а–в почти на 2 о. е. за счет влияния добавленного постоянного фона.

Из этого следует однозначный вывод, что поле во всех точках карты необходимо начинать уменьшать на одну и ту же величину.

Таким образом, предложенный метод поиска постоянного фона гравитационных и магнитных аномалий существенно повышает точность решения ОЗ.

Использование фильтрационного метода для двух сближенных интерпретационных моделей при решении некорректных ОЗ повышает геологическую содержательность результатов интерпретации аномалий и существенно уменьшает затраты машинного времени на вычисления.

Перспектива дальнейших исследований. Предполагается разработать аналогичный метод для вычисления глубин до блоков, сближенных интерпретационных моделей.

1. *Страхов В. Н., Страхов А. В.* Аппроксимационный подход к решению задач гравиметрии и магнитометрии. 1. Основная вычислительная проблема – регуляризация систем линейных алгебраических уравнений // Рос. журн. наук о Земле. – 1999. – 1, № 4. – С. 271–299.
2. *Миненко П. А.* Обратная линейная задача гравиметрии и магнитометрии с аппроксимацией итерационных поправок фильтрующими функциями моментов невязок поля // Наук. вісн. Нац. гірн. ун-ту. – 2009. – № 8. – С. 50–53.
3. *Миненко П. А.* Фильтры Винера и Калмана в обратной линейной задаче гравиметрии: Зб. наук. праць. Всеукр. асоц. геоінформатики “Теоретичні та прикладні аспекти геоінформатики”. – Київ: Центр менеджменту та маркетингу в галузі наук про Землю ІГН НАН України, 2007. – С. 326–331.
4. *Миненко П. А.* Обратная линейная задача гравиметрии на основе композиции нескольких векторов начальных условий // Доп. НАН України. – 2006. – № 9. – С. 126–130.
5. *Миненко Р. В., Миненко П. А., Мечников Ю. П.* Исследование глубинного строения южной части Криворожского синклинали методами гравиметрии // Наук. вісн. Нац. гірн. ун-ту. – 2009. – № 2. – С. 60–64.
6. *Миненко П. А.* Проблемы обратной трехкомпонентной магнитометрии при исследованиях на украинском кристаллическом щите // Там само. – 2006. – № 12. – С. 23–27.

Государственное высшее учебное заведение
“Криворожский национальный университет”

Поступило в редакцию 22.08.2012

П. О. Міненко, Р. В. Міненко

Фільтраційні методи стійкого розв’язання обернених задач для кінцевих різниць поля

Основний недолік відомих методів полягає в тому, що вони сильно чутливі до неправильного вибору постійного фону. При великих відхиленнях фону від реального розв’язання оберненої задачі (ОЗ) втрачає геологічну змістовність, а фізичні параметри кожного блока інтерпретаційної моделі мають у просторі нереально високі осцилюючі значення. Зазвичай постійний фон усувається утворенням кінцевих різниць поля між двома точками профілю або за допомогою трансформацій Саксова–Ніггарда, побудованих по 8 точках поля. Однак вони приводять до непомірно великих витрат комп’ютерного часу й до дуже малих значень нового поля, що істотно знижує точність розв’язку ОЗ і глибинність надійних досліджень. Запропоновані трансформанти у вигляді несиметричних різниць поля, які мають великий діапазон нового поля й забезпечують більш високу точність розв’язку ОЗ. Для нових трансформант розроблено новий більш ефективний метод розв’язання ОЗ на основі використання гібридних аналогів фільтрів Винера й Калмана.

P. A. Minenko, R. V. Minenko

Filtrational methods of steady solution of inverse problems for finite differences of the field

The basic shortcoming of the known methods consists in that they are strongly sensitive to a wrong choice of a constant background. At big deviations of the background from the real one, the solution of inverse problems loses geological pithiness, and the physical parameters of each block of the interpretative model have unreally high oscillating values in space. Usually, the constant background is eliminated by formation of final differences of a field between two points of a profile or by means of transformations of Saksov–Niggard constructed at 8 points of a field. However, they lead to unreasonably big expenses of computer time and to very small values of a new field that essentially reduces the accuracy of a solution of inverse problems and the reliability of researches. Transformations of the field are offered in the form of asymmetric differences. They have the big range of a new field and give a higher accuracy of the solution of inverse problems. The new more effective method of solution of inverse problems is offered for new transformations. The new method is developed on the basis of the use of hybrid analogs of the filtration by Wiener and Kalman.

Н. Л. Миронцов

Один возможный способ повышения точности решения обратной задачи электрометрии скважин

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)

Рассмотрен классический подход решения обратной задачи электрометрии скважин, основанный на минимизации функционала, нормированного на величину погрешности измерения. Показано, что минимизацию необходимо осуществлять, нормируя функционал на величину погрешности не измерения, а на величину погрешности инверсии, соответствующей этому измерению. Описан алгоритм такого решения. Доказана целесообразность использования заранее рассчитанной таблицы, связывающей геоэлектрические параметры модели с данными измерения.

Развитие каротажа объясняется в том числе тем, что намного более точный метод документации разреза — отбор керна является намного более сложным, затратным и долгим. Во всем множестве методов геофизического исследования скважин (ГИС) электрометрия занимает особое место, так как позволяет ответить на два основных вопроса, интересующих заказчика геофизических услуг: где находятся углеводороды и какое их относительное содержание? Условно высокое сопротивление пористой породы может служить признаком содержания нефти или газа в ее порах. Низкое сопротивление соответственно может показывать содержание воды.

По данным каротажа, восстановление геоэлектрических параметров разреза геофизиками принято называть решением обратной задачи. Возможность точного решения такой обратной задачи должно быть основополагающим при разработке и эксплуатации любых аппаратурно-методических комплексов электрического и индукционного каротажа (соответственно ЭК и ИК). Это следует из основного требования, которое выставляет заказчик геофизических услуг.

Действительно, ответ на основные вопросы, где находится полезный флюид, сколько его и с какой суточной скоростью его можно добывать, скрыт не в измеряемых кажущихся величинах (кажущаяся проводимость (КП) или кажущееся сопротивление (КС)), а в точной геоэлектрической модели разреза, описываемой пространственным распределением удельного электрического сопротивления (УЭС) или удельной электрической проводимости (УЭП). Из этого напрямую следует, что создание аппаратуры с превосходными характеристиками измерения КС или КП, для которой не может быть точно решена обратная задача, менее предпочтительно, чем создание аппаратуры с худшими характеристиками измерения, но для которой возможно более точное решение обратной задачи (т. е. более точно определены искомые параметры модели разреза). Смысл любой интерпретации состоит в подборе параметров разреза таким образом, чтобы показания зондов в ней были наиболее близки к реально полученным.

Каротаж с точки зрения количественной интерпретации является процессом косвенного измерения, так как искомые величины рассчитываются по измеренным. Только каротаж

некоторыми типами аппаратуры и в некоторых условиях можно считать прямым измерением: БК (боковой каротаж) трехэлектродным зондом БК-3 [1, 2] — прямое измерение УЭС непроницаемого пласта без влияния скважины; ИК зондом 6Ф1 (или 6FF40) — прямое измерение УЭП пласта [3]. Для получения значений всех требуемых геоэлектрических параметров разреза необходимо использовать комплекс нескольких зондов.

Погрешность определения искомым геоэлектрических параметров разреза определяется особенностями метода инверсии (решения обратной задачи) и погрешностью данных каротажа (погрешность начальных данных для обратной задачи).

Однако в некоторых случаях [4, 5] при минимизации функционала

$$F(\rho_1^T, \dots, \rho_n^T) = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\rho_i^T - \rho_i^P}{\delta_i \rho_i^T + \chi_i} \right)^2} \quad (1)$$

(здесь δ_i — относительная погрешность i -го зонда; χ_i — абсолютная погрешность i -го зонда) не учитывается величина погрешности определения искомого параметра. Функционал (1) обобщает другие применяемые на практике при минимизации функционалы [6–9].

Рассмотрим один возможный эмпирический метод решения обратной задачи, а именно вместо (1) будем минимизировать

$$F(\rho_1^T, \dots, \rho_n^T) = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\rho_i^T - \rho_i^P}{\lambda_i \rho_i^T} \right)^2}, \quad (2)$$

где λ_i , $i = \overline{1, n}$ — величины погрешности инверсии при заданных величинах погрешности измерения δ_i^P , $i = \overline{1, n}$ и χ_i^P , $i = \overline{1, n}$.

Вопрос выбора λ_i требует формализации выбора нормы в пространстве G . Естественно, что такой выбор объективно не может быть сделан однозначно без учета специфики решаемой задачи оперативной интерпретации (в некоторых случаях для последующей комплексной интерпретации точность определения некоторых параметров носит более высокий приоритет, чем точность определения других). Однако эмпирическим путем для задач определения параметров модели с равновеликой относительной погрешностью был выбран следующий способ задания величин λ_i : λ_i — объем минимального m -мерного параллелепипеда в m -мерном пространстве (m — количество параметров модели), в который может полностью поместиться область $\vec{g} + \delta\vec{g}$, соответствующая всем возможным значениям $\delta_i \rho_i^T + \chi_i$.

Формально алгоритм может быть реализован следующим образом. На первом этапе мы рассчитываем таблицу (аналогичную таблице [10]) значений данных каротажа для различных значений параметров модели (в билогарифмическом или любом другом масштабе, обеспечивающем наивысшую точность). На следующем этапе, мы не будем искать минимальное значение (1). Напротив, выберем из этой таблицы отдельно для каждого зонда те значения \vec{p} параметров модели, которые соответствуют показаниям этого зонда $\delta_i \rho_i^P - \chi_i \leq \rho_i^T \leq \delta_i \rho_i^P + \chi_i$. После чего найдем пересечение областей допустимых параметров, полученных для каждого зонда. Заметим, что использование заранее рассчитанной таблицы зависимости данных каротажа от трех параметров, каждый из которых имеет 1000 возможных значений, потребует 10^9 решений прямой задачи и хранения результатов такого решения в $8 \cdot 10^{10}$ Бт информации (для семизондовой аппаратуры, учитывая что каждое значение хранится в переменной типа double (8 Бт)). При построении четырехслойной модели (пять параметров), мы получим $2,4 \cdot 10^{16}$ Бт информации (при 10^{15} решениях

прямой задачи). Конечно, для 1000 значений одного параметра — это более чем достаточно, но и масштаб расчета становится понятен: при времени решения прямой задачи 3 сек общее время построения такой таблицы займет 97 лет (это только для трехслойной модели).

Кроме того, заметим, что предлагаемый билогарифмический масштаб [10] не является наиболее рациональным с точки зрения решаемой задачи. Действительно, при построении такой таблицы важным для нас является постоянная величина относительной погрешности.

Другими словами, искомый параметр должен изменяться таким образом, чтобы разница между соседними значениями соответствовала постоянной величине относительной погрешности. Такую последовательность легко построить с помощью геометрической прогрессии: $x_n = x_1(1 + \Delta)^n$ (где Δ — величина относительной погрешности; x_1 — наименьшее значение диапазона).

Для построения диапазона с наименьшим значением 0,01 Ом · м и $\Delta = 0,01$ (1%) нам понадобится 695 значений (диапазон 0,01 — 10 Ом · м); 925 значений (диапазон 0,01 — 100 Ом · м); 1157 значений (диапазон 0,01 — 1000 Ом · м). Другими словами, даже 1000 значений параметра при точности 1% в диапазоне 0,01–1000 Ом · м (рабочий диапазон малых зондов бокового каротажного зондирования (БКЗ) недостаточно).

Заметим, что предлагаемый алгоритм вообще может не содержать такой таблицы или содержать ее для 5–10 значений изменения каждого параметра модели. Используемые быстрые методы решения прямой задачи [11, 12] можно в режиме реального времени достраивать такую таблицу в нужных местах (метод уточнения значений изменения параметров модели по методу наискорейшего спуска — решение обратной задачи в режиме реального времени).

Если области допустимых значений искомых параметров не имеют пересечения, то возможны два варианта:

1. Один или несколько зондов имеет фактическую погрешность измерения больше установленной в калибровке или заявленной в паспорте (а возможно, просто вышли из строя). В этом случае необходимо провести переинтерпретацию, последовательно исключая один или несколько зондов из комплекса с последующей обязательной лабораторной проверкой работоспособности комплекса.

2. Выбранная модель инверсии неадекватно описывает данный пласт (или не полностью учтено влияние вмещающих при использовании 1D модели пласта). В этом случае необходимо изменить тип модели и также произвести переинтерпретацию.

Заметим, что при тестировании алгоритма такого решения обратной задачи возникали обе такие ситуации. В первом случае выявившаяся при интерпретации неисправность зонда была подтверждена его последующей проверкой. А на ряде интервалов, где алгоритм проверки качества БКЗ (по сопоставлению показаний на плотных пластах) показывал низкое качество, приведенный алгоритм с учетом допустимой погрешности показывал удовлетворительное качество записи, что также подтверждалось в последствии повторным каротажем другим комплектом аппаратуры. Что касается второго варианта, то он в основном возникал на сравнительно новых интервалах, где пласты-коллекторы следует описывать четырехслойной моделью.

На основании представленных результатов можно сделать вывод, что решение обратной задачи, основанное на минимизации (1), может дать неверный и необоснованный результат. В то же время минимизация (2) ведет к уменьшению погрешности решения такой задачи.

1. *Ильинский В. М.* Боковой каротаж. – Москва: Недра, 1971. – 144 с.
2. *Guyod H.* Factors affecting the responses of Laterlog-type logging system (LL3 and LL7) // *J. Petrol. Technol.* – 1964. – **16**, No 2. – P. 211–219.
3. *Anderson B. I. Barber T. D.* Induction logging. – Houston: Schlumberger, 1997. – 45 p.
4. *Phasor Induction tool.* – Houston: Schlumberger, 1989. – Doc. SMP-9060.
5. *Кнеллер Л. Е., Потапов А. П.* Определение удельного электрического сопротивления пластов при радиальной и вертикальной неоднородности разреза скважин // *Геология и геофизика.* – 2010. – № 1. – С. 52–64.
6. *Кнеллер Л. Е., Потапов А. П.* Решение прямой и обратной задач электрокаротажа в радиально-неоднородных средах // Там же. – 1989. – № 1. – С. 83–96.
7. *Кнеллер Л. Е., Потапов А. П.* Решение прямой и обратной задач индукционного каротажа с учетом вертикальной и радиальной неоднородности геоэлектрического разреза // *Изв. вузов. Сер. Геология и разведка.* – 1990. – № 9. – С. 95–102.
8. *Потапов А. П., Кнеллер Л. Е.* Решение прямой и обратной задач индукционного каротажа для сред с произвольным и дискретным распределением проводимости по глубине // Там же. – 1990. – № 9. – С. 122–130.
9. *Глинский В. Н., Эпов М. И.* Двумерная реконструкция геоэлектрического изображения по данным высокочастотного электромагнитного каротажа // *НТВ Каротажник.* – 2006. – № 6(147). – С. 59–68.
10. *Красножон М., Косаченко В., Ручко В.* Технологія “Геопошук” для вивчення нафтогазових родовищ // *Геолог України.* – 2009. – № 1./2. – С. 32–40.
11. *Миронцов М. Л.* Метод розв’язання прямої та зворотної задачі електричного каротажу // *Доп. НАН України.* – 2007. – № 2. – С. 128–132.
12. *Миронцов М. Л.* Метод розв’язання прямої та оберненої задачі індукційного каротажу // *Геофиз. журн.* – 2007. – **29**, № 5. – С. 212–214.

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

Поступило в редакцию 21.08.2012

М. Л. Миронцов

Один можливий спосіб підвищення точності розв’язання оберненої задачі електрометрії свердловин

Розглянуто класичний підхід розв’язання оберненої задачі електрометрії свердловин, обґрунтований на мінімізації функціонала, нормованого на величину похибки вимірювання. Показано, що мінімізацію необхідно здійснювати, нормуючи функціонал на величину похибки не вимірювання, а на величину похибки інверсії, що відповідає цьому вимірюванню. Описано алгоритм такого розв’язання. Доведено недоцільність використання заздалегідь розрахованої таблиці, що пов’язує геоелектричні параметри моделі з даними вимірювання.

M. L. Myrontsov

One possible method of accuracy increase for the solution of an inverse problem in borehole electrical measurements

The classical approach to the solution of an inverse problem in borehole electrical measurements, which is based on minimizing the functional normalized by the measurement error, is considered. It is shown that the minimization should be performed by normalizing the functional by the value of measurement error rather than the value of error of the inversion corresponding to this measurement. The algorithm of this solution is described. The inexpediency of the use of a previously calculated table connecting model’s geoelectrical parameters with measured data is demonstrated.

Теоретические основы вероятностно-статистического разделения величины показателей химического состава водных объектов на природную и антропогенную составляющие

На основе аксиоматики теории вероятностей, формулы свертки, симметричной экспоненциальной модели статистических распределений показателей химического состава водных объектов положено теоретическое обоснование и разработан алгоритм разделения величин концентраций растворимых веществ на природную и антропогенную составляющие путем идентификации законов из статистических распределений. Достоверность вычисления концентраций антропогенной составляющей колеблется от 0,88 до 0,97.

Состояние проблемы. Важнейшим направлением современной гидрохимии является исследование физических, химических и гидробиологических процессов, определяющих трансформацию растворенных химических веществ и элементов. Количественные характеристики показателей химического состава природных водных объектов представляют собой интегральные величины, сформированные в результате комплексного действия природных и антропогенных факторов. Оценки антропогенной составляющей необходимы для прогноза загрязнения вод и разработки мер по управлению качеством воды. Применяемые в настоящее время подходы основаны на расчетах стока химических элементов с водосборных бассейнов. Погрешности расчета ионного стока составляют 30–50%, а погрешности оценок стока биогенных элементов и органических веществ могут достигать 100%.

Нами предложено теоретическое обоснование и разработан алгоритм достоверного вероятностно-статистического разделения количественных показателей содержания отдельных ингредиентов на природную и антропогенную составляющую.

Материал и методика. В основу исследования положены материалы ежедневных гидрохимических наблюдений за содержанием аммония (NH_4^+ , мгN/дм^3) в замыкающем створе р. Десны в течение последних 10 лет. Для статистического анализа использованы аномалии ежедневных величин, вычисленные путем вычитания из фактических концентраций среднемноголетних значений (нормы) соответствующих суток.

В качестве методологической основы для разделения концентраций химических компонентов воды принята аксиоматика теории вероятностей. Исходя из ее эмпирических предпосылок [1], формирование природного содержания веществ хотя и протекает под влиянием постоянного комплекса условий, но величины концентраций оказываются различными. Фактические концентрации отдельных показателей химического состава воды (Y) представлены суммой двух независимых составляющих, первая из которых обусловлена влиянием природного фактора (X_1), а вторая — является следствием деятельности человека (X_2):

$$Y = X_1 + X_2. \quad (1)$$

Величины отмеченных выше составляющих пропорциональны их вероятностям, что позволило вычислить значения X_1, X_2 на основе законов их статистических распределений. Сами законы идентифицированы по параметрам статистических распределений показателей посредством модели, описывающих обширный класс симметричных экспоненциальных распределений [2]:

$$p(x) = \frac{\alpha}{2\lambda\sigma\Gamma(1/\alpha)} \exp\left(-\left|\frac{x-m}{\lambda\sigma}\right|^\alpha\right), \quad (2)$$

где $\lambda = \sqrt{\frac{\Gamma(1/\alpha)}{\Gamma(3/\alpha)}}$; $\Gamma(z)$ — гамма-функция; $\sigma = \sigma(x)$ — стандартное отклонение; $m = m(x)$ — центр распределения; $\alpha = \alpha(x)$ — некоторая характеристика распределения, однозначно определяющая параметр формы экспоненциальных распределений — эксцесс (ε):

$$\varepsilon = \frac{\Gamma(1/\alpha)\Gamma(5/\alpha)}{(\Gamma(3/\alpha))^2}. \quad (3)$$

Если $\alpha < 1$, то модель (1) описывает распределения, близкие по своим свойствам распределению Коши; $\alpha = 1$ — модель представляет распределение Лапласа, имеющее более островершинный вид, чем у нормального распределения; $\alpha = 2$ — модель соответствует нормальному распределению; $\alpha > 2$ — модель идентифицирует распределения, близкие по своим свойствам к трапецидальным распределениям; $\alpha \rightarrow \infty$ — модель отражает равномерное распределение.

Параметры ($m_Y, \sigma_Y, \varepsilon_Y$) законов статистических распределений фактических концентраций $p_Y(y)$ получены на основе их временных рядов наблюдений (Y).

Параметры (m_{X_1}, σ_{X_1}) законов $p_{X_1}(x)$ статистических распределений содержания веществ, обусловленного природными процессами (X_1), как известно, близки распределению Гаусса, и получены из ранжированных временных рядов фактических концентраций, но только из той их части, которой свойственно нормальное распределение, показателем чего служили выборочные близкие к нулю значения эксцесса и эксцентриситета.

Параметры (m_{X_2}, σ_{X_2}) законов статистических распределений содержания веществ, обусловленного деятельностью человека $p_{X_2}(y-x)$, определены на основе свертки [3]:

$$p_Y(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} p_{X_2}(y-x)p_{X_1}(x) dx. \quad (4)$$

В частности, свертка распределений Гаусса дает распределение Гаусса. Следует подчеркнуть, что первые два момента симметричного экспоненциального распределения по формуле (2) и распределения Гаусса идентичны. В этой связи, первые два момента (m_{X_2}, σ_{X_2}) статистических распределений концентраций антропогенного происхождения вычислены по известным соотношениям свертки нормальных распределений:

$$m_{X_2} = m_Y - m_{X_1}, \quad (5)$$

$$\sigma_{X_2} = (\sigma_Y^2 - \sigma_{X_1}^2)^{0,5}, \quad (6)$$

где m_{X_2} — центр статистического распределения концентраций, обусловленных деятельностью человека; m_Y — центр статистического распределения фактических концентраций;

m_{X1} — центр статистического распределения концентраций природного происхождения; σ_{X2} — стандартное отклонение статистического распределения концентраций антропогенного происхождения; σ_Y — стандартное отклонение статистического распределения фактических концентраций; σ_{X1} — стандартное отклонение статистического распределения концентраций природного происхождения. В качестве верхней границы множества фактических концентраций гидрохимического показателя принимался их супремум (supremum).

На основе вычисленных значений параметров m_{X1} и σ_{X1} , посредством модели (2) при $\alpha_{X1} = 2$, идентифицировался закон статистических распределений концентраций природного происхождения. После этого с помощью функции распределения рассчитывались их вероятности. Аналогично, на основе вычисленных значений параметров m_{X2} и σ_{X2} , посредством модели (2) при $\alpha_{X2} = 2$, идентифицировался закон статистических распределений концентраций антропогенного происхождения, и рассчитывались их вероятности. Идентификация законов статистических распределений со значениями параметра формы распределения α_{X2} , равными параметру формы статистического распределения α_Y фактических концентраций, показала, что достоверность определения антропогенной составляющей колебалась в пределах 2%.

Верификация алгоритма разделения фактических аномалий концентраций на природную и антропогенную составляющую осуществлялась посредством численных экспериментов. Наблюденные значения концентраций аммония выборочно были увеличены экспертом; модифицированные временные ряды концентраций NH_4^+ рассматривались в качестве аналога временных рядов содержания аммония, сформированного совокупным влиянием природных и антропогенных факторов. После завершения процедур разделения аномалий концентраций на природную и антропогенную составляющую были вычислены коэффициенты корреляции между выявленными концентрациями антропогенного происхождения и внесенными добавками.

Обсуждение результатов исследования. Главная проблема, возникающая при разделении концентраций показателей химического состава воды на природную и антропогенную составляющую, заключается в оценке параметров их статистических распределений, что осложняется нерегулярными циклическими трендами исходных временных рядов. Корректное исключение годового хода и многолетних природных циклическостей невозможно без наличия ежедневных долгосрочных наблюдений.

В случае отсутствия тренда во временном ряде аномалий концентраций NH_4^+ (рис. 1, а), линия выборочных значений эксцесса ранжированного ряда аномалий (своей преобладающей частью) прижата к оси абсцисс (см. б на рис. 1). Частоты аномалий концентраций сосредоточены в первой трети диапазона колебаний (см. в), а законы статистических распределений концентраций NH_4^+ природного и антропогенного происхождения имеют близкие центры и вариабельности (см. г). Достоверность выделения концентраций антропогенного происхождения с исключением годового хода — 0,954, без исключения годового хода — 0,953. Для пяти подобных временных рядов достоверность выделения концентраций антропогенного происхождения с исключением годового хода в среднем составила — 0,962, без исключения годового хода — 0,968.

Когда временной ряд аномалий концентраций NH_4^+ содержит в себе циклический нерегулярный тренд, то линия выборочных значений эксцесса ранжированного ряда аномалий удалена от оси абсцисс. Частоты аномалий концентраций рассредоточены на значительной части диапазона колебаний с двумя модами. После удаления тренда аномалий законы статистических распределений концентраций природного и антропогенного происхождения

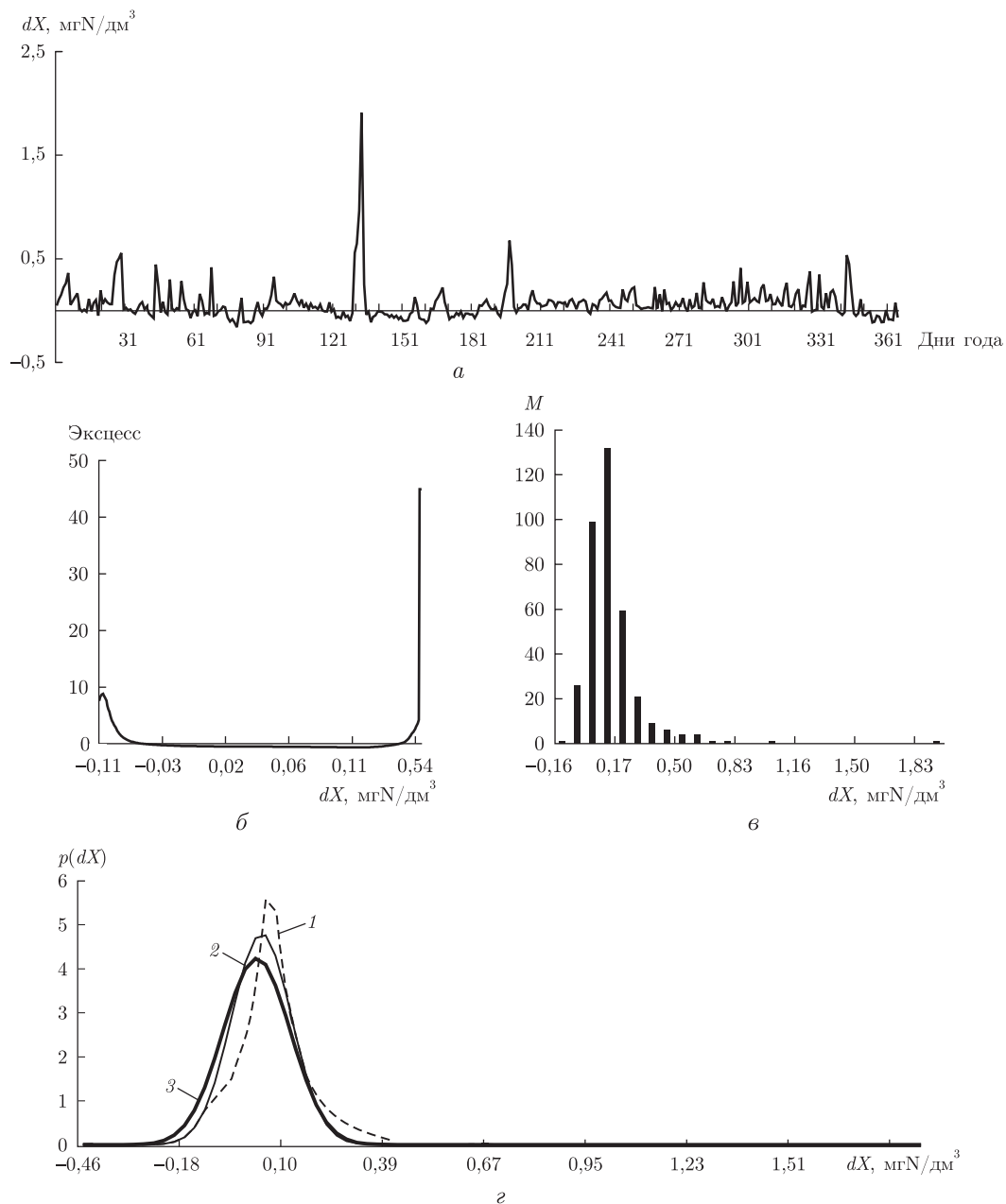


Рис. 1. Отклонения ежедневных концентраций аммония от нормы (аномалии концентраций dX , mgN/dm^3 , вариант 1) за годовой экзаменационный период (а); эксцесс ранжированного анализируемого временного ряда аномалий концентраций (б); гистограмма частот (M) аномалий концентраций (в); законы статистических распределений аномалий концентраций: 1 — фактическое распределение, 2 — природная составляющая, 3 — антропогенная составляющая (г)

имеют смещенные центры, но близкие вариабельности. Достоверность выделения концентраций антропогенного происхождения с исключением годового хода — 0,879, без исключения годового хода — 0,782.

Наличие во временном ряде аномалий концентраций NH_4^+ циклического нерегулярного тренда (рис. 2, а), может приводить к тому, что линия выборочных значений эксцесса

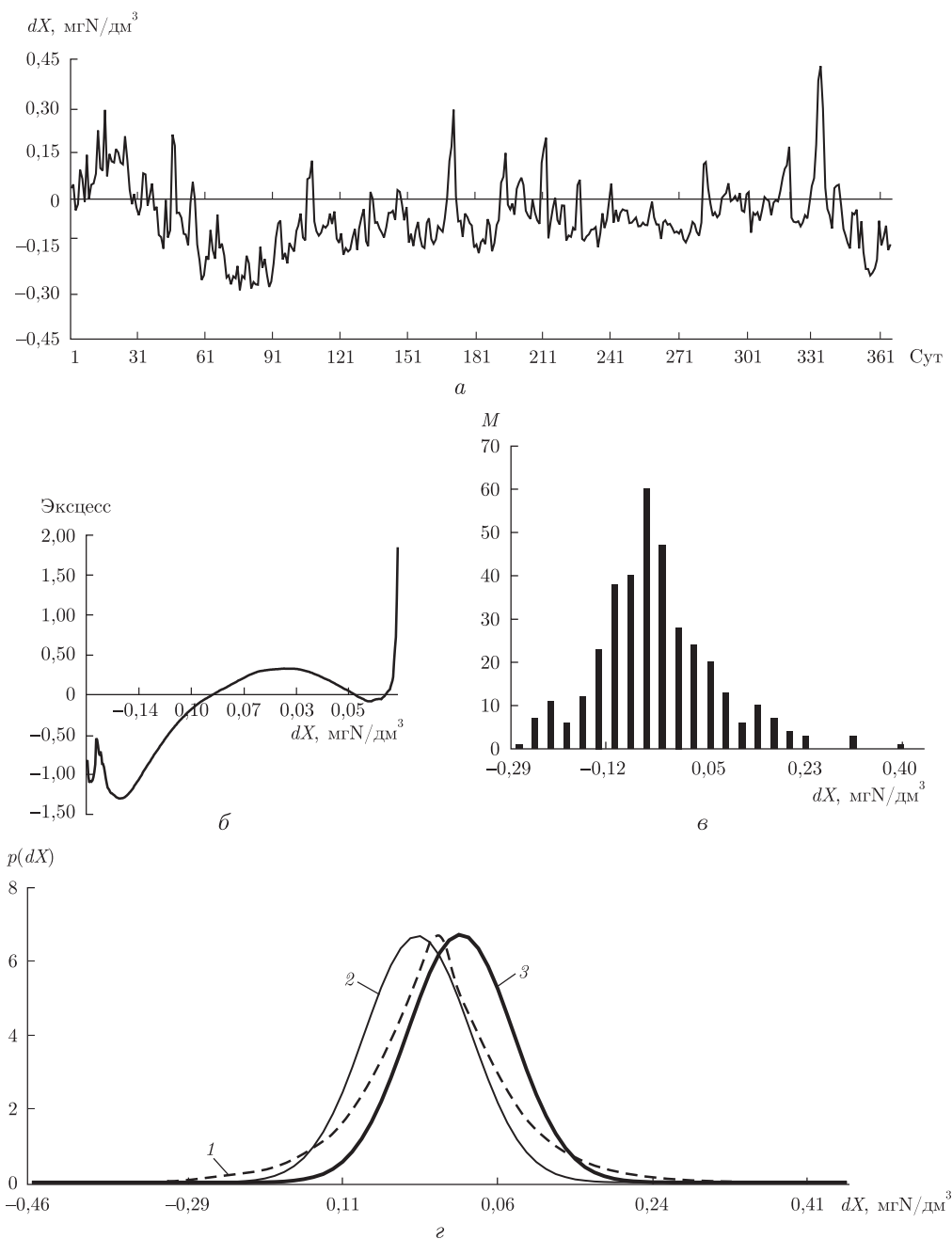


Рис. 2. Отклонения ежедневных концентраций аммония от нормы (аномалии концентраций $dX, \text{mgN}/\text{dm}^3$, вариант 3) за годовой экзаменационный период (а); эксцесс ранжированного анализируемого временного ряда аномалий концентраций (б); гистограмма частот (M) аномалий концентраций (в); законы статистических распределений аномалий концентраций: 1 — фактическое распределение, 2 — природная составляющая, 3 — антропогенная составляющая (г)

ранжированного ряда аномалий пересекает ось абсцисс (см. б на рис. 2). Частоты аномалий концентраций рассредоточены на преобладающей части диапазона колебаний (см. в); законы статистических распределений концентраций природного и антропогенного происхождения, после удаления тренда аномалий, имеют существенно смещенные центры и раз-

личные вариабельности (см. *z*). Достоверность выделения концентраций антропогенного происхождения с исключением годового хода — 0,848, без исключения годового хода — 0,776.

Подобный временной ряд отклонений концентраций аммония от нормы с циклическим трендом также сопровождается линией эксцесса, пересекающей ось абсцисс; слабой двух-модальностью частот аномалий концентраций; смещенными центрами статистических распределений концентраций природного и антропогенного происхождения, но близкой вариабельностью. Достоверность выделения концентраций антропогенного происхождения с исключением годового хода — 0,858, без исключения годового хода — 0,822.

Итак, теоретическая основа разделения наблюдаемых концентраций гидрохимических показателей на природную и антропогенную составляющую включает *вероятностно-статистический и гидрохимический аспекты*, заключающиеся в экспериментальных предположениях вероятностной аксиоматики и симметричных экспоненциальных законах статистических распределений гидрохимических компонент. Расчет параметров статистических распределений природной и антропогенной составляющей содержания показателей химического состава воды осуществляется посредством соотношений их параметров в свертке распределений, аппроксимируемых нормальными законами. Предложенный подход позволяет минимизировать процесс получения достоверной информации о влиянии природного и антропогенного факторов, определяющих трансформацию веществ в водной среде.

1. *Гизман И. И., Скороход А. В.* Теория случайных процессов. Том 1. – Москва: Наука, 1971. – 664 с.
2. *Новицкий П. В., Зограф И. А.* Оценка погрешностей результатов измерений. – Ленинград: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.
3. *Яноши Л.* Теория и практика обработки результатов измерений. – Москва: Мир, 1968. – 462 с.

*Украинский научно-исследовательский
гидрометеорологический институт
НАН Украины и МЧС Украины, Киев*

Поступило в редакцию 12.10.2012

Член-корреспондент НАН України **В. І. Осадчий, Л. А. Ковальчук**

Теоретичні основи ймовірнісно-статистичного розділення величини показників хімічного складу водних об'єктів на природну і антропогенну складові

На основі аксіоматики теорії ймовірностей, формули згортки, симетричної експоненціальної моделі статистичних розподілів показників хімічного складу водних об'єктів зроблено теоретичне обґрунтування та розроблено алгоритм розділення величин концентрацій розчинених речовин на природну і антропогенну складові шляхом ідентифікації законів їх статистичних розподілів. Достовірність обрахування концентрацій антропогенної складової коливається від 0,88 до 0,97.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. I. Osadchiy, L. A. Kovalchuk**

Theoretical bases for the probabilistic-statistical separation of the concentrations of dissolved substances in surface water bodies into natural and anthropogenic components

The theoretical explanation of the separation of the concentrations of dissolved substances in water into natural and anthropogenic components is given, by basing on the axiomatics of probability theory, the convolution formula, and the symmetric exponential model of statistical distributions of these components. The calculation algorithm of the separation of dissolved substances is developed by the identification of laws of their statistical distributions. Reliability of calculated anthropogenic component varies from 0.88 to 0.97.



УДК 648.632+547:722

М. М. Братичак, Г. М. Страп, О. Т. Астахова

Новолачний фенолоформальдегідний олігомер, модифікований гліцидилметакрилатом

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

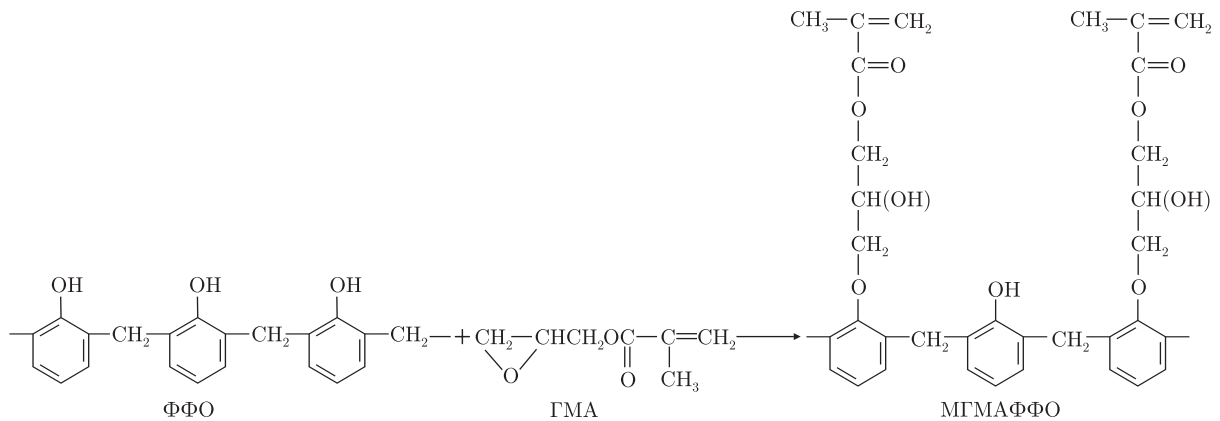
Вивчено можливість отримання на основі новолачної фенолоформальдегідної смоли та гліцидилметакрилату олігомеру, який у бічних відгалуженнях містить реакційноздатні метакрилатні фрагменти. Встановлено вплив кількості гідроксиду калію, співвідношення вихідних сполук, температури та тривалості синтезу на швидкість проходження реакції між фенолоформальдегідною смолою та гліцидилметакрилатом. Розраховано ефективні швидкості реакції та енергію активації. Структуру синтезованого олігомеру підтверджено ІЧ спектроскопічними дослідженнями. Показано можливість використання синтезованого олігомеру як активного додатку при створенні на основі епоксидолігомерних сумішей полімерних плівок.

Фенолоформальдегідні олігомери (ФФО) відносяться до дешевих і доступних продуктів та знаходять застосування при виробництві захисних покриттів, синтетичних клеїв, мастик, литтєвих сумішей тощо [1]. Незважаючи на високу твердість та міцність виробів на їх основі, до недоліків таких олігомерів слід віднести їх низьку адгезію та погану еластичність [2]. З метою покращення експлуатаційних характеристик виробів, до складу яких входять ФФО, такі продукти модифіковані як низько-, так і високомолекулярними сполуками [2, 3].

Найбільш відомою є хімічна модифікація ФФО епоксидними сполуками, зокрема епоксидними смолами [4, 5] та епіхлорогідринном [6] й 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропаном [7]. Модифікацію ФФО епоксидною смолою ЕД-20 проводять на стадії формування виробу. При використанні епіхлорогідрину отримують так звані полігліцидилфенолоформальдегідні олігомери, які знаходять застосування при виробництві захисних лакофарбових виробів з непоганими адгезією та діелектричними властивостями [8]. У випадку хімічного модифікування ФФО 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропаном отримують олігомери, які в бічних відгалуженнях містять реакційноздатні пероксидні групи [7]. Такі продукти в порівнянні з іншими олігомерами, синтезованими на основі ФФО, можуть суміщатися з ненасиченими полімерами, що дає змогу значно розширювати області застосування фенолоформальдегідних олігомерів.

© М. М. Братичак, Г. М. Страп, О. Т. Астахова, 2013

Нами вивчено можливість отримання нового реакційноздатного олігомеру на основі ФФО за такою схемою:



Модифікований гліцидилметакрилатом (ГМА) фенолоформальдегідний олігомер (МГМАФФО) у науковій літературі не описаний.

Вихідний ФФО синтезований методом, наведеним в публікації [9]. Для нього було знайдено молекулярну масу (ММ) 350 г/моль. ГМА використовували технічний з епоксидним числом (е. ч.) 28%. Каталізатором реакції слугував гідроксид калію (КОН) марки “ч. д. а.”.

З метою розроблення методики синтезу МГМАФФО вивчили вплив кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин та тривалості процесу на проходження реакції між ФФО й ГМА. Контроль за перебігом реакції проводили методом визначення концентрації епоксидних груп (моль/л) у реакційній суміші за такою формулою:

$$[C]_{\text{еп.гр}} = \frac{(V_{\text{хол}} - (V_{\text{роб}} - V_{\text{к}}))NK}{V_{\text{пр}}},$$

де $V_{\text{хол}}$ — кількість 0,1 н розчину КОН, що витрачається на титрування холостої проби, мл; $V_{\text{роб}}$ — кількість 0,1 н розчину КОН, що витрачається на титрування проби, відібраної з реакційної суміші, мл; $V_{\text{к}}$ — кількість 0,1 н розчину КОН, що витрачається на визначення кислотності реакційного середовища, мл; N — нормальність розчину; K — поправочний коефіцієнт до титру 0,1 н розчину КОН.

Для запобігання реакції полімеризації за подвійним зв'язком у молекулі ГМА реакцію вивчали в середовищі інертного газу. Вплив кількості гідроксиду калію на швидкість реакції між ФФО й ГМА ілюструє на рис. 1. З рис. 1 і табл. 1 знаходимо, що найменша швидкість реакції спостерігається у випадку 0,2 й 0,4 моль КОН на фенольну групу ФФО. З іншого боку, враховуючи, що при кількості 0,6 й 0,8 моль КОН швидкість реакції практично однакова, для подальших досліджень вибираємо кількість КОН — 0,6 моль.

Збільшення кількості ГМА, як свідчать дані, що наведені на рис. 2 і в табл. 1, спричинює підвищення швидкості реакції. Отримані результати при вивченні впливу температури на проходження такої реакції демонструє табл. 1, з якої видно, що збільшення температури реакції на 10 К приводить до зростання ефективної швидкості реакції приблизно у 3–4 рази. Ці дані були використані для розрахунку ефективної енергії активації, яка для реакції ФФО з ГМА становить $(40,30 \pm 1,05)$ кДж/моль.

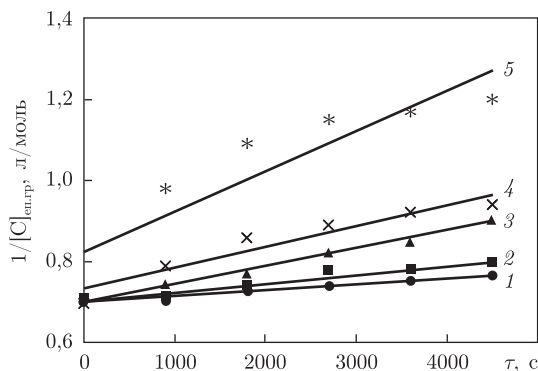


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/[C]_{\text{еп.гр}} - \tau$ для реакції ФФО з ГМА при 333 К у середовищі ізопропілового спирту при кількості КОН, моль: 0,2 (1); 0,4 (2); 0,6 (3); 0,8 (4), 1,0 (5) на фенольну групу ФФО. Кількість ГМА 1,5 моль на фенольну групу вихідного олігомеру

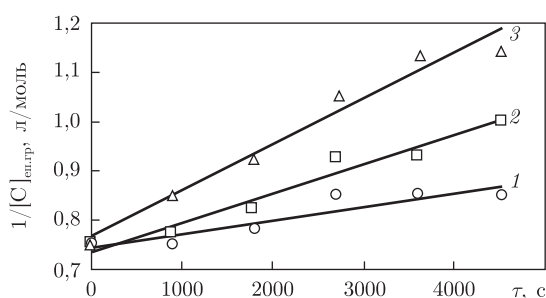


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах $1/[C]_{\text{еп.гр}} - \tau$ для реакції ФФО з ГМА при 333 К у середовищі ізопропілового спирту при кількості КОН — 0,6 моль на фенольну групу ФФО та співвідношенні ФФО до ГМА як 1,0 : 1,0 (1); 1,0 : 1,5 (2); 1,0 : 2,0 (3) моль відповідно

Вплив тривалості процесу на проходження реакції між ФФО й ГМА ілюструє рис. 3, з даних якого знаходимо, що практично повне вичерпування епоксидних груп у реакційному середовищі досягається за 6 год.

МГМАФФО синтезували у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником і термометром у середовищі інертного газу. В колбі при 333 К розчиняли 60 г ФФО у 180 мл ізопропілового спирту. До утвореного розчину до-

Таблиця 1. Ефективні константи швидкості реакції ФФО з ГМА

Кількість ГМА на одну фенольну групу ФФО, моль	Кількість КОН на одну фенольну групу, моль	Температура, К	$K_{\text{еф}} \cdot 10^4$, л/(моль · с)
1,0	0,6	333	$0,30 \pm 0,065$
1,5	0,2	333	$0,10 \pm 0,070$
1,5	0,4	333	$0,20 \pm 0,070$
1,5	0,6	333	$0,40 \pm 0,070$
1,5	0,8	333	$0,50 \pm 0,073$
1,5	1,0	333	$1,00 \pm 0,082$
1,5	0,6	323	$0,10 \pm 0,066$
1,5	0,6	343	$1,20 \pm 0,060$
2,0	0,6	333	$1,43 \pm 0,061$

Примітка. Реакційне середовище — ізопропіловий спирт.

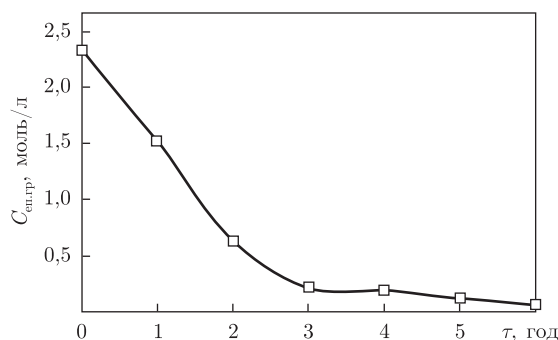


Рис. 3. Залежність зміни концентрації епоксидних груп при 333 К від тривалості реакції між ФФО й ГМА. Кількість ГМА становить 1,0 моль, КОН — 0,6 моль на одну фенольну групу ФФО. Реакційне середовище — ізопропіловий спирт

давали 18,9 г КОН, розчиненого у 60 мл ізопропанолу. Суміш при нагріванні до 333 К перемішували, додавали 81,0 г ГМА. Реакційну суміш при перемішуванні та нагріванні за вказаною температурою витримували 6 год, охолоджували і додавали 360 мл толуолу. Суміш переносили в ділительну лійку, нижній шар відкидали, а верхній промивали спочатку невеликою кількістю 10%-го розчину оцтової кислоти, а потім водою до нейтральної реакції. МГМАФФО отримували після вакуумування органічного шару при 323 К та залишковому тиску 2–3 мм рт. ст. до постійної маси. Отримали 73,4 г олігомеру світло-брунатного кольору з ММ 640 г/моль та розчинного в більшості органічних розчинників.

В ІЧ-спектрі МГМАФФО відсутні смуги поглинання, що відповідають епоксидним групам і в порівнянні з вихідним ФФО спостерігається зменшення смуги поглинання та її переміщення в область 3392 см^{-1} , що свідчить про неповне заміщення фенольних ОН-груп на фрагменти ГМА. У спектрі модифікованого олігомеру знайдено смуги поглинання при 1296, 1630, 1712 см^{-1} , які відповідають валентним коливанням так званої естерної смуги, подвійному зв'язку та карбонільної групи в естерах відповідно, що підтверджує приєднання молекул ГМА до ФФО.

Синтезований МГМАФФО вивчено як компонент епоксидолігомерної суміші (див. табл. 2). Для порівняння досліджували суміш, яка містила вихідний ФФО (див. компонент II, табл. 2).

Структурування епоксидолігомерних сумішей проводили ступінчасто. На початку суміш витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім нагрівали при 383, 403 або

Таблиця 2. Склад епоксидолігомерних сумішей

Компонент	Масовий вміст компонента в суміші, %	
	I	II
Смола ЕД-20	61,5	61,5
МГМАФФО	15,4	—
ФФО	—	15,4
Олігомер ПО	15,4	15,4
ТГМ-3	7,7	7,7

Примітка. Смола ЕД-20 промислова епоксидна смола з ММ 340 г/моль, е. ч. 20,1%; олігомер ПО — синтезований продукт [10] з ММ 420 г/моль, е. ч. 9,5% і з активним киснем 2,9%. Як затвердник епоксидної смоли використовували поліетиленполіамін у кількості 10% за масою на вказану суміш (компонент I, II). Для отримання суміші необхідної консистенції додатково використовували ацетон.

Таблиця 3. Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від тривалості та температури структурування і складу суміші

Показник	T, К	Номер компонента (див. табл. 2)	Значення показника за час структурування, хв					
			24 год $t_{\text{кімн}}$	15	30	45	60	75
G	383	I	74	81	83	87	87	88
		II	64	77	81	83	84	84
	403	I	74	78	83	85	86	88
		II	64	77	82	85	86	87
	423	I	74	84	88	89	91	91
		II	64	80	85	86	88	90
T	383	I	0,15	0,50	0,70	0,76	0,81	0,84
		II	0,06	0,15	0,45	0,65	0,68	0,71
	403	I	0,15	0,51	0,74	0,82	0,83	0,84
		II	0,06	0,18	0,55	0,59	0,69	0,77
	423	I	0,15	0,79	0,82	0,84	0,86	0,86
		II	0,06	0,59	0,76	0,80	0,80	0,80

Примітка. G — вміст гель-фракції, %; T — твердість плівок, в. о.

423 К впродовж 15, 30, 45, 60 і 75 хв. Контроль за процесом утворення продуктів проводили в результаті визначення вмісту гель-фракції та твердості плівок за приладом М-3. Отримані результати ілюструє табл. 3, де показана перевага використання синтезованого олігомеру перед вихідним при створенні плівок на основі епоксидолігомерних сумішей.

Таким чином, на основі проведених досліджень вивчено деякі кінетичні закономірності реакції взаємодії новолачного фенолоформальдегідного олігомеру з гліцидилметакрилатом та запропоновано методику синтезу олігомеру з подвійними зв'язками у бічних відгалуженнях. Структура синтезованого олігомеру підтверджена ІЧ спектроскопічними дослідженнями та показана можливість використання такої сполуки як активного додатку до епоксидолігомерних сумішей.

1. Gardziella A., Pilato L. A., Knop A. Phenolic resins, chemistry, applications and standardization, safety and ecology, 2nd ed. – Berlin: Springer-Verlag, 2000. – 569 p.
2. Knop A., Schieb W. Chemistry and application of phenolic resins. – New York: Springer-Verlag, 1979. – 269 p.
3. Наїбова Т. М. Исследование деструкции, протекающей при нагревании модифицированных азотосодержащими соединениями фенолоформальдегидных олигомеров // Пласт. массы. – 2008. – № 11. – С. 20–23.
4. Yadav R., Srivastava D. Studies on cardand-based epoxidized novolac resin and its blends // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – 2, No 3. – P. 173–184.
5. Кочнова З. А., Тузова С. Ю., Ахметьева Е. И. и др. Некоторые закономерности структурообразования эпоксиформольных композиций // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2006. – 48, № 11. – С. 190–200.
6. Базиляк Л. І., Братичак М. М., Душачек В. Полігліцидилфенолоформальдегідні смоли з пероксидними групами і каучуковмісні композиції на їх основі // Укр. хим журн. – 2001. – 67, № 1. – С. 61–64.
7. Пучин В. А., Братичак М. Н., Дончак В. А. Модифицирование фенолоформальдегидных смол органическими перекисями // Пласт. массы. – 1978. – № 6. – С. 75–76.
8. Братичак М. М., Березовська Н. І. Синтез і властивості пероксидних олігомерів на основі полігліцидилфенолоформальдегідних смол // Укр. хим. журн. – 1994. – 60, № 1. – С. 96–101.
9. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторний практикум по химии и технологии ВМС. – Ленинград: Химия, 1972. – 247 с.

10. Братичак М. М., Червінський Т. І., Гагін М. Б. та ін. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6 + ZnCl₂ // Укр. хім. журн. – 2005. – 71, № 5. – С. 50–54.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 27.09.2012

М. Н. Братичак, Г. Н. Страп, Е. Т. Астахова

Новолачный фенолоформальдегидный олигомер, модифицированный глицидилметакрилатом

Изучена возможность получения на основе новолачной фенолоформальдегидной смолы и глицидилметакрилата олигомера, содержащего в боковых ответвлениях реакционноспособные метакрилатные фрагменты. Установлено влияние количества гидроксида калия, соотношения исходных веществ, температуры и продолжительности синтеза на скорость протекания реакции между фенолоформальдегидной смолой и глицидилметакрилатом. Рассчитаны эффективные скорости реакции и энергия активации. Структура синтезированного олигомера доказана ИК спектроскопическими исследованиями. Показана возможность применения синтезированного олигомера в качестве активной добавки при создании на основе эпоксиолигомерных смесей полимерных пленок.

M. M. Bratychak, G. M. Strap, O. T. Astachova

Novolac phenol-formaldehyde oligomer modified by glycidylmethacrylate

The possibility of oligomer obtaining on the basis of novolac phenol-formaldehyde resin and glycidylmethacrylate has been studied. The synthesized oligomer contains reactive methacrylatic groups in side branches. The effect of potassium hydroxide amount, reagent ratio, temperature and duration of the reaction between phenol-formaldehyde resin and glycidylmethacrylate has been determined. The reaction effective rate and the activation energy are calculated. The structure of the synthesized oligomer is confirmed by IR-spectroscopy. The synthesized oligomer can be used as an active additive for polymeric films based on epoxy-oligomeric mixtures.

Н. И. Глоба, член-корреспондент НАН Украины В. Д. Присяжный,
В. Н. Никитенко, В. С. Кублановский

Электролитические сплавы олово — никель как анодные материалы литий-ионных аккумуляторов

Методами потенциодинамического и гальваностатического циклирования исследованы электролитические осадки сплавов олово — никель в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов. Показано, что осадки сплавов олово — никель, полученные из щелочного тартратно-трилонатного электролита, на первых циклах характеризуются высокой удельной емкостью до $700 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, которая в процессе циклирования снижается до $500 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$. Полученные сплавы олово — никель способны без механического разрушения обеспечивать высокие плотности заряд-разрядного тока.

Анализ литературы. Графит на сегодняшний день один из наиболее широко используемых анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА). К его достоинствам относятся относительно высокая удельная емкость $372 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, которая обеспечивает до тысячи заряд-разрядных циклов. Недостатком является ограниченный температурный интервал эксплуатации, что связано с процессами, протекающими на углеродном электроде, как при низких, так и при высоких температурах [1]. В качестве альтернативы углеродным материалам предлагается использование оловосодержащих композиционных покрытий, в частности, сплавов олова с такими металлами, как никель, медь, сурьма, кобальт, цинк и др. [2].

Использование сплавов обусловлено тем, что аноды из чистого олова быстро снижают свою емкость, что в основном связано с потерей электродного контакта между частицами олова и токовым коллектором. В этой связи считается, что использование сплавов олова с другими металлами способно существенно повысить устойчивость таких материалов в процессе циклирования в составе ЛИА. Химическая и электрохимическая “инертность” никеля по отношению к литию и электрохимическим процессам, протекающим в литий-ионном аккумуляторе, позволяет ему выполнять роль буфера. При этом сплав олово — никель имеет высокую удельную емкость ($730 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$), что делает его перспективным при использовании в ЛИА в качестве анода.

Известно относительно большое количество методов получения сплавов олово — никель, в частности: механическое смешивание порошков олова и никеля в шаровой мельнице [3], термическое разложение смеси хлорида никеля и хлорида олова [4], осаждение из газовой фазы [5].

Наиболее простым и контролируемым способом получения сплавов олово — никель можно рассматривать метод электрохимического осаждения из водных растворов [6, 7]. В современной гальванотехнике для осаждения сплавов олово — никель наиболее широко используются полилигандные электролиты: фторидно-аммонийные [8–11], тартратно-трилонатные [12] и пирофосфатно-тартратно-глицинатные [7]. Сочетание правильно выбранных лигандов для полилигандных электролитов позволяет управлять торможением электродного процесса или отдельных его стадий и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий [13–15].

© Н. И. Глоба, В. Д. Присяжный, В. Н. Никитенко, В. С. Кублановский, 2013

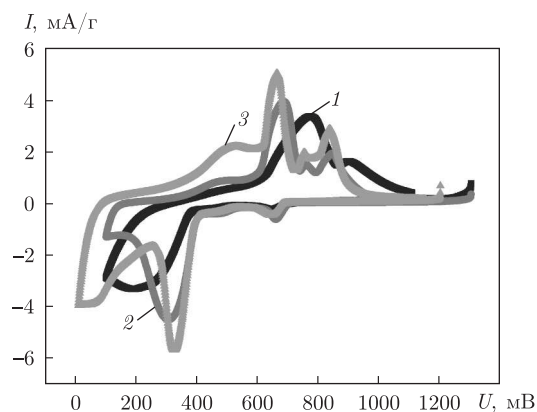


Рис. 1. Циклические вольт-амперные характеристики Sn–Ni осадков скорость развертки 0,5 мВ/с: 1 — плотность тока электролиза 2,5 мА/см², вес осадка — 1,5 мг; 2 — плотность тока электролиза 10 мА/см², вес осадка — 0,9 мг; 3 — плотность тока электролиза 5 мА/см², вес осадка 0,4 мг. Подложка медная фольга

Напряженность электролитических осадков, полученных из фторидно-аммонийного и пирофосфатно-тарtrato-глицинатного электролитов (особенно в тонких слоях до 3 мкм), обуславливает образование трещин на поверхности электродов, приводящее к их механическому разрушению при циклировании. Этот недостаток не присущ осадкам, полученным из тарtrato-трилонатного электролита [12]. В связи с этим мы полагаем, что он наиболее перспективен с точки зрения получения покрытий сплавом олово — никель постоянного состава (60% (ат.) олова) хорошего качества, даже при содержании в электролите значительного количества ионов четырехвалентного олова.

В данной работе методами потенциодинамического, гальваностатического циклирования исследованы электрохимические свойства сплавов олово — никель, полученных из тарtrato-трилонатного электролита. Показано влияние плотности тока электролиза и массы электроосажденного сплава олово — никель на его удельные характеристики в процессе циклирования в апртонном растворителе состава ЭК : ДМК, 1 моль/кг LiClO₄.

Экспериментальная часть. Сплавы олово — никель получали из модифицированного тарtrato-трилонатного электролита [12] состава, г/л: станат натрия — 40; хлорид никеля — 45; калий-натрий виннокислый — 120; трилон Б-75; при pH 10, плотности тока 2,5–10 мА/см² и температуре (60 ± 2) °С с использованием комбинированных никелевых и оловянных анодов. В качестве подложки использовали электролитическую медную фольгу. Ток и время электролиза, а также исследование потенциодинамических характеристик осадков проводили с использованием потенциостата Potentiostat P-30, компании “Elins”, Россия.

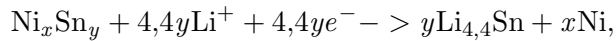
Массу осадка определяли гравиметрически с использованием весов “AXIS”. Для электрохимических исследований использовали трехэлектродную герметичную ячейку с литиевыми электродами сравнения и вспомогательным. Электролиты готовили на основе растворителей этиленкарбонат и диметилкарбонат (“Синбиаз”, Украина) при весовом соотношении компонентов 1 : 1 в смеси с 1 моль/кг LiClO₄. Все работы по приготовлению электролитов и сборке ячеек проводили в сухих перчаточных боксах.

Для гальваностатического циклирования использовали модули “УЗР 0,03–10”. Интервал напряжений циклирования 0,1–1,1 В.

Обсуждение результатов. Циклические вольтамперные характеристики Sn–Ni электродов, представленные на рис. 1, характеризуются наличием нескольких катодно-анодных

пиков, высота и ширина которых определяется условиями получения сплавов. Характерным общим пиком в катодной области вольтамперной кривой является пик при потенциале 0,65 В, который, по мнению авторов [4], обусловлен такими реакциями, как разложение электролита и образование пассивирующей пленки на поверхности электродов.

Следующий за этим пик в катодной области непосредственно связан с процессом образования сплава $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ и выделением никеля в соответствии с уравнением:



в котором: $x = 3$, $y = 4$ для соединения Ni_3Sn_4 .

Ответом на этот пик на анодной ветви кривой является несколько последовательных пиков в интервале потенциалов 0,66–0,9 В, что позволяет считать, что анодный процесс, связанный с деинтеркаляцией лития, протекает в несколько последовательных стадий. Расщепление анодного пика отмечено также в других работах. Авторы статьи [3] предположили, что такое поведение электродов на основе сплавов олово — никель связано с наличием двух различных энергий связи. По данным авторов [6], наличие нескольких анодных пиков обусловлено присутствием фаз микрористаллитов Ni_3Sn_4 и являются характерными для электролитических осадков олово — никель.

Гальваностатические заряд-разрядные характеристики для первых восьми циклов исследуемых электродов с массой сплава 1,1, 0,7 и 0,3 мг и соответственно полученных при плотности тока $0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ приведены на рис. 2. Кривые, соответствующие процессу интеркаляции лития характеризуются одной площадкой с разрядным напряжением 0,4 В (плотность тока равна $500 \text{ mCA}/\text{cm}$). Для гальваностатических кривых процесса деинтеркаляции лития характерным является наличие двух площадок зарядного напряжения, соответствующих потенциалам 0,6 и 0,8 В. Характер гальваностатических кривых практически не зависит от массы сплава на поверхности электродов. Полученные значения удельной емкости составляют около $700 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$, что по величине близко к теоретическому значению ($730 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$), характерному для сплава олово — никель состава Ni_3Sn_4 с содержанием 60% (ат.) олова при включении 4,4 моль лития. При этом наблюдается высокая эффективность процесса циклирования, поскольку соотношение емкостей заряда и разряда близко к 1.

Высокие значение заряд-разрядной емкости, полученные для электрода с массой 1,1 мг, характерны только для первых 8 циклов, после чего удельная емкость достаточно быстро снижается (рис. 3, а) и при дальнейшем циклировании ее изменения не так значительны. Установившееся значение разрядной емкости к 25 циклу составляет примерно $520 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$. Для электродов с весом осадка 0,7 и 0,3 мг удельная емкость при циклировании также снижается и к 25 циклу устанавливается на уровне 505 и $500 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$ соответственно. Аналогичные изменения характера анодных кривых, полученных при гальваностатическом циклировании, свойственно для всех исследуемых электродов (см. б на рис. 3). Однако наличие двух площадок разрядного напряжения становится менее заметным.

Изменение удельной емкости электродов в зависимости от плотности тока циклирования показано на рис. 4. Очевидным является тот факт, что более тонкие осадки способны к эффективному использованию при высоких плотностях тока ($\text{mA}/\text{г}$) в отличие от осадков с большей массой. Относительно низкие значения емкости с ростом тока заряд-разряда для электродов с большей массой осадка может быть объяснено их низкой пористостью. Это приводит к тому, что при повышенных плотностях тока в заряд-разрядном процессе в основном участвуют поверхностные слои осажженных сплавов.

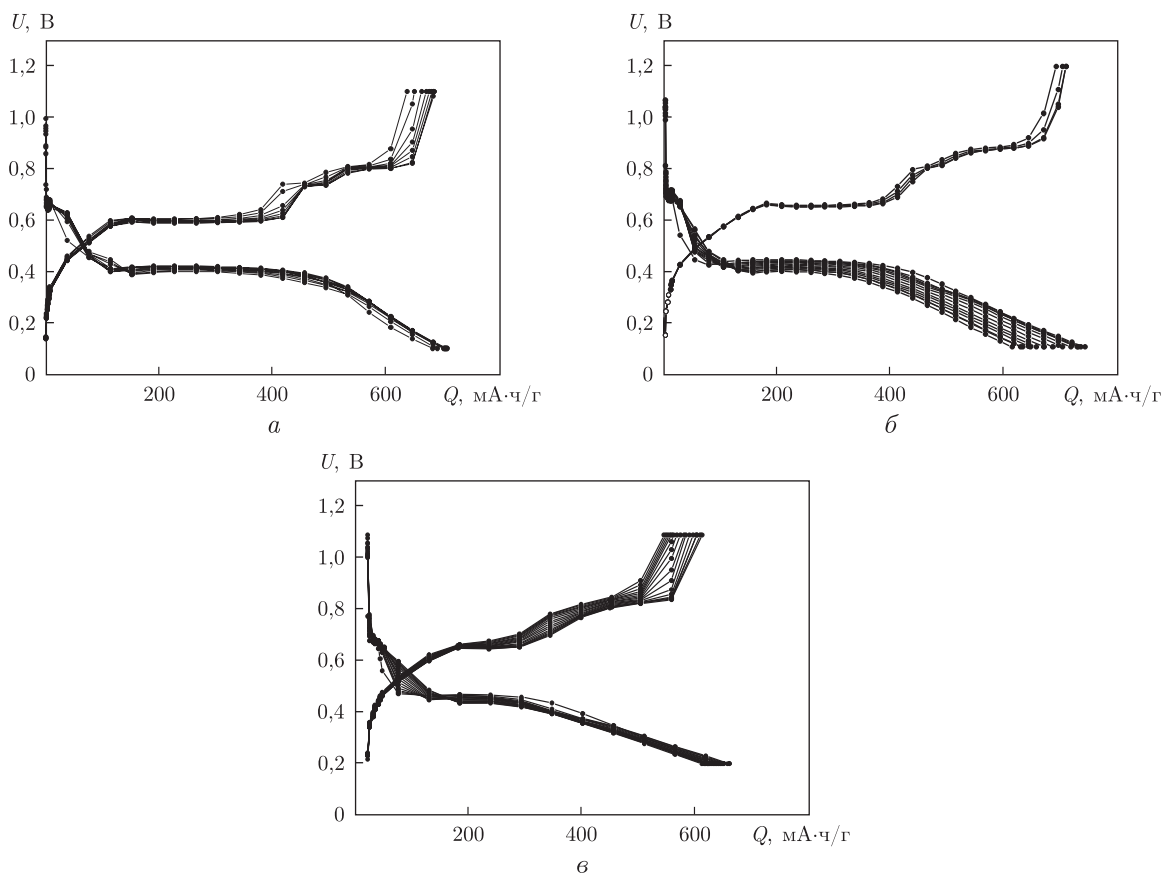


Рис. 2. Заряд-разрядные характеристики электродов на основе сплавов олово-никель: *а* — масса осадка 1,1 мг; *б* — масса осадка 0,7 мг; *в* — масса осадка 0,3 мг. Плотность тока циклирования — 500 мкА/см², диапазон потенциалов 1,1–0,1 В. Характеристики приведены для 1–8 циклов

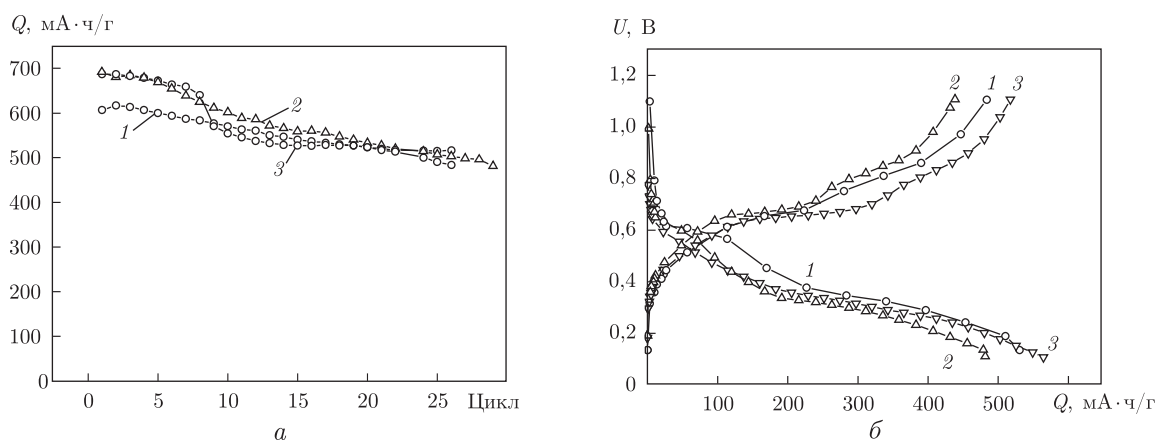


Рис. 3. Зависимости удельной емкости сплавов Ni₃Sn₄ от номера цикла (*а*) и гальваностатические зависимости, полученные на 25 цикле (*б*). Интервал напряжений циклирования 1,1–0,1 В. Токи заряда-разряда 500 мкА/см²: *1* — 0,3 мг/см²; *2* — 0,7 мг/см²; *3* — 1,1 мг/см²

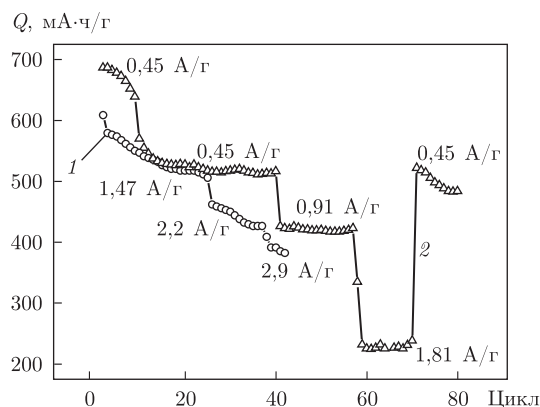


Рис. 4. Зависимость удельной емкости от номера цикла и плотности тока для электродов с различной массой покрытия сплавом Ni_xSn_y :
 1 — $0,3 \text{ мг/см}^2$; 2 — $1,1 \text{ мг/см}^2$

Возвращение удельной емкости к своему исходному значению после заряд-разряда при повышенных плотностях тока свидетельствует, по нашему мнению, об отсутствии изменений, как в составе сплава олово — никель, так и в его электрохимических свойствах.

Таким образом, нами показано, что предложенный тартратно-трилонатный электролит может эффективно использоваться для получения сплавов олово — никель постоянного состава, удельная емкость которых при циклировании соответствует сплаву Ni_3Sn_4 . На анодных участках вольтамперных кривых при гальваностатическом циклировании наблюдается несколько характерных последовательных пиков и площадок разрядного напряжения. Полученные значения удельной емкости для 25 цикла составляют примерно $500 \text{ м} \cdot \text{Ач/г}$ и практически не зависят от массы осадка сплава олово — никель. Электроды способны выдерживать относительно высокие значения заряд-разрядных токов без механических разрушений.

1. Schalkwijk W. A., Scrosati B. *Advanced in lithium-ion batteries*. — New York: Kluwer, 2002. — 513 p.
2. Kamali A. R., Fray D. J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium batteries // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2011. — **27**. — P. 14–24.
3. Amadei I., Panero S., Scrosati B. et al. The Ni_3Sn_4 — intermetallic as novel electrode in lithium cells // *J. Power Sources*. — 2005. — **143**. — P. 227–230.
4. Dong Q. F., Wu C. S., Jin M. G. et al. Preparation and performance of nickel-tin alloys used as anodes for lithium-ion battery // *Solid State Ionic*. — 2004. — **167**. — P. 49–54.
5. Sakaguchi H., Toda T., Nagao Y., Esaka T. Anode properties of lithium storage alloy electrodes prepared by gas-deposition sensors and displays: principles, materials, and processing // *Electrochem. Solid-State Lett.* — 2007. — **10**, No 11. — P. 146–149.
6. Hadsoun J., Pacero S., Scrosati B. Electrodeposited Ni–Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries // *J. Power Sources*. — 2006. — **160**, No 2. — P. 1336–1341.
7. Huang L., Wei H. B., Ke F.-Sh. et al. Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimension porous reticular Sn–Ni alloy electrodes // *J. Electrochemical Acta*. — 2009. — **54**. — P. 2693–2698.
8. А.с. № 310951 / Н. Т. Кудрявцев, К. М. Тютин, Л. В. Космодамианская. Способ электролитического осаждения сплава олово — никель. — Оpubл. 1971; Бюл. № 24.
9. А.с. № 314819 / Н. Т. Кудрявцев, К. М. Тютин, Л. В. Космодамианская. Электролит для электролитического осаждения сплавов олово — никель. — Оpubл. 1971; Бюл. № 28.
10. А.с. № 570661 / П. С. Тукманова, Г. Л. Шульпин, Н. В. Тимин, Г. А. Шахова. Электролит для осаждения сплавов олово — никель. — Оpubл. 1977; Бюл. № 32.
11. А.с. № 808563 / В. В. Гурылев, Е. И. Егорова, Л. Н. Симонова. Электролит для осаждения покрытия из сплава олово — никель. — Оpubл. 1981; Бюл. № 8.

12. Пат. № 55-16237 / Фукуора Манхиро. Состав ванны для нанесения гальванических покрытий из бинарного сплава. – Оpubл. 1980; С23d 3/60. – Япония.
13. Орехова В. В., Андрущенко Ф. К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. – Харьков: Вища шк., 1979. – 144 с.
14. Никитенко В. Н., Кублановский В. С., Литовченко К. И. Определение состава электрохимически активных ионов при восстановлении моноядерных полилигандных комплексов металлов // Укр. хим. журн. – 1996. – 62, № 2. – С. 103–109.
15. Никитенко В. Н., Кублановский В. С. Определение состава электрохимически активных комплексов при восстановлении серебра (I), цинка (II), никеля (II) и меди (II) из полилигандных электролитов // Там же. – 1996. – 62, № 7. – С. 31–34.

Межведомственное отделение электрохимической
энергетики НАН Украины, Киев
Институт общей неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 17.09.2012

Н. І. Глоба, член-кореспондент НАН України **В. Д. Присяжний**,
В. Н. Нікітенко, **В. С. Кублановський**

Електролітичні сплави олово — нікель як анодні матеріали літій-іонних акумуляторів

Методами потенціодинамічного та гальваностатичного циклювання досліджено електролітичні осади сплавів олово — нікель як аноди літій-іонних акумуляторів. Показано, що осади сплавів олово — нікель, що отримані з лужного тартратно-трилонатного електроліту, на перших циклах характеризуються високою питомою ємністю до $700 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$, яка у процесі циклювання знижується до $500 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$. Отримані сплави олово — нікель здатні без механічного руйнування забезпечувати високі щільності заряд-розрядного струму.

N. I. Globa, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. D. Prisyazhnyi**,
V. N. Nikitenko, **V. S. Kublanovsky**

The electrolytic Sn–Ni alloys as anodic materials for Li-ion batteries

The electrochemically deposited Sn–Ni alloys as the anode for a lithium-ion battery are investigated by the voltamperometric and galvanostatic methods. The alkaline-based electrolyte was used for the making-up of Ni–Sn alloys. It is shown that Ni–Sn electrodeposited alloys have a high capacity ($700 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$) on the first cycles, and then the capacity decreases to $500 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$. The developed electrodeposited alloys ensure the mechanical stability of electrodes during the cycling at high current discharge densities.

В. Л. Демченко, В. І. Штомпель, С. В. Рябов, С. М. Кобилінський,
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

Мікрогетерогенна структура та термомеханічні властивості потрійних полімер–металевих систем

Комплексом структурних методів досліджено структурну організацію потрійних поліелектроліт–металевих комплексів, отриманих на основі поліелектролітного комплексу з еквімольним співвідношенням протилежно заряджених поліелектролітів (пектину і поліетиленіміну) і катіонів перехідних металів Cu^{2+} або Ni^{2+} , а також нанокompatитів, наповнювачем яких були наночастинки Cu_2O або Ni^0 . Показано, що в результаті хімічного відновлення катіонів металів Cu^{2+} і Ni^{2+} в об'ємі потрійних поліелектроліт–металевих комплексів відбувається утворення нанокompatита із середнім розміром наночастинок Cu_2O — 8 нм та Ni^0 — 6 нм.

В останні роки значна увага приділяється полімерним нанокompatитам, у ролі наповнювача яких є нанорозмірні частинки різних металів або їх оксидів. Як правило, металеві наночастинки, що знаходяться в ультрадисперсному стані в полімерній матриці, мають специфічні властивості (підвищена твердість, напівпровідникова та провідникова провідності, висока хімічна активність), а також є ефективними каталізаторами в хімічних і фотохімічних процесах, що відкриває нові можливості до їх практичного використання [1, 2]. Крім того, існує можливість застосування полімерних нанокompatитів для отримання медичних і біологічних препаратів [3, 4].

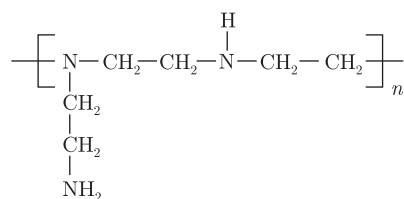
Загальні положення щодо синтезу і дослідження нанокompatитів, які включають наночастинки металів або їх оксидів, диспергованих у полімерній матриці, вже відомі та викладені в сучасних монографіях [2, 3]. Зокрема, серед основних методів отримання нанокompatитів виділяють методи подрібнення твердих речовин із подальшим введенням їх до полімерної матриці, а також відновлення іонів металів у полімерній матриці. Останній метод був нами використаний в ході роботи. Слід відзначити, що незважаючи на існування значної кількості публікацій, присвячених потрійним полімер–металевим системам, на сьогодні практично відсутні дослідження процесів їх структуроутворення.

У зв'язку з цим було поставлено за мету дослідити мікрогетерогенну структуру та термомеханічні властивості потрійних поліелектроліт–металевих комплексів (ППМК), отриманих з використанням протилежно заряджених поліелектролітів (пектину й поліетиленіміну) та іонів перехідних металів Cu^{2+} або Ni^{2+} і створених на їх основі нанокompatитів.

Для отримання вихідних поліелектролітних комплексів (ПЕК) використовували слабкі поліелектроліти (ПЕ):

аніонний ПЕ — пектин цитрусовий виробництва фірми “Cargill Deutschland GmbH” (Німеччина), $M_n = 3000$ – 300000 .

катіонний ПЕ — поліетиленімін (ПЕІ) розгалуженої будови (безводний), виробництва фірми “Aldrich”, $M_n = 10000$, $M_w = 25000$, хімічну будову якого зобразити таким чином:



Формування ПЕК у мольному співвідношенні (МС) аніонного та катіонного ПЕ, що дорівнює 1 : 1, виконували шляхом змішування 5%-х водних розчинів пектину і ПЕІ при (22 ± 2) °С. Протонування аміногруп ПЕІ карбоксильними групами пектину відбувається з утворенням інtermолекулярних іонних груп, а отже, і ПЕК. Отримані розчини ПЕК виливали на політетрафторетиленові пластини та сушили їх при (22 ± 2) °С до постійної ваги.

Плівки ППМК отримували шляхом сорбції плівками ПЕК іонів перехідних металів з водних розчинів їх солей. Експериментально це здійснювали шляхом поміщення плівок ПЕК у водні розчини солей CuSO_4 або $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, концентрація яких становила $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При цьому плівки ППМК набували колір, характерний для відповідних комплексно зв'язаних металів: у разі Cu^{2+} — темно-синій, а в разі Ni^{2+} — яскраво-фіолетовий, тоді як плівки вихідного ПЕК були прозорими.

Хімічне відновлення іонів перехідних металів здійснювали за допомогою NaBH_4 (МС $[\text{NaBH}_4]/[\text{Me}^{2+}] = 2$) у лужному середовищі — в суміші розчинників вода-ізопропанол (4 : 1% (об.)) впродовж 40 хв при (22 ± 2) °С (до припинення виділення бульбашок газу). В результаті відновлення, плівки ПЕК, які містили катіони Cu^{2+} або Ni^{2+} , набували темно-коричневого кольору, який, згідно з роботою [5], є свідченням утворення нанокompозитів на основі ПЕК і наночастинок Cu_2O або Ni^0 відповідно.

Ідентифікацію ПЕК, ППМК типу ПЕК- Me^{2+} і відповідних нанокompозитів здійснювали методом спектроскопії ІЧ Фур'є (FTIR) з використанням ІЧ-спектрометра "Tensor 37" фірми "Bruker".

Особливості тонкої (на молекулярному рівні) структури досліджуваних систем виконували методом ширококутової рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, з рентгенооптичною схемою методом Дебая-Шеррера — на проходження первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок полімеру.

Мікрогетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні) полімерних систем досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів з допомогою камери КРМ-1, забезпеченою щільним коліматором первинного пучка випромінювання, виконаним методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умови нескінченної висоти первинного пучка в положенні досліджуваного зразка [6]. Профілі інтенсивності нормували на величину розсіюючого об'єму і фактор послаблення первинного пучка досліджуваним зразком полімеру.

Усі рентгеноструктурні дослідження проводили в CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, при (22 ± 2) °С.

Розмірність наночастинок та їх розподіл у полімерній матриці досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-1230 (фірма "JEOL", Японія) з роздільною здатністю 0,2 нм.

Термомеханічні дослідження зразків полімерних систем виконували методом пенетрації в режимі одновісного постійного навантаження $\sigma = 0,5$ МПа (установка TMA Q400EM фірми "TA Instruments"). Лінійний нагрів зразків виконували зі швидкістю 5 град/хв. Дослідження проводили в температурному інтервалі від -100 до 200 °С.

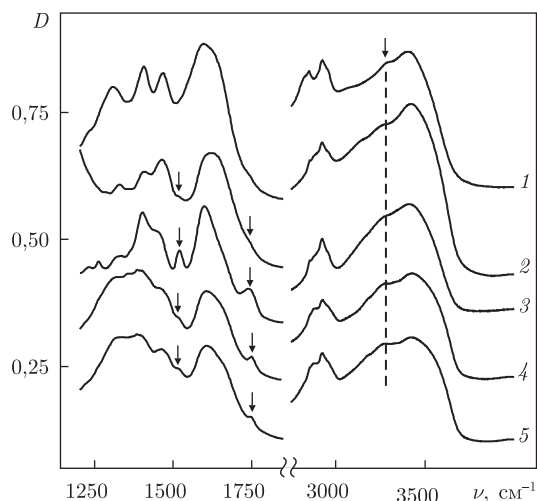


Рис. 1. ІЧ-спектри Фур'є вихідного ПЕК (1), ППМК ПЕК- Cu^{2+} (2) і нанокompозита ПЕК- Cu_2O (3), ППМК ПЕК- Ni^{2+} (4) і нанокompозита ПЕК- Ni^0 (5)

При порівнянні ІЧ-спектрів Фур'є (рис. 1) зразків як вихідного ПЕК з еквімольним співвідношенням аніонного та катіонного ПЕ, так і ППМК типу ПЕК- Me^{2+} і нанокompозитів встановлено, що на всіх спектрах присутня смуга поглинання при $\nu = 3280 \text{ cm}^{-1}$ (див. пунктирну лінію). Ця смуга, відповідно до статей [7, 8], свідчить про існування електростатичних взаємодій між аніонами ($-\text{COO}^-$) інтермолекулярних іонних груп ПЕК і протонами аміногруп, що знаходяться в макромолекулярних ланцюгах катіонного ПЕ. Проте введення катіонів Cu^{2+} до складу цього вихідного ПЕК з подальшим формуванням ПЕК- Cu^{2+} викликає появу в ІЧ-спектрі Фур'є двох ледь помітних смуг поглинання при $\nu = 1521 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu = 1742 \text{ cm}^{-1}$.

Ці дві смуги стають значно більш інтенсивними (див. на рис. 1, стрілки) після відновлення іонів міді з утворенням в об'ємі ПЕК наночастинок Cu_2O , що, ймовірно, зумовлено утворенням водневих зв'язків між атомами кисню даних наночастинок і протонами аміногруп катіонного ПЕ. Відповідно, ці дві інтенсивні смуги й ідентифікують перетворення ПЕК- Cu^{2+} у нанокompозит, що містить наночастинок Cu_2O .

Звертає на себе увагу той факт, що введення катіонів Ni^{2+} в об'єм ПЕК і формування в його міжмолекулярному просторі ППМК типу ПЕК- Ni^{2+} обумовлює також появу двох смуг поглинання при $\nu = 1516 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$ (див. на рис. 1, стрілки), однак після відновлення іонів нікелю з утворенням, відповідно до статті [5], наночастинок металічного нікелю (Ni^0), інтенсивність цих двох смуг лише незначно зменшується. Це зумовлено відсутністю взаємодій між наночастинками цього типу і полярними групами в макроланцюгах аніонного та катіонного ПЕ, що утворюють ПЕК.

Перетворення ПЕК- Me^{2+} у нанокompозит, що містить наночастинок Cu_2O або Ni^0 , також демонструють мікрофотографії останніх (рис. 2), при цьому середній розмір наночастинок Cu_2O й Ni^0 в об'ємі нанокompозитів становить 8 й 6 нм відповідно.

При проведенні аналізу профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних полімерних систем, представлених у вигляді графіків як залежності I від q (рис. 3), так і s^3I від s^3 (графіків Руланда) [9, 10], де I — інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta = 2\pi s$, встановлено, що за винятком

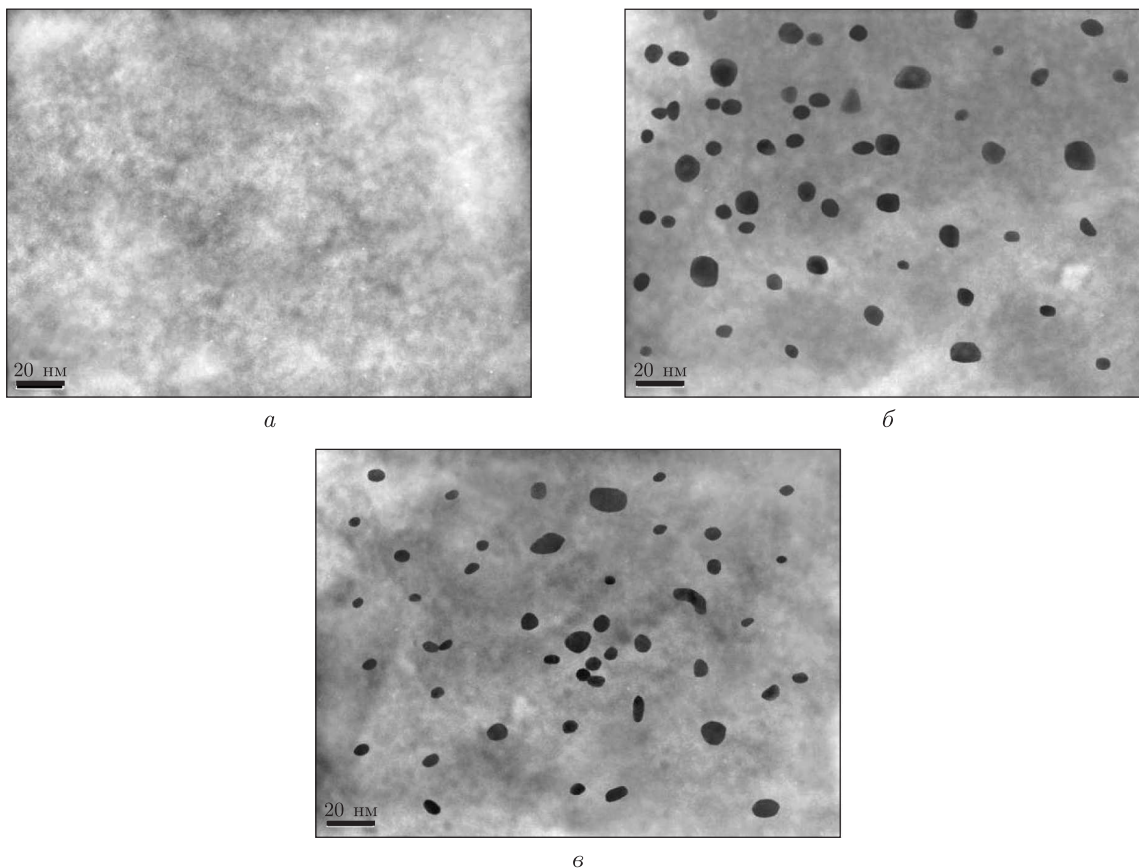


Рис. 2. Мікрофотографії ТЕМ вихідного ПЕК (а) і нанокompозитів ПЕК- Cu_2O (б) та ПЕК- Ni^0 (в)

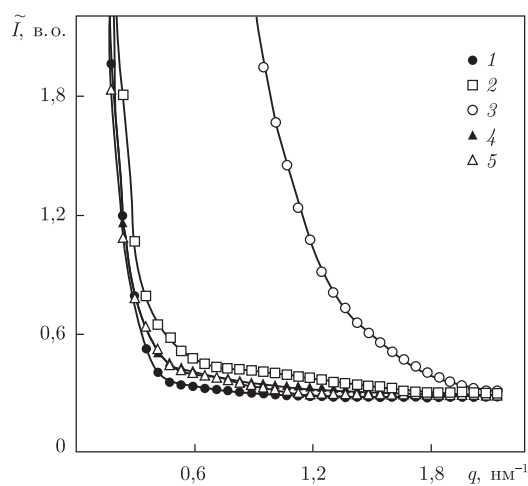


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів ПЕК (1), ППМК ПЕК- Cu^{2+} (2) і нанокompозита ПЕК- Cu_2O (3), ППМК ПЕК- Ni^{2+} (4) і нанокompозита ПЕК- Ni^0 (5)

вихідного ПЕК, усі вони характеризуються мікрогетерогенною структурою, тобто існуванням контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ й $\langle\rho\rangle$ — локальне й середнє значення електронної густини). Це означає, що в об'ємі як ППМК типу ПЕК- Me^{2+} , так

і нанокompозитів на основі ПЕК і Cu_2O або Ni^0 присутні не менше двох типів мікробластей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ . Зазначено, що ПЕК- Cu^{2+} , і особливо нанокompозит ПЕК- Cu_2O , мають більш високу інтенсивність розсіювання, а отже, і контраст електронної густини $\Delta\rho$ (див. криві 2, 3) у порівнянні з полімерними системами ПЕК- Ni^{2+} і ПЕК- Ni^0 відповідно (див. криві 4, 5). Це зумовлено більш високою здатністю ПЕК до сорбції катіонів Cu^{2+} , а отже, і до їх комплексоутворення на відміну від катіонів Ni^{2+} [5]. Разом з тим відсутність прояву інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення в просторі мікробластей гетерогенності різного типу.

Оцінку ефективного розміру (порядку величини) мікробластей гетерогенності, існуючих в об'ємі ППМК типу ПЕК- Me^{2+} і отриманих з них нанокompозитів, визначали методом авторів робіт [9, 10] шляхом розрахунку такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності (range of inhomogeneity) l_p , який безпосередньо пов'язаний з усередненим діаметром мікробластей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) у двофазній системі:

$$l_p = \phi_2 \langle l_1 \rangle = \phi_1 \langle l_2 \rangle,$$

де ϕ_1 , ϕ_2 — об'ємна частка мікробластей ($\phi_1 + \phi_2 = 1$). У результаті проведеного розрахунку параметра l_p встановлено, що полімерні системи ПЕК- Cu^{2+} й ПЕК- Cu_2O мають значно менший ефективний розмір мікробластей гетерогенності, ніж ПЕК- Ni^{2+} й ПЕК- Ni^0 . Поряд з цим перехід від ПЕК- Cu^{2+} до нанокompозитів ПЕК- Cu_2O супроводжується зменшенням практично в два рази ефективного розміру мікробластей гетерогенності, тоді як перехід від ПЕК- Ni^{2+} до нанокompозитів ПЕК- Ni^0 призводить лише до незначного зменшення величини l_p (табл. 1).

При порівнянні термомеханічних кривих вихідного ПЕК, ППМК типу ПЕК- Cu^{2+} і нанокompозиту ПЕК- Cu_2O (рис. 4, а) встановлено, що при переході від ПЕК до ПЕК- Cu^{2+} і до нанокompозита істотно знижується температура структурного склування T_g (див. табл. 1). Також спостерігається зниження температури переходу в високоеластичний стан (T_{h-el}) у ряді ПЕК > ПЕК- Cu^{2+} > ПЕК- Cu_2O . Разом з тим прояв переходу зразків ПЕК і ПЕК- Cu^{2+} у в'язкоплинний стан відбувається при однаковій температурі ($T_{v-f} \sim 190$ °C). Однак при переході до нанокompозитів ПЕК- Cu_2O , зафіксовано зниження величини температури прояву переходу у в'язкоплинний стан ($T_{v-f} = 180$ °C).

У свою чергу перехід від ПЕК до ПЕК- Ni^{2+} та нанокompозита ПЕК- Ni^0 супроводжується також зниженням величини T_g , проте значно меншою мірою, ніж при переході до полімерних систем ПЕК- Cu^{2+} і ПЕК- Cu_2O . Разом з тим при цьому відбувається зростання величини T_{h-el} від 86 °C (ПЕК) до 87 °C (ПЕК- Ni^{2+}) і 95 °C (ПЕК- Ni^0). Поряд з цим відсутність на термомеханічних кривих переходу у в'язкоплинний стан зразків ППМК типу ПЕК- Ni^{2+} та нанокompозита ПЕК- Ni^0 свідчить про більш високу термостійкість цих полімерних систем, у порівнянні з їх аналогами (ПЕК- Cu^{2+} і ПЕК- Cu_2O).

Таблиця 1. Деякі структурні параметри досліджуваних полімерних систем

Зразок	l_p , нм	t_g , °C	t_{h-el} , °C
ПЕК	–	57	86
ПЕК- Cu^{2+}	11	37	74
ПЕК- Cu_2O	6	17	53
ПЕК- Ni^{2+}	37	43	87
ПЕК- Ni^0	35	39	95

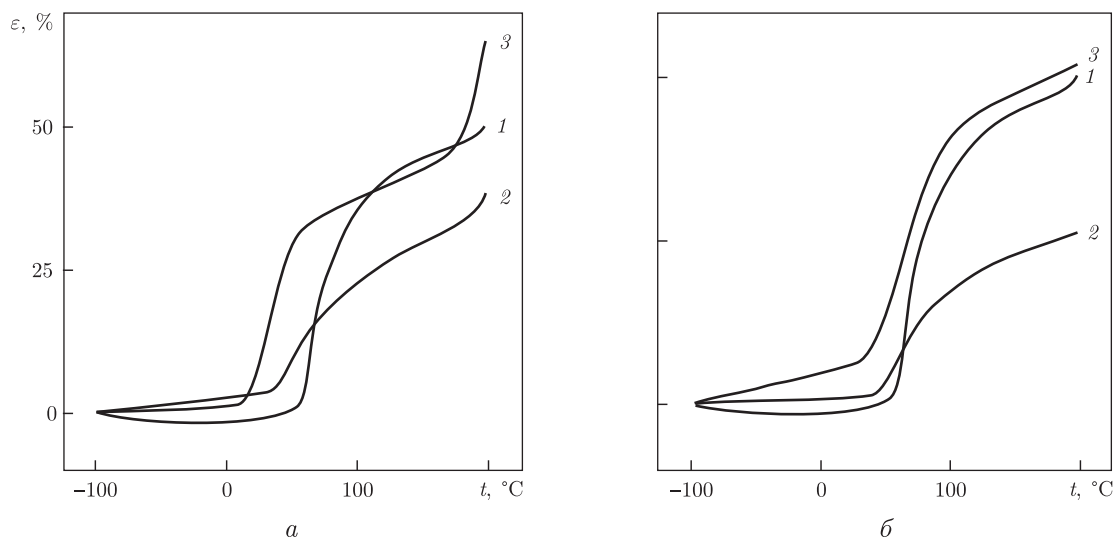


Рис. 4. Термомеханічні криві: *a* — ПЕК (1), ППМК ПЕК- Cu^{2+} (2) і нанокompозита ПЕК- Cu_2O (3); *б* — ПЕК (1), ППМК ПЕК- Ni^{2+} (2) і нанокompозита ПЕК- Ni^0 (3)

Проведені дослідження показали, що перехід від ПЕК до ППМК- Me^{2+} супроводжується появою в ІЧ-спектрах двох смуг поглинання: в області частот $1516\text{--}1521\text{ см}^{-1}$ та $1742\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, причому перехід від ППМК- Cu^{2+} до нанокompозита ПЕК- Cu_2O викликає значне зростання їх інтенсивності, а до нанокompозита ПЕК- Ni^0 — лише незначне пониження.

Встановлено, що на відміну від ПЕК, ППМК- Me^{2+} і нанокompозити характеризуються мікрогетерогенною структурою, при цьому перехід від ППМК- Me^{2+} до нанокompозитів супроводжується в разі наночастинок Cu_2O зменшенням ефективного розміру l_p мікрообластей гетерогенності від 11 до 6 нм, а в разі наночастинок Ni^0 — від 37 до 35 нм. Зміна параметра l_p при переході від ППМК- Me^{2+} до нанокompозитів повністю корелює зі зниженням величини структурного склування T_g за даними термомеханічного аналізу.

1. Gates B. C., Guezi L., Knosinger H. Metal Clusters in Catalysis. – Amsterdam: Elsevier, 1986. – 234 p.
2. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. – Москва: Химия, 2000. – 672 с.
3. Nicolais L. Metal-Polymer Nanocomposites. – New York: Wiley, 2005. – 319 p.
4. Сергеев Г. Б. Нанохимия. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 288 с.
5. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Валуева С. П. и др. От тройных интерполиэлектролит-металлических комплексов к нанокompозитам полимер-металл // Рос. нанотехнологии. – 2006. – **1**, № 1. – С. 191–200.
6. Kratky O., Pilz I., Schmitz P. J. Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample // J. Coll. Interface Sci. – 1966. – **21**, No 1. – P. 24–34.
7. Goddard R. G., Cooper S. L. Polyurethane cationomers with pendant trialkylammonium groups // Macromolecules. – 1995. – **28**, No 5. – P. 1390–1401.
8. Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248 с.
9. Ruland W. Small-angle scattering of two phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law // J. Appl. Cryst. – 1971. – **4**, No 1. – P. 70–73.
10. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – **B247**. – S. 835–843.

В. Л. Демченко, В. И. Штомпель, С. В. Рябов, С. М. Кобылинский,
член-корреспондент НАН Украины Ю. Ю. Керча

Микрогетерогенная структура и термомеханические свойства тройных полимер-металлических систем

Комплексом структурных методов исследована структурная организация тройных полиэлектролит-металлических комплексов, полученных на основе полиэлектролитного комплекса с эквимольным соотношением противоположно заряженных полиэлектролитов (пектина и полиэтиленimina) и катионов переходных металлов Cu^{2+} или Ni^{2+} , а также нанокомпозитов, наполнителем которых являлись наночастицы Cu_2O или Ni^0 . Показано, что в результате химического восстановления катионов металлов Cu^{2+} и Ni^{2+} в объеме тройных полиэлектролит-металлических комплексов происходит образование нанокомпозита со средним размером наночастиц Cu_2O — 8 нм и Ni^0 — 6 нм.

V. L. Demchenko, V. I. Shtompel, S. V. Riabov, S. M. Kobylinskyu,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine Yu. Yu. Kercha

Microheterogeneous structure and thermomechanical properties of triple polymer-metal systems

The structural organization of the triple polyelectrolyte-metal complexes based on a polyelectrolyte complex with equimolar relation of oppositely charged polyelectrolytes (pectin and polyethyleneimine) and transition metal cations Cu^{2+} or Ni^{2+} , and nanocomposites filled by nanoparticles Cu_2O or Ni^0 is investigated by a number of structural methods. It is shown that, due to the chemical reduction of cations Cu^{2+} in triple polyelectrolyte-metal complexes, the formation of nanocomposites with the average size of nanoparticles Cu_2O and Ni^0 to be 8 and 6 nm, respectively, takes place.

О. І. Коротич, Ю. М. Самченко, З. Р. Ульберг,
член-кореспондент НАН України Л. Ф. Суходуб

Магнітні гідрогелі на основі акрилових мономерів

Нанокompозити на основі полімерних гідрогелів з інкорпорованими магнітними частинками — магнітні гідрогелі або ферогелі — мають унікальні властивості, що поєднують властивості як наповнювача (магнітостійкість), так і матриці (біосумісність, можливість інкорпорування широкого спектра лікарських препаратів). При використанні гідрогелів на основі “розумних” полімерів можна створювати системи для локальної гіпертермії і хіміотерапії ракових пухлин. Виходячи з практичної цінності даних систем, розглянуто вплив гідрофільно-гідрофобного балансу (спів)полімерної матриці та умов синтезу (температура, концентрація катіонів феруму) на утворення частинок магнетиту в поровому просторі полімерних матриць на основі акрилових мономерів (N-ізопропілакриламід, акриламід), а також досліджено їх фізико-хімічні властивості.

Гідрогелеві системи, особливо на основі “розумних” полімерів, широко використовують у медицині [1], фармакології та біології. Це пов’язано з їхньою здатністю змінювати фізико-хімічні властивості при зміні факторів навколишнього середовища, які за природою можна віднести до фізичних (температура, світло, електричне та магнітне поле) або хімічних (рН, іонна сила розчину).

Термочутливі полімерні системи на основі НППАА з температурою фазового переходу [2] близько 32–34 °С найбільш часто використовуються для розробки систем цільової доставки і контрольованого вивільнення лікарських препаратів. Це пов’язано з близькістю температури фазового переходу полімерної системи до температури людського тіла.

Температура фазового переходу визначається гідрофільно-гідрофобним балансом і може бути змінена при його співполімеризації з гідрофільними або з гідрофобними мономерами [3]. Крім гідрофільно-гідрофобного балансу макромолекули, температура фазового переходу дуже залежить від хімічної природи та концентрації (іонної сили) розчину, в якому знаходиться полімерна матриця [4–10].

Введення магнетиту (Fe_3O_4) до складу полімерних матриць дає змогу отримати гідрогелі з магнітними властивостями — ферогелі. При накладанні зовнішнього постійного магнітного поля ферогелі можна локалізувати в безпосередній близькості до органу-мішені, що є критично важливим при застосуванні високотоксичних лікарських засобів. У перемінному магнітному полі відбувається розігрівання ферогелів, яке пов’язане з перетворенням частинками магнетиту енергії магнітного поля в теплову енергію [11]. Таким чином, одним із перспективних напрямів використання ферогелів є розробка на їх основі систем адресної доставки та контрольованого вивільнення лікарських препаратів, а також систем для локальної магнітної гіпертермії (теплової обробки) [12–15] ракових пухлин.

У цій роботі досліджено процес утворення магнетиту в поровому просторі гідрогелів на основі НППАА і АА, розробку методів отримання на їх основі ферогелів, а також вивчено їх фізико-хімічні властивості.

Матеріали та методи дослідження. Для синтезу полімерних гідрогелів і нанокompозитів на їх основі використовували такі реагенти: НППАА (“Sigma Aldrich”, 97%) перекристалізовували з гексану та сушили під вакуумом; АА (“Merck”, $\geq 99,9\%$), МБА (“Merck”, 98%),

ПСА (“Sigma”, $\geq 98\%$), ТМЕД (“Merck”, $\geq 99\%$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“Бром”), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (“Ре-актив”, $\geq 98\%$), NaOH використовувалися без додаткового очищення.

(Спів)полімерні гідрогелі було отримано шляхом радикальної полімеризації мономерів у водному середовищі в атмосфері аргону (н. у.). Масова частка мономеру(ів) становила 20% реакційної суміші, зшиваючого агента — 0,2%, загальна концентрація ініціюючої суміші (ПСА та ТМЕД) — 0,08 моль/л. Як зшиваючий агент використовували біфункціональний мономер МБА. Для отримання гідрогелів у вигляді пластин полімеризацію проводили між двома скляними паралельними шаблонами, розділеними спейсером (1 мм).

Після закінчення полімеризації зразки промивали від непрореагованої композиції у дистильованій воді при кімнатній температурі. Відмивання гідрогелевих матриць контролювали за допомогою УФ спектрометра (“Specord M40”). Відмиті гідрогелеві зразки сушили на повітрі при кімнатній температурі до постійної маси.

На основі отриманих (спів)полімерних матриць було синтезовано нанокompозити з інкорпорованим магнетитом — магнітні гідрогелі або ферогелі. Магнетит до складу гідрогелів вводився шляхом його синтезу в поровому просторі полімерних матриць за реакцією осадження:



На першій стадії проводили насичення полімерної матриці катіонами феруму. Для цього висушену полімерну матрицю заливали надлишком водного розчину солей дво- й тривалентного феруму із співвідношенням 1 : 2. На другій стадії для утворення магнетиту полімерну матрицю, насичену катіонами феруму, обробляли 10%-м розчином NaOH .

Рівноважний ступінь набухання гідрогелів вивчали ваговим методом у воді та водних розчинах солей феруму при різних температурах. Для цього висушені гідрогелі заливали надлишком дисперсійного середовища і ставили в термостат “ТС-1/80 СПН” при заданій температурі. Через 24 год зразки діставали, фільтрувальним папером видаляли надлишок рідини з поверхні та зважували з точністю до четвертого знака після коми на вагах “Axis”.

Розрахунок рівноважного ступеня набухання Q (г/г) гідрогелів проводили за такою формулою:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0},$$

де m_0 — маса ксерогелю, г; m — маса зразка, що набухнув до рівноважного стану, г.

Електронні мікрофотографії зразків були отримані на сканувальному електронному мікроскопі марки JSM 6700F з енергією електронів 5 кВ. Вимірювання проводили в режимі вторинних відбитих електронів. Зразки, що висушені при кімнатній температурі, кріпили на електропровідний скотч і покривали шаром платини (20 нм).

Вимірювання намагніченості і магнітної сприйнятливості полімерних ферогелів проводили на автоматизованому комплексі PPMS-9 при 300 К. Статистичну обробку результатів вимірювань здійснювали з використанням t -критерію для довірчої області $P_{0,95}$, кількість паралельних вимірювань становила 3–10.

Систематичну похибку визначення рівноважного ступеня набухання ΔQ_c розраховували за формулою:

$$\Delta Q_c = \left(\frac{1}{m_0} + \frac{m}{m_0^2} \right) \Delta m = \frac{m_0 + m}{m_0^2} \Delta m$$

(тут $\Delta m = 0,0001$).

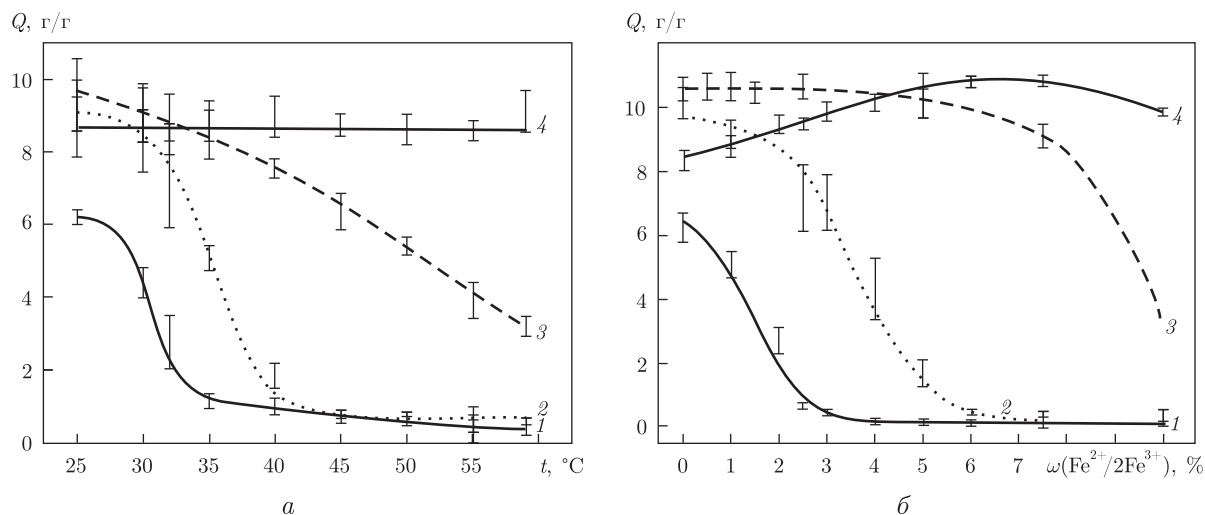


Рис. 1. Залежність рівноважного ступеня набухання у воді при різних температурах (а) та водних розчинах катіонів феруму при 25 °С (б) (спів)полімерних гідрогелів на основі НІПАА і АА: 1 – 100% НІПАА; 2 – 95% НІПАА; 3 – 75% НІПАА; 4 – 0% НІПАА

Для розрахунку випадкової похибки $\Delta Q_{\text{в}}$ використовували формулу

$$\Delta Q_{\text{в}} = \pm t \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{Q})^2}{n(n-1)}}.$$

Кінцевий результат вимірювання рівноважного ступеня набухання розраховували таким чином:

$$\bar{Q} \pm [\Delta Q_{\text{с}} + \Delta Q_{\text{в}}],$$

де \bar{Q} – середньоарифметичне значення рівноважного ступеня набухання.

Результати та їх обговорення. Фазові переходи в матрицях досліджували ваговим методом при вимірюванні рівноважного ступеня набухання при різних температурах. Так, у міру заміщення ланок НІПАА ланками АА (рис. 1, а) спостерігається перехід від різкого фазового переходу (при високих концентраціях НІПАА) до плавного (при концентраціях НІПАА 75–25%) з подальшою втратою термочутливості при концентраціях НІПАА 25% і менше. При цьому температура фазового переходу збільшується із збільшенням кількості ланок АА. Так, НКТР гомополімерної матриці на основі НІПАА становить близько 34 °С, для співполімерів НІПАА та АА НКТР збільшується і становить відповідно 42 °С при 95% вмісті НІПАА.

Розглянемо тепер отримання ферогелів шляхом синтезу магнетиту в поровому просторі зшитих (спів)полімерних матриць, що містять мономерні ланки НІПАА та АА у різних співвідношеннях.

Кількість інкорпорованого магнетиту визначає магніточутливість отриманих ферогелів. Тому дослідження процесу набухання гідрогелів різного хімічного складу залежно від концентрації розчинів катіонів феруму дозволило оптимізувати процес синтезу магнітних часток у полімерних нанореакторах. Було встановлено (див. б на рис. 1), що рівноважний

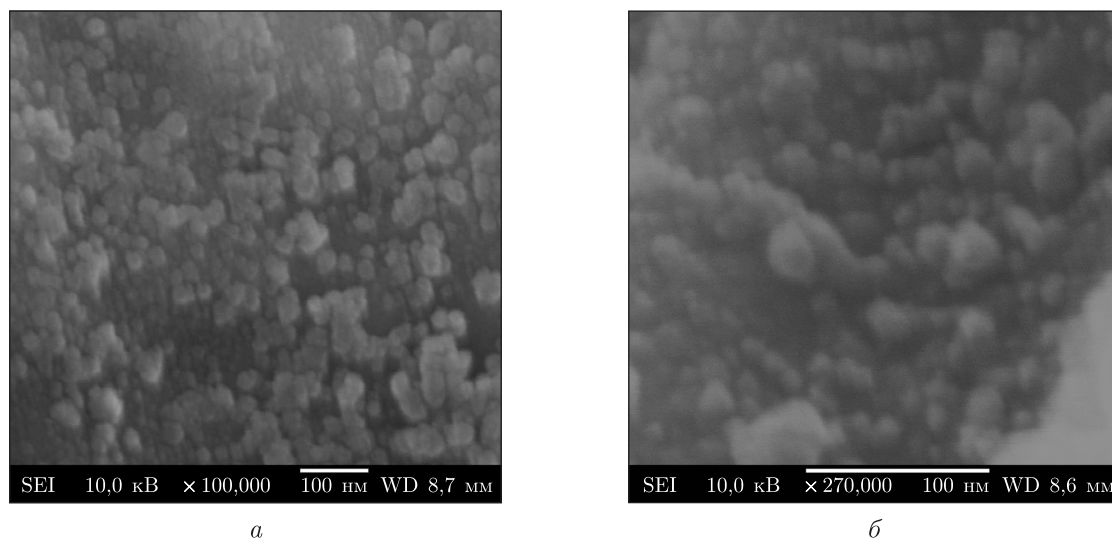


Рис. 2. Електронні мікрофотографії (СЕМ) співполімерних ферогелів (НІПАА — 75%, АА — 25%, МВА — 0,2%), синтезованих у розчинах з різною концентрацією катіонів феруму: *a* — 1% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$; *б* — 5% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$

ступінь набухання гомополімерного гідрогелю на основі АА збільшується при збільшенні концентрації катіонів феруму з подальшим незначним зниженням при концентраціях, вищих за 6%. Гідрогель, що містить ланки НІПАА, веде себе зовсім іншим чином. Так, гомополімерний гідрогель на основі НІПАА переходить в сколапсований стан при масовій концентрації катіонів феруму близько 2,15%. Для співполімерного гідрогелю з 95%-м вмістом НІПАА критична концентрація, при якій відбувається фазовий перехід, збільшується і становить 4,5%. У свою чергу рівноважний ступінь набухання співполімерної матриці з 75%-м вмістом НІПАА майже не змінюється при концентраціях катіонів феруму до 6%, після чого спостерігається різке зниження ступеня набухання.

Вказані закономірності можна пояснити таким чином. Гідратація гідрофобного фрагмента НІПАА (ізопропільної групи) визначає фізичні властивості системи та відповідає за перебування гідрогелю в набухломому стані. Присутність солей в свою чергу руйнує водневі зв'язки та змінює взаємодію між полімером і розчинником, що і сприяє процесам дегідратації ізопропільного фрагмента та переходу гідрогелю в сколапсований стан. При заміщенні ланок НІПАА ланками гідрофільного АА критична концентрація катіонів феруму збільшується, оскільки гідрофобні фрагменти стають розділеними акриламідними ланками, що перешкоджає їх агрегації.

Як видно з електронних мікрофотографій, частки магнетиту, що синтезовані в поровому просторі полімерних матриць при концентрації катіонів феруму 1% є нанорозмірними і практично монодисперсними з розміром близько 20 нм (рис. 2, *a*). Із збільшенням концентрації магнетиту в ферогелях розмір його частинок та їх полідисперсність дещо збільшується (див. *б* на рис. 2).

На рис. 3, *a* наведено криві намагнічення співполімерних ферогелів, синтезованих у розчинах катіонів феруму з різною концентрацією (0,5% й 2,5% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$). Так, наявність петлі гістерезису свідчить про те, що розмір синтезованих у поровому просторі частинок магнетиту становить більше 10 нм, тобто магнітні частки є багатодоменими, що підтверджується також даними електронної мікроскопії. Для отриманих ферогелів характерні низькі

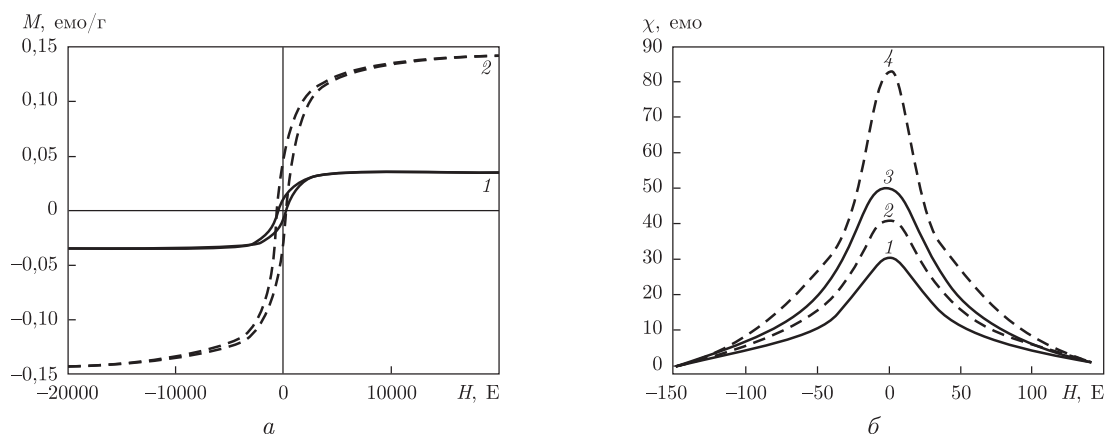


Рис. 3. Магнітні петлі гістерезису (1) та магнітна сприйнятливність (2) співполімерних ферогелів (95% НПАА, АА — 5%), синтезованих у водних розчинах катіонів феруму з різною концентрацією: а: 1 — 0,5% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$ (0,2% МБА), 2 — 2,5% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$ (0,2% МБА); б: 1 — 0,5% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$ (0,2% МБА), 2 — 0,5% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$ (0,04% МБА), 3 — 2,5% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$ (0,2% МБА), 4 — 2,5% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$ (0,04% МБА)

значення залишкової намагніченості — близько 0,01 емо/г (крива 1) й 0,04 емо/г (крива 2). Про магнітом'якість отриманих ферогелів свідчить невелике значення коерцитивної сили. Крім того, концентрація інкорпорованого магнетиту збільшується із збільшенням концентрації розчинів катіонів феруму (намагніченість насичення 0,03 емо/г (крива 1) й 0,14 емо/г (крива 2) при 1 й 2,5% катіоні феруму відповідно). При однакових концентраціях катіонів феруму частинка інкорпорованого магнетиту збільшується із зменшенням частоти зшивки, тобто із збільшенням порового простору полімерної матриці, доступного для утворення частинок магнетиту (див. б на рис. 3).

Оскільки на основі розроблених ферогелів передбачається створення не тільки систем для магнітної гіпертермії, а й терапевтичних систем для цільової доставки та керованого вивільнення лікарських препаратів, то отриманим ферогелям повинен бути притаманний комплекс властивостей, які іноді суперечать одна одній і вимагають оптимізації складу ферогелів.

З одного боку, магнітокерованість та здатність нагріватися у зовнішньому перемінному магнітному полі визначається високим вмістом магнітного наповнювача. Відзначимо, що істотну роль відіграє і полімерна складова розроблених магнітних наноконкомпозитів, оскільки саме вона відповідальна за фазовий перехід між набухлим і сколапсованим станом під впливом зміни температури та за можливість іммобілізації широкого спектра лікарських препаратів. Залежність рівноважного ступеня набухання від температури для вихідної матриці й ферогелів із різним вмістом магнетиту наведено на рис. 4, з якого видно, що синтезовані гідрогелеві наноконкомпозити з інкорпорованим магнетитом зберігають термочутливі властивості, хоча їх рівноважний водовміст та інтенсивність фазового переходу дещо поступаються ненаповненій полімерній матриці. Це пояснюється тим, що при збільшенні вмісту магнетиту в полімерній матриці, з одного боку, зменшується вільний простір, який може займати вода, а з іншого — наночастинки магнетиту стерично перешкоджають колапсу матриці та дифузії води.

Таким чином, отримання магнітних гідрогелів у результаті синтезу наночастинок магнетиту в поровому просторі полімерної матриці має ряд переваг (наприклад, відсутність агрегації наночастинок), але в той самий час є недостатньо вивченим. Тому нами було

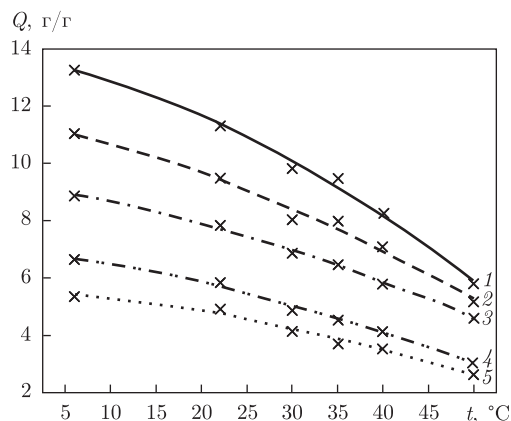


Рис. 4. Залежність рівноважного ступеня набухання співполімерної матриці та ферогелів на її основі, отриманих у розчинах з різною концентрацією катіонів феруму, від температури (НППАА — 75%, АА — 25%, 0,2% МБА):

1 — вихідна матриця; 2 — 1% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$; 3 — 2,5% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$; 4 — 5% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$; 5 — 7,5% $\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$

розглянуто вплив гідрофільно-гідрофобного балансу та концентрації катіонів феруму на процес утворення частинок магнетиту в нанокмірках співполімерних гідрогелів, а також досліджено фізико-хімічні властивості отриманих магнітних наноккомпозитів. Показано, що оптимальними властивостями з точки зору практичного використання володіє співполімерний ферогель з вмістом НППАА й АА 95 й 5% відповідно. Для нього характерний як різкий фазовий перехід (для максимально ефективного вивільнення інкорпорованих ліків), так і висока магніточутливість. Отже, вказаний метод синтезу термочутливих ферогелів дає змогу отримати системи, що одночасно володіють термо- і магніточутливістю і на основі яких можуть бути створені терапевтичні системи нового покоління для лікування раку і доставки лікарських препаратів.

1. Pal K., Banthia A. K., Majumdar D. K. Polymeric hydrogels: characterization and biomedical applications – a mini review // *Des. Monomers Polym.* – 2009. – **12**. – P. 197–201.
2. Plate N. A., Lebedeva T. L., Valuev L. I. Lower critical solution temperature of N-alkyl-substituted polyacrylamides // *Polymer J.* – 1999. – **31**, No 1. – P. 21–23.
3. Samchenko Yu., Ulberg Z., Korotykh O. Multipurpose smart hydrogel systems // *Advances in Coll. Interface Sci.* – 2011. – **168**. – P. 247–262.
4. Eeckman F., Amighi K., Moes A. J. Effect of some physiological and non-physiological compounds on the phase transition temperature of thermoresponsive polymers intended for oral controlled-drug delivery // *Internat. J. Pharmaceutics.* – 2001. – **222**. – P. 259–265.
5. Liu X.-M., Wang L.-S., Wang L. et al. The effect of salt and pH on the phase-transition behaviors of temperature-sensitive copolymers based on N-isopropylacrylamide // *Biomaterials.* – 2004. – **25**. – P. 5659–5663.
6. Schild H. G., Tirrell D. A. Interaction of poly(N-isopropylacrylamide) with sodium n-alkyl sulfates in aqueous solution // *Langmuir.* – 1991. – **7**. – P. 665–670.
7. Schild H. G., Tirrell D. A. Microcalorimetric detection of lower critical solution temperature in aqueous polymer solution // *J. Phys. Chem.* – 1990. – **94**. – P. 4352–4357.
8. Miyagishi S., Takagi M., Kadono S. et al. Effect of amino acid surfactants on phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) gel // *J. Coll. Interface Sci.* – 2003. – **261**. – P. 191–194.
9. Frank H. S., Wen W. Y. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure // *Discus. Faraday Society.* – 1957. – **24**. – P. 133–135.
10. Ataman M. Properties of aqueous salt solutions of poly(ethylene oxide). Cloud points, theta temperatures // *Coll. and Pol. Sci.* – 1987. – **265**. – P. 19–25.

11. *Ang K. L., Venkatraman S., Ramanujan R. V.* Magnetic PNIPA hydrogels for hyperthermia applications in cancer therapy // *Mat. Sci. Eng. C.* – 2007. – **27**. – P. 347–352.
12. *Mitsumori M., Hiraoka M., Shibata T. et al.* Targeted hyperthermia using dextran magnetite complex: a new treatment modality for liver tumors // *Hepatogastroenterol.* – 1996. – **43** (12). – P. 1431–1436.
13. *Lao L. L., Ramanujan R. V.* Magnetic and hydrogel composite materials for hyperthermia applications // *J. Mat. Sci.: Mat. Med.* – 2004. – **15**. – P. 1061–1065.
14. *Babincova M., Leszczynska D., Sourivong P.* Superparamagnetic gel as a novel material for electromagnetically induced hyperthermia // *J. Magn. Magn. Mat.* – 2001. – **225**. – P. 109–113.
15. *Shinkai M.* Functional magnetic particles for medical application // *J. Biosci. Bioeng.* – 2002. – **94**, No 6. – P. 606–610.

*Інститут біологічної хімії
ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ
Медичний інститут Сумського
державного університету*

Надійшло до редакції 01.10.2012

Е. І. Коротич, Ю. М. Самченко, З. Р. Ульберг,
член-корреспондент НАН України **Л. Ф. Суходуб**

Магнитные гидрогели на основе акриловых мономеров

Наноконкомпозиты на основе полимерных гидрогелей с инкорпорированными магнитными частицами — магнитные гидрогели или феррогели — имеют уникальные свойства, объединяющие свойства как наполнителя (магниточувствительность), так и матрицы (биосовместимость, возможность инкорпорировать широкий спектр лекарственных препаратов). При использовании гидрогелей на основании “разумных” полимеров могут быть созданы системы для локальной гипертермии и химиотерапии раковых опухолей. Исходя с практической ценности данных систем, рассмотрено влияние гидрофильно-гидрофобного баланса (со)полимерной матрицы и условия синтеза (температура, концентрация катионов ферума) на образование частиц магнетита в поровом пространстве полимерных матриц на основе акриловых мономеров (N-изопропилакриламид, акриламид), а также исследованы их физико-химические свойства.

O. I. Korotych, Yu. M. Samchenko, Z. R. Ulberg,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **L. F. Sukhodub**

Magnetic hydrogels based on acrylic monomers

Nanocomposites based on polymeric hydrogels with incorporated magnetic particles — magnetic hydrogels or ferrogels — have a unique set of properties, by combining the properties of a filler (magnetosensitivity) and a matrix (biocompatibility, capability to incorporate a wide range of pharmaceuticals, etc.). Systems for local hyperthermia and chemotherapy of cancer can be created using hydrogels based on “smart” polymers. Based on the practical value of these systems, the influence of the hydrophilic-hydrophobic balance of (co)polymeric matrices and the conditions of synthesis (temperature and concentration of iron cations) on the formation of magnetite particles in the pore space of a polymeric matrix based on acrylic monomers (N-isopropylacrylamide and acrylamide) is examined. Physico-chemical properties are investigated as well.

Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків,
 член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник,
 В. В. Полубінський

Синтез та кристалічна структура ніобатостанату та танталостанату барію

Термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів синтезовано сполуки $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$), методом рентгенівської дифракції на порошках визначено їх кристалічні шаруваті перовськітоподібні структури (ШПС). Встановлено належність кристалічних структур сполук $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$) до структурного типу $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$. Параметри елементарних комірок $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$, нм: $a = 0,58021(3)$, $c = 4,2553(3)$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}$); $a = 0,5798(1)$, $c = 4,263(1)$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Ta}$); просторова група R-3m. Значення факторів недостовірності $R_{\text{В}}$ дорівнюють 0,061 ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}$) й 0,067 ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Ta}$). Проаналізовано особливості ШПС сполук $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ та встановлено взаємозв'язки склад-будова ШПС.

Підвищений інтерес до сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($\text{A} - \text{Ba}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Nd}$; $\text{B} - \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}$; $n = 6$) із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) зумовлений наявністю у керамік на їх основі комплексу діелектричних характеристик, які відповідають вимогам сучасної мікрохвильової техніки [1–5]. Розуміння природи електрофізичних властивостей сполук $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ неможливе без знання деталей їх кристалічної будови, проте незначна кількість таких сполук ускладнює розв'язання цієї задачі.

У даній роботі виконано дослідження можливості утворення та визначення кристалічної структури перших олововмісних сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з $n = 6$ складу $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$).

Полікристалічні зразки сполук $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$) синтезували термообробкою ($T = 1570 \text{ K}$, $\tau = 5$ год) шихти спільноосаджених гідроксикарбонатів зі співвідношенням $\text{Ba} : \text{B}^{\text{V}} : \text{Sn} = 6 : 4 : 1$. Як вихідні речовини використано водні розчини BaCl_2 й SnCl_4 марок “х. ч.” та метанольні розчини NbCl_5 й TaCl_5 марок “о. с. ч.”. Осаджувач — водний розчин аміаку і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з $\text{pH} \approx 8,5$. Рентгенівські дифракційні спектри сполук $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ записано на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [6].

Дифрактограми сполук $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$) виявилися подібними до дифрактограм відомих сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з $n = 6$. Їх індексування показало належність структури $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$) до тригональної сингонії. Систематика погасань відбиттів, а також особливості будови ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з $n = 6$ (чергування шарів AO_3 за типом $(\text{gkkkk})_3$ [5]) вказують на належність ШПС $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ до центросиметричної просторової групи R-3m.

Визначення ШПС сполук $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$) проведено методом порошку із початковими моделями структури з просторовою групою R-3m, для побудови яких використано структурні дані сполуки $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ [7]. Зівставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

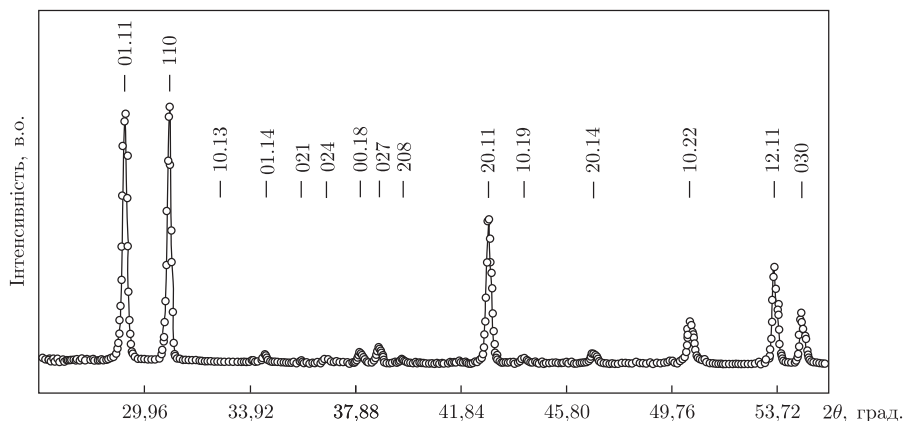


Рис. 1. Фрагмент дифракційного спектра порошків (крапки) та розрахунковий спектр (суцільна лінія) сполуки $Ba_6Nb_4SnO_{18}$ ($CuK\alpha_1$ випромінювання)

Результати уточнення моделей структури $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ (B^V — Nb, Ta), а також їх дифракційні дані демонструють рис. 1–3 і табл. 1, 2. Уточнені при розрахунку структури складу $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ у межах похибки визначення відповідали експериментально заданим.

ШПС сполук $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ (B^V — Nb, Ta) виявилися, як і очікувалося, близькими одна до одної. Побудовані ШПС з двовимірних (нескінченних у напрямках осей X й Y) перовськітоподібних блоків завтовшки в п'ять шарів октаєдрів MeO_6 (див. рис. 2). При цьому безпосередній зв'язок між зовнішньоблочними октаєдрами MeO_6 сусідніх перовськітоподібних блоків у ШПС $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ (B^V — Nb, Ta) є відсутнім. Блоки розділені зовнішньоблочним шаром деформованих кубооктаєдрів $Ba(2)O_{12}$ та утримуються разом за допомогою зв'язків

Таблиця 1. Кристалографічні дані сполук $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ (B^V — Nb, Ta)

Позиція	Атом	$Ba_6Nb_4SnO_{18}$				$Ba_6Ta_4SnO_{18}$			
		X	Y	Z	З. п.*	X	Y	Z	З. п.*
6c	Ba(1)	0	0	0,1384(4)	1	0	0	0,1360(5)	1
6c	Ba(2)	0	0	0,3136(3)	1	0	0	0,3168(4)	1
6c	Ba(3)	0	0	0,4137(3)	1	0	0	0,4127(5)	1
6c	B^V (1)	0	0	0,0500(4)	1	0	0	0,0529(3)	0,75(4)
6c	Sn(1)	—	—	—	—	0	0	0,0529(3)	0,25(4)
6c	B^V (2)	0	0	0,2243(5)	1	0	0	0,2235(4)	0,75(4)
6c	Sn(2)	—	—	—	—	0	0	0,2235(4)	0,25(4)
3b	Sn(3)	0	0	0,5	1	—	—	—	—
3b	Ta(3)	—	—	—	—	0	0	0,5	1
18h	O(1)	0,503(2)	$-x$	0,142(1)	1	0,487(1)	$-x$	0,136(2)	1
18h	O(2)	0,495(1)	$-x$	0,306(1)	1	0,491(1)	$-x$	0,302(1)	1
18h	O(3)	0,502(2)	$-x$	0,419(1)	1	0,502(2)	$-x$	0,419(2)	1
Пр. група		R-3m (no 166)				R-3m (no 166)			
Параметри ґратки, нм		$a = 0,58021(3)$, $c = 4,2553(3)$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$				$a = 0,5798(1)$, $c = 4,263(1)$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$			
Незалежні відбиття		256				234			
Загальний ізотропний		$0,23(2) \cdot 10^{-2}$				$0,55(2) \cdot 10^{-2}$			
В-фактор, нм ²									
Фактор недостовірності		$R_B = 0,061$				$R_B = 0,067$			

*Заповнення позиції.

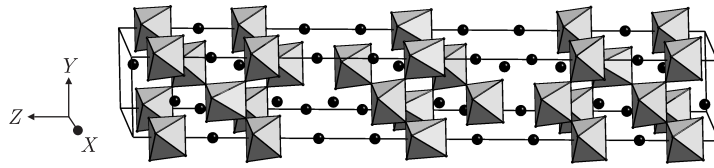


Рис. 2. Структура сполуки $\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ у вигляді октаедрів $(\text{Ta},\text{Sn})\text{O}_6$ та атомів Ва

—O—Ba(2)—O—. Із 12 атомів оксигену зовнішньоблочного поліедра $\text{Ba}(2)\text{O}_{12}$ дев'ять (шість O(2) та три O(3)) належать до того самого блока, що й атоми Ва(2), а три атоми O(2) — до сусіднього (див. рис. 3). Координаційним поліедром внутрішньоблочних атомів Ва(1) і Ва(3) також є кубооктаедр.

Необхідність “зшивання” в ШПС $\text{Ba}_6\text{B}_4\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} — \text{Nb}, \text{Ta}$) перовськітоподібних блоків між собою через зв'язки —O—Ba(2)—O— обумовлює більшу деформацію зовнішньоблочних поліедрів $\text{Ba}(2)\text{O}_{12}$ у порівнянні з внутрішньоблочними кубооктаедрами $\text{Ba}(1)\text{O}_{12}$ й $\text{Ba}(3)\text{O}_{12}$.

Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації (Δ) поліедрів BaO_{12} , NbO_6 , TaO_6 , SnO_6 та $(\text{Ta},\text{Sn})\text{O}_6$ у кристалічній структурі сполук $\text{Ba}_6\text{B}_4\text{SnO}_{18}$

$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$		$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$	
атоми	d , нм	атоми	d , нм
Ba(1)—3O(3)	0,278(2)	Ba(1)—3O(3)	0,271(2)
3O(1)	0,279(2)	6O(1)	0,290(2)
6O(1)	0,291(3)	3O(1)	0,318(3)
Ba(1)—O _{сеп}	0,285	Ba(1)—O _{сеп}	0,292
$\Delta\text{Ba}(1)\text{O}_{12}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ba}(1)\text{O}_{12}$	$33 \cdot 10^{-4}$
Ba(2)—3O(2)*	0,258(1)	Ba(2)—3O(2)*	0,258(2)
6O(2)	0,292(2)	6O(2)	0,297(3)
3O(3)	0,328(3)	3O(3)	0,340(3)
Ba(2)—O _{сеп}	0,2925	Ba(2)—O _{сеп}	0,298
$\Delta\text{Ba}(2)\text{O}_{12}$	$72 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ba}(2)\text{O}_{12}$	$95 \cdot 10^{-4}$
Ba(3)—3O(2)	0,278(2)	Ba(3)—3O(2)	0,259(2)
6O(3)	0,291(3)	3O(1)	0,287(2)
3O(1)	0,313(3)	6O(3)	0,291(2)
Ba(3)—O _{сеп}	0,293	Ba(3)—O _{сеп}	0,282
$\Delta\text{Ba}(3)\text{O}_{12}$	$19 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ba}(3)\text{O}_{12}$	$23 \cdot 10^{-4}$
Nb(1)—3O(2)	0,198(1)	(Ta, Sn)(1)—3O(2)	0,199(1)
3O(3)	0,225(2)	3O(3)	0,217(2)
Nb(1)—O _{сеп}	0,2115	(Ta, Sn)(1)—O _{сеп}	0,208
$\Delta\text{Nb}(1)\text{O}_6$	$41 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Ta},\text{Sn})(1)\text{O}_6$	$19 \cdot 10^{-4}$
Nb(2)—3O(3)	0,197(2)	(Ta, Sn)(2)—3O(3)	0,198(1)
3O(1)	0,216(2)	3O(1)	0,212(2)
Nb(2)—O _{сеп}	0,2065	(Ta, Sn)(2)—O _{сеп}	0,205
$\Delta\text{Nb}(2)\text{O}_6$	$21 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Ta}, \text{Sn})(2)\text{O}_6$	$12 \cdot 10^{-4}$
Sn—6O(1)	0,200(3)	Ta—6O(1)	0,202(2)
Sn—O _{сеп}	0,200	Ta(3)—O _{сеп}	0,202
ΔSnO_6	0	$\Delta\text{Ta}(3)\text{O}_6$	0

Примітка. Ступінь деформації поліедрів MeO_n у кристалічній структурі $\text{Ba}_6\text{B}_4\text{SnO}_{18}$ розраховували за такою формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$, де R_i — відстані $\text{Me}-\text{O}$; \bar{R} — середня відстань $\text{Me}-\text{O}$; n — координаційне число [8].

*Міжблочна відстань (O2 — атом оксигену октаедра $\text{Me}(1)\text{O}_6$ із сусіднього перовськітоподібного блока).

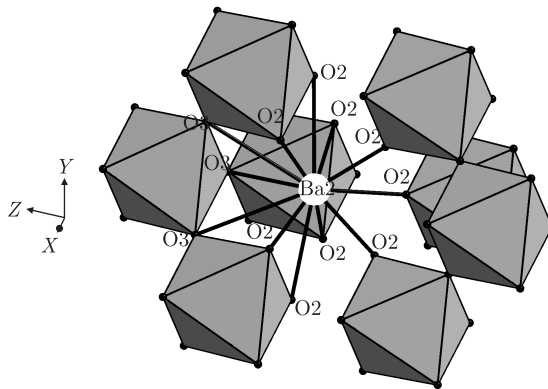


Рис. 3. Будова міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі сполуки $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$

Як показали результати уточнення структури, найбільш істотна відмінність між ШПС $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ полягає в характері розподілу атомів типу В у межах п'ятишарового перовськітоподібного блока. В ШПС $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ розподіл атомів Nb й Sn має повністю упорядкований характер з локалізацією атомів Sn лише в центральній частині п'ятишарового перовськітоподібного блока, а атомів ніобію тільки в зовнішньоблочному та проміжному шарах перовськітоподібного блока. Характер локалізації атомів Ta й Sn у ШПС $\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ є частково упорядкованим із статистичним розподілом атомів Sn й Ta по (Ta,Sn)(1) і (Ta,Sn)(2) позиціях перовськітоподібного блока і розташуванням у центральній частині блока лише атомів Ta (див. табл. 1).

Тенденція до упорядкування в іонних кристалах визначається в основному різницею іонних зарядів Δq і радіусів ΔR_B та електронною будовою катіонів. Оскільки розмір і заряд іона Nb^{5+} однакові з іоном Ta^{5+} , то це дає підстави стверджувати, що різний розподіл Sn^{4+} , Nb^{5+} й Ta^{5+} у ШПС $\text{Ba}_6\text{B}_4\text{SnO}_{18}$ зв'язаний в основному з електронною будовою катіонів Nb^{5+} й Ta^{5+} . На користь цього висновку свідчить також схожість характеру локалізації атомів чотиривалентних елементів у ШПС $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ [7]. Хоча в ШПС $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ розподіл атомів титану та ніобію має частково впорядкований характер, але основна частина атомів титану зосереджена в центральному та проміжному шарах перовськітоподібного блока, а частка атомів ніобію є найбільшою в зовнішньоблочному та проміжному шарах блока.

Зіставлення довжин зв'язків $\text{Me}-\text{O}$ та ступенів деформації (Δ) октаедрів MeO_6 у ШПС $\text{Ba}_6\text{B}_4\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^V - \text{Nb}, \text{Ta}$) показало, що центральні октаедри перовськітоподібних блоків $\text{Sn}(3)\text{O}_6$ й $\text{Ta}(3)\text{O}_6$ є практично ідеальними (їх $\Delta = 0$), у той час як для октаедрів $\text{Nb}(1)\text{O}_6$, $\text{Nb}(2)\text{O}_6$, (Ta,Sn)(1) O_6 та (Ta,Sn)(2) O_6 характерними є досить значні різниці в довжинах зв'язків $\text{Me}-\text{O}$ (0,014–0,027 нм) та величина Δ ($(12-41)10^{-4}$) (див. табл. 2). Найдеформованішими є зовнішньоблочні октаедри $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ й (Ta,Sn)(1) O_6 .

Таким чином, нами встановлено можливість отримання перших оловомісних п'ятишарових представників сімейства шаруватих сполук $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ складу $\text{Ba}_6\text{B}_4\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^V - \text{Nb}, \text{Ta}$) та визначено особливості будови їх ШПС. До їх числа насамперед слід віднести нестатистичний та значно відмінний характер локалізації атомів B^V й Sn у перовськітоподібних блоках ШПС сполук $\text{Ba}_6\text{B}_4\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^V - \text{Nb}, \text{Ta}$), який, безумовно, буде впливати на електрофізичні властивості цих сполук.

1. *Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K.* Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_nB_nO_{3n+2}$, $A^IA_{k-1}B_kO_{3k+1}$ and $A_mB_{m-1}O_{3m}$ // *Progr. Sol. State Chem.* – 2008. – **36**, No 4. – P. 253–387.
2. *Zhang H., Fang L., Dronskowski R. et al.* Some $A_6B_5O_{18}$ cation-deficient perovskites in the $BaO-La_2O_3-TiO_2-Nb_2O_5$ system // *Ibid.* – 2004. – **177**, No 11. – P. 4007–4012.
3. *Zhang H., Fang L., Su H.* Microwave dielectric properties of a new $A_6B_5O_{18}$ -type cation deficient perovskites: $Sr_3LaTi_2Nb_3O_{18}$ // *J. Mat. Sci.: Mater. Electron.* – 2009. – **20**, No 8. – P. 741–744.
4. *Fang L., Zhang H., Chen L. et al.* Preparation and characterization of new dielectric ceramics $Ba_5LnTi_2Nb_3O_{18}$ ($Ln = La, Nd$) // *Ibid.* – 2005. – **16**, No 1. – P. 43–46.
5. *Абакумов А. М., Антипов Е. В., Ковба Л. М. и др.* Сложные оксиды со структурами когерентного сращения // *Успехи химии.* – 1995. – **64**, № 8. – С. 769–780.
6. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // *Тез. доп. Другої міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”, 14–16 жовт., 1997.* – Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
7. *Duivenboden H. C., Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W.* Hexabarium titanium (IV) tetranioabate (V); a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data // *Acta Crystallogr.* – 1986. – **C42**, No 3. – P. 266–268.
8. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides // *Acta Crystallogr.* – 1976. – **A32**, No 5. – P. 751–767.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 10.09.2012

Ю. А. Титов, Н. Н. Белявина, В. Я. Марків,
член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, В. В. Полубинский**

Синтез и кристаллическая структура ниобатостанната и танталостанната бария

Термообработкой совместноосажденных гидроксокарбонатов синтезированы соединения $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ ($B^V - Nb, Ta$), методом рентгеновской дифракции на порошках определены их кристаллические слоистые перовскитоподобные структуры (СПС). Установлена принадлежность кристаллических структур соединений $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ ($B^V - Nb, Ta$) к структурному типу $Ba_6Nb_4TiO_{18}$. Параметры элементарных ячеек $Ba_6B_4^V SnO_{18}$, нм: $a = 0,58021(3)$, $c = 4,2553(3)$ ($B^V - Nb$); $a = 0,5798(1)$, $c = 4,263(1)$ ($B^V - Ta$), пространственная группа $R-3m$. Значения факторов недоверности R_B составляют $0,061$ ($B^V - Nb$) и $0,067$ ($B^V - Ta$). Проанализированы особенности СПС соединений $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ и установлены взаимосвязи состав – строение СПС.

Y. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik, V. V. Polybinskii**

Synthesis and crystal structure of barium niobatostannate and tantalostannate

$Ba_6B_4^V SnO_{18}$ ($B^V - Nb, Ta$) have been synthesized by heat treatment of co-precipitated hydroxycarbonates, and their crystal layer perovskite-like structures (LPS) are determined by X-ray powder diffraction. It is found that the crystal structures of $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ ($B^V - Nb, Ta$) belong to the $Ba_6Nb_4TiO_{18}$ -type structure. The cell constants of $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ are, nm: $a = 0.58021(3)$, $c = 4.2553(3)$ ($B^V - Nb$), $a = 0.5798(1)$, $c = 4.263(1)$ ($B^V - Ta$), and the space group is $R-3m$. The final R_B value is equal to 0.061 ($B^V - Nb$) and 0.067 ($B^V - Ta$). The peculiarities of LPS of $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ are analyzed, and the composition–constitution correlations of LPS have been identified.



УДК 581.1

В. В. Жук, Л. М. Бацманова, М. М. Мусієнко

Індукція екзогенним пероксидом водню адаптивної відповіді рослин пшениці на високотемпературний стрес

(Представлено академіком НАН України К. М. Ситником)

Показано, що екзогенний H_2O_2 в умовах дії високотемпературного стресу справляє сигнальну та регуляторну дію, що виявляється у підвищенні активності ключового ферменту антиоксидантної системи супероксиддисмутази, стабілізації активності аскорбатпероксидази і каталази через регуляцію окисно-відновних процесів.

Формування адаптивної відповіді вищих рослин на несприятливі умови середовища тісно пов'язане з процесами фотосинтезу, які є головними джерелами активних форм кисню (АФК) [1]. Високі температури викликають дисбаланс в роботі фотосистем, що спричиняє окиснювальний стрес і характеризується різким зростанням вмісту АФК [2]. Концентрація АФК контролюється швидкістю продукування і інтенсивністю утилізації антиоксидантами. Синглетний кисень до пероксиду водню (H_2O_2) відновлюється супероксиддисмутазою (СОД) [3]. Найбільш довгоживучою формою АФК є H_2O_2 , який транспортується з місць утворення по аквапоринових каналах на значні відстані і здатний виконувати сигнальні функції, зокрема в контролі рухів замикальних клітин продохів. Ключову роль у контролі метаболізму H_2O_2 надають аскорбат-глутатіоновому циклу, а головним відновлювачем H_2O_2 вважають аскорбатпероксидазу (АПО), яка функціонує в хлоропластах [4]. В утилізації H_2O_2 в цитозолі і пероксисомах головну роль відіграє каталаза. Останніми роками H_2O_2 розглядають як важливу сигнальну молекулу, яка бере участь у формуванні відповіді на стрес [5, 6]. Мета досліджень полягала у вивченні дії екзогенного H_2O_2 на рослини пшениці в умовах високотемпературного стресу.

Об'єктом дослідження були рослини озимої м'якої пшениці (*Triticum aestivum* L.) сорту Столична, яку вирощували в умовах водної культури протягом 14 діб, після чого рослини дослідних варіантів були оброблені методом обприскування 10^{-4} М водним розчином H_2O_2 . Частину оброблених і необроблених рослин прогрівали в повітряному термостаті при 45°C протягом 3 год. Через годину після дії високої температури та протягом наступних трьох діб відбирали зразки тканин першого листка. Ендогенний H_2O_2 екстрагували з гомогенізованої з калій-фосфатним буфером (рН 6,5) тканини, центрифугували 25 хв

© В. В. Жук, Л. М. Бацманова, М. М. Мусієнко, 2013

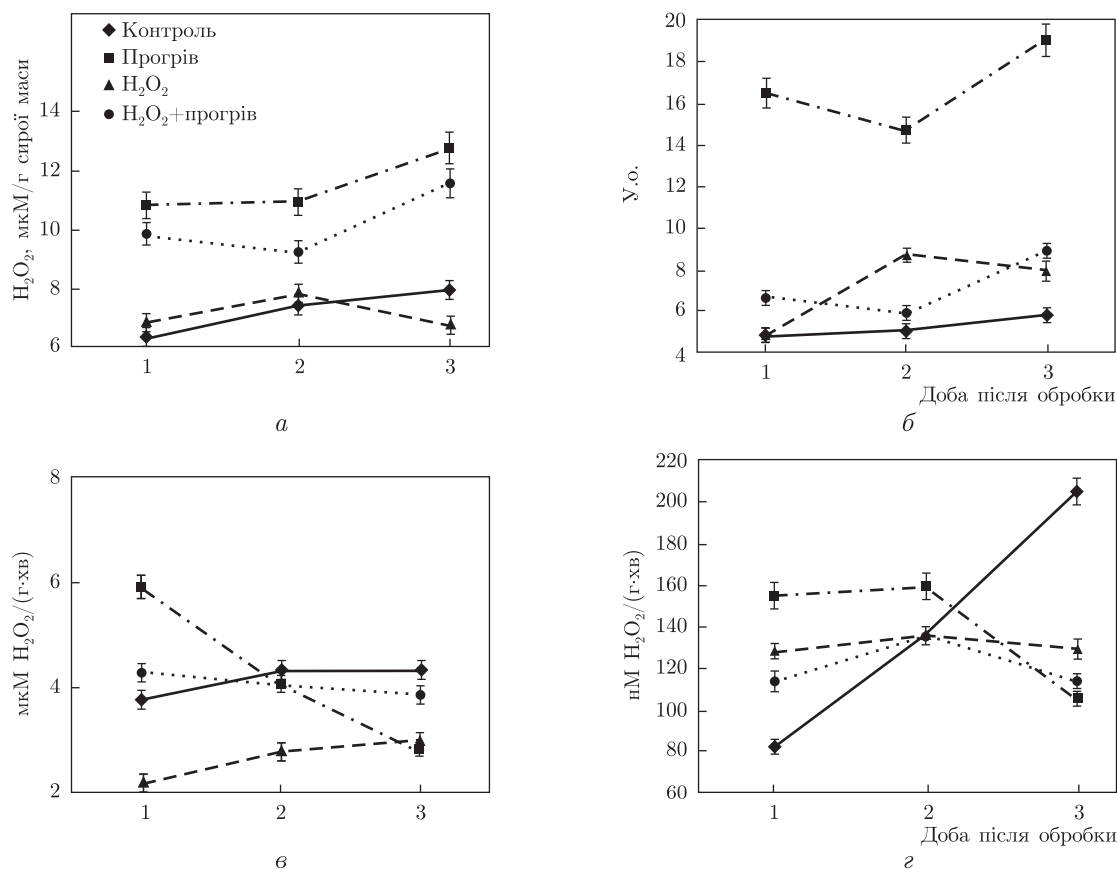


Рис. 1. Вплив високотемпературного стресу та екзогенного H₂O₂ на вміст ендogenous H₂O₂ (а), активність СОД (б), АПО (в) та каталази (г) в клітинах мезофілу листків пшениці сорту Столична

при 6000 г. До супернатанту додавали 0,1% сульфат титану в 20% H₂SO₄ і знову центрифугували 15 хв при 6000 г. Інтенсивність комплексу жовтого забарвлення вимірювали при 410 нм [7].

Активність антиоксидантних ферментів визначали після гомогенізації лисків у 50 мМ калій-фосфатному буфері (рН 7,0) на холоді з додаванням 0,1 мМ ЕДТА. Гомогенат центрифугували 20 хв при 12 000 г. Супернатант відбирали для визначення активності ферментів [8]. Активність супероксиддисмутази (СОД) (ЕС 1.15.1.1) вимірювали фотохімічним методом [9]. Одна одиниця СОД визначається як кількість ферменту, яка необхідна для 50% інгібування відновлення нітросинього тетразолію при 560 нм у присутності рибофлавіну на світлі. Активність каталази (ЕС 1.11.1.6) визначали в реакційній суміші, яка містила калій-фосфатний буфер (рН 7,0), 0,03% H₂O₂ і ферментний екстракт [10]. Виміри падіння оптичної густини H₂O₂ проводили при 240 нм. Активність АПО (ЕС 1.11.1.11) визначали за методом [11]. До ферментативного екстракту додавали калій-фосфатний буфер (рН 7,0), аскорбат у концентрації 0,5 мМ і запускали реакцію додаванням 0,1 мМ H₂O₂. Вимірювання падіння оптичної густини аскорбату проводили при 290 нм.

Встановлено, що після дії високої температури збільшувався вміст ендogenous H₂O₂ вдвічі порівняно зі значеннями контролю (рис. 1, а). Дія екзогенного H₂O₂ в оптимальних умовах вирощування незначно змінювала ендogenous вміст H₂O₂. В листках рослин,

які до прогріву були оброблені H_2O_2 , вміст ендogenous H_2O_2 був вищим, ніж у контролі, але нижчим, ніж у листках, які прогрівали без обробки. Отже, обробка рослин пшениці екзогенним H_2O_2 до прогріву індукувала зменшення рівня ендogenous H_2O_2 після дії високотемпературного стресу.

Обробка рослин пшениці H_2O_2 індукувала зростання активності антиоксидантних ферментів. Найбільше підвищувалася активність СОД після дії екзогенного H_2O_2 в оптимальних умовах вирощування рослин (див рис. 1, б). Прогрів підвищував активність СОД на другу та третю добу після стресового періоду. У оброблених до прогріву H_2O_2 рослин активність СОД незначно підвищувалася через годину після дії стресу та істотно зростала на третю добу відновного періоду. Протягом трьох діб активність СОД у всіх дослідних варіантах була вищою порівняно з контролем.

Обробка рослин H_2O_2 на 50% збільшувала активність АПО в оптимальних умовах вирощування (див рис. 1, в). Однак після прогріву необроблених H_2O_2 рослин пшениці активність АПО в клітинах мезофілу листків зменшувалася на 50% порівняно з контролем. У оброблених H_2O_2 рослин активність АПО після дії високої температури зростала на 10% порівняно з контролем і незначно зменшувалася на другу та третю добу відновного періоду.

Активність каталази в клітинах мезофілу першого листка в контрольному варіанті зростала більш ніж удвічі протягом трьох діб дослідження, що свідчить про швидке старіння листка (див. рис. 1, г). Обробка рослин H_2O_2 зменшувала активність каталази на третю добу. Прогрів оброблених та необроблених H_2O_2 рослин спричиняв незначні коливання активності каталази. Вивчення динаміки активності каталази свідчить про те, що екзогенний H_2O_2 та дія високотемпературного стресу затримували процеси старіння клітин мезофілу першого листка пшениці, які характеризуються різким зростанням активності каталази, що переважно функціонує в пероксисомах.

Таким чином, за допомогою екзогенного H_2O_2 було показано сигнальну дію цієї форми АФК на фотосинтезуючі клітини, яка виявилась у вигляді регуляції активності антиоксидантних ферментів за незначного впливу на ендogenous пул H_2O_2 .

1. Foyer Ch. H., Noctor G. Redox regulation in photosynthetic organisms: signaling, acclimation, and practical implications // *Antioxidants and Redox Signaling*. – 2009. – **11**, No 4. – P. 861–889.
2. Suzuki N., Mittler R. Reactive oxygen species and temperature stresses: a delicate balance between signaling and destruction // *Physiol. Plant*. – 2006. – **126**. – P. 45–51.
3. Бараненко В. В. Супероксиддисмутаза в клетках растений // *Цитология*. – 2006. – **48**, № 6. – С. 465–474.
4. Foyer Ch. H., Noctor G. Ascorbate and glutathione: the heart of the redox hub // *Plant Physiol*. – 2011. – **155**. – P. 2–18.
5. Hung S.-H., Yu Ch.-W., Lin Ch. Y. Hydrogen peroxide functions as a stress signal in plants // *Bot. Bull. Acad. Sin.* – 2005. – **46**. – P. 1–10.
6. Stone J. R., Yang S. Hydrogen peroxide signaling // *Cur. Opin. Plant Biol.* – 2002. – **5**. – P. 388–395.
7. Chen L.-M., Kao C.-H. Effect of excess copper on rice leaves: evidence for involvement of lipid peroxidation // *Bot. Bull. Acad. Sin.* – 1999. – **40**. – P. 283–287.
8. Rios-Gonzalez K., Erdei L., Lips S. H. The activity of antioxidant enzymes in maize and sunflower seedlings as affected by salinity and different nitrogen sources // *Plant Sci.* – 2002. – **162**. – P. 923–930.
9. Beyer W. F. Jr., Fridovich I. Assaying for superoxide dismutase activity: some large consequences of minor changes in conditions // *Anal. Biochim.* – 1987. – **161**. – P. 559–566.
10. Upadhyaya A., Sankhla D., Davis T. D. et al. Effect of paclobutrazol on the activities of some enzymes of activated oxygen metabolism and lipid peroxidation in senescing soybean leaves // *J. Plant Physiol.* – 1985. – **121**. – P. 453–461.

11. Nakano Y., Asada K. Hydrogen peroxide is scavenged by ascorbate specific peroxidase in spinach chloroplasts // Plant Cell Physiol. – 1981. – **22**, No 5. – P. 867–880.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 10.10.2012

В. В. Жук, Л. М. Бацманова, Н. Н. Мусиенко

Индукция экзогенным пероксидом водорода адаптивного ответа растений пшеницы на высокотемпературный стресс

Показано, что экзогенный H_2O_2 в условиях действия высокотемпературного стресса оказывает сигнальное и регуляторное действие, что проявляется в повышении активности ключевого фермента антиоксидантной системы супероксиддисмутазы, стабилизации активности аскорбатпероксидазы и каталазы через регуляцию окислительно-восстановительных процессов.

V. V. Zhuk, L. M. Batsmanova, M. M. Mysienko

Induction of the adaptive reaction of wheat plants by exogenous hydrogen peroxide to high temperature stress

It is shown that exogenous H_2O_2 under high temperature stress conditions shows the signaling and regulation effects that increase the activity of the key enzyme of the antioxidant system, superoxide dismutase, and stabilize the activity of ascorbate peroxidase and catalase through the regulation of redox processes.

М. І. Майстренко, Ю. П. Рудь, Н. М. Матвієнко, Л. С. Холодна,
Л. П. Бучацький

Ідентифікація вірусу CyHV-3 методами електронної мікроскопії та полімеразної ланцюгової реакції

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Д. М. Говоруном)

Досліджено герпесвірус корошових риб третього типу (CyHV-3), який викликає висококонтагіозну інфекцію у декоративного коропа кої та у коропа звичайного (Cyprinus carpio). Були застосовані ПЛР-діагностика та електронномікроскопічне дослідження морфології та репродукції CyHV-3 методом ультратонких зрізів. При електронномікроскопічному дослідженні очищених віріонів CyHV-3 виявлено вірусні частки такого ж діаметра, що й на ультратонких зрізах уражених клітин. Ці препарати використано як контроль при адаптації методу ПЛР для діагностики CyHV-3. Показано, що досліджені пари олігонуклеотидних праймерів, специфічних до гена тимідинкінази CyHV-3, ампліфікують фрагмент ДНК вірусу розміром близько 400 пар нуклеотидів. Ці праймери можуть бути використані для експрес-діагностики CyHV-3 в рибних господарствах та річках України.

Герпесвірус корошових риб третього типу (CyHV-3) викликає висококонтагіозну емерджентну інфекцію як у звичайного (*Cyprinus carpio*), так і у декоративного коропа кої. Вперше він був виділений у кої, тому раніше його позначали як вірус герпесу кої (KHV). Цей вірус поширений у всьому світі і завдає великої шкоди рибним господарствам — смертність риб від цієї інфекції сягає 80–100% [1]. CyHV-3 зустрічається як в аквакультурі, так і в озерах та річках. Спалахи вірусної інфекції у корошів відбуваються навесні та восени при температурі води від 18 до 28 °C [2]. Смертність у корошів розпочинається через 5–6 діб після інфікування, ще через дві доби після того відбувається їх масова загибель і цей рівень смертності зберігається протягом 10–12 діб. До вірусу більш сприйнятливі мальки коропа (віком 1–3 місяці), ніж дорослі риби (масою понад 230 г). Клінічні ознаки захворювання у риб виявляються вже через 3 доби після інфікування. Інфіковані короши втрачають координацію, плавають хаотично, зазвичай вони знаходяться біля поверхні води. У інфікованих корошів також спостерігається некроз зябер, запалість очей, наявність на шкірі білих цяток [3].

CyHV-3 має вузьку видову специфічність — інші представники корошових до цього вірусу несприйнятливі. В експериментальних умовах до CyHV-3 виявились нечутливими білий амур (*Ctenopharyngodon idella*), сріблястий карась (*Carassius auratus gibelio*), товстолобик (*Hypophthalmichthys molitrix*), тілапія (*Oreochromis niloticus*) тощо [4]. Сріблястий карась (*Carassius auratus gibelio*) може інфікуватись CyHV-3 без проявів симптомів захворювання, проте його гібриди з кої мають типові ознаки хвороби.

Для діагностики CyHV-3 у багатьох країнах використовують полімеразну ланцюгову реакцію (ПЛР), імуноферментний аналіз (ELISA) та метод електронної мікроскопії. На сьогодні ПЛР є найбільш точним та чутливим методом діагностики вірусних захворювань риб. Метод дає змогу виявити наявність збудника, навіть якщо в пробі присутні лише де-

кілька молекул його ДНК. Чутливість цієї реакції перевищує таку в імунохімічному та інших методах, а принцип методу дозволяє діагностувати наявність інфекцій зі значною антигенною мінливістю. Важливі відомості про структуру та морфогенез вірусів дає також метод електронної мікроскопії.

Метою дослідження було застосування ПЛР-діагностики та електронномікроскопічного дослідження морфології та репродукції СуНВ-3 в печінці та нирках звичайного коропа методом ультратонких зрізів.

Матеріали та методи. Біопробу ставили в лабораторних умовах шляхом введення 0,2 мл вірусомісного розчину у черевину звичайного коропа. Риб утримували в ваннах при кімнатній температурі протягом 10 діб.

Для очистки СуНВ-3 застосовували метод ультрацентрифугування в градієнті щільності сахарози. Очищений вірус був використаний для розробки діагностики герпесвірусної інфекції коропових риб на основі ПЛР.

Електронномікроскопічне дослідження. Для виготовлення ультратонких зрізів нирки та печінку хворих риб фіксували в 1%-му розчині OsO_4 , доведеному до рН 7,0 за допомогою 0,1 М фосфатного буфера. Після фарбування 0,5%-м водним розчином уранілацетату матеріал зневоднювали, проводили крізь етанол та ацетон і вміщували в епоксидну смолу. Ультратонкі зрізи фарбували цитратом свинцю. Одержані таким чином препарати вивчали на електронному мікроскопі JEM-100B при інструментальному збільшенні 20000 разів.

Виділення ДНК. Загальну ДНК виділяли із зябер та нирок інфікованих коропів. До 100 мкл приготовленого на фосфатному буфері (рН 7,4) гомогенату додавали 500 мкл лізуючого буферу (10 мМ *трис*-HCl, рН 8,0, 0,1 М NaCl, 25 мМ ЕДТА, 0,5% ДСН) та протеїназу К, ретельно перемішували та інкубували 2 год при 37 °С. ДНК екстрагували фенолом та центрифугували 5 хв при 13 000 об/хв. Надосадову рідину відбирали та проводили повторну екстракцію ДНК сумішшю хлороформ — ізоаміловий спирт (24 : 1). Потім надосадову рідину відбирали та додавали 0,1 об'єм розчину 3 М ацетату натрію (рН 5,2) та 2,5 об'єми охолодженого до –20 °С абсолютного етанолу. Преципітацію ДНК проводили при кімнатній температурі протягом 1 год. Після цього осаджували ДНК на мікроцентрифузі при 13 000 об/хв протягом 10 хв. Осад ДНК промивали 70% етанолом. ДНК розчиняли в ТЕ-буфері (10 мМ *трис*-HCl, 1 мМ ЕДТА, рН 7,5) або у деіонізованій воді [5].

Для ідентифікації вірусу методом ПЛР використовували олігонуклеотидні праймери, специфічні до ділянки гена тимідинкінази СуНВ-3 [6]. Послідовність олігонуклеотидів була такою: TKf 5'-GGGTTACSTGTACGAG-3' та TKr 5'-CACCCAGTAGATTATGC-3'. Визначення специфічності праймерів та їхніх фізичних властивостей проводили за допомогою програмного забезпечення VectorNTI10 та онлайн-сервісу BLAST.

Ампліфікація ділянки гена тимідинкінази СуНВ-3 включала один цикл попередньої денатурації ДНК при 94 °С протягом 5 хв, 40 циклів денатурації при 95 °С (1 хв), віджигу праймерів при 55 °С (1 хв), синтезу при 72 °С (1 хв) та додатковий цикл синтезу в кінці реакції при 72 °С (10 хв). Після ампліфікації продукти реакції аналізували в 2% агарозному гелі. По закінченні електрофорезу гель фарбували бромистим етидієм та спостерігали результати під ультрафіолетовим транслюмінатором.

Результати та обговорення. Інфіковані СуНВ-3 коропи при візуальному обстеженні мали виснажений вигляд, на шкірі у них були наявні яскраво виражені білі плями. Очі в уражених риб були запалі, риби інтенсивно виділяли у воду слиз. У хворих коропів відмічено інтенсивний некроз зябер (рис. 1). На розтині у них виявився нефрит та інші патологічні ознаки, обумовлені вторинними бактеріальними інфекціями.



Рис. 1. Зябра коропа кої, уражені СуHV-3



a



б

Рис. 2. Ультратонкий зріз нирок коропа кої, ураженого СуHV-3.

a — ущільнення хроматинового матеріалу в ядрі, в перинуклеарній зоні розташовані вірусні частки (стрілки); *б* — вірусні частки в цитоплазмі інфікованих клітин, діаметр віріонів 120 нм

При електронномікроскопічних дослідженнях в ядрах клітин нирок хворих коропів спостерігалось ущільнення хроматинового матеріалу. В перинуклеарній зоні виявлені віріони діаметром 120 нм. Здебільшого вірусні частки були розташовані між внутрішнім та зовнішнім листками ядерної мембрани (рис. 2, *a*).

У цитоплазмі уражених клітин нирок коропа, в яку із ядра проникають нуклеокапсиди, були розширені каналці гранулярного ендоплазматичного ретикулума і спостерігались вірусні частки, загорнуті в мембрани. Мітохондрії уражених клітин мали видовжену форму (див. рис. 2, *б*), багато мітохондріальних крист були зруйновані.

Для вірусів герпесу встановлено, що реплікація вірусної ДНК відбувається в ядрі, після чого вона вмонтовується у вірусний капсид і залишає ядро шляхом вип'ячування через внутрішню ядерну мембрану. При цьому віріони розташовуються в перинуклеарній зоні. Після цього первинна оболонка вірусу зливається із зовнішнім листком ядерної мембрани і віріони опиняються в цитоплазмі [7]. На наступному етапі вони одягають на себе ще одну

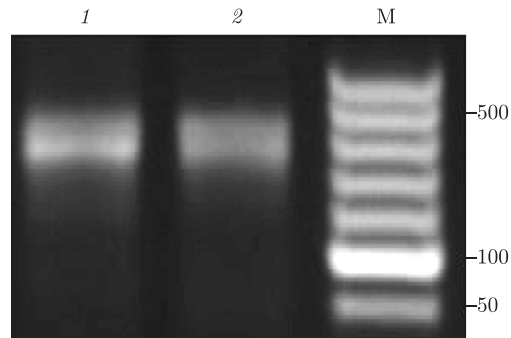


Рис. 3. Електрофореграма фрагментів ДНК CyHV-3, ампліфікованих за допомогою праймерів, специфічних до гена тимідинкінази: ДНК виділена із зябер (1) та нирок (2) інфікованих коропів; М — ДНК-маркер

оболонку, яка походить із везикул Гольджі. Отримані нами результати свідчать про те, що репродукція CyHV-3 відбувається за сценарієм, схожим для всіх вірусів герпесу.

При електронномікроскопічному дослідженні очищених віріонів CyHV-3 були виявлені вірусні частки такого ж діаметра, що й на ультратонких зрізах уражених клітин. Ці препарати були використані нами як контроль при адаптації методу ПЛР для діагностики CyHV-3.

Як показали результати досліджень, вибрані пари олігонуклеотидних праймерів, специфічних до гена тимідинкінази CyHV-3, ампліфікували фрагмент ДНК вірусу розміром близько 400 пар нуклеотидів. За допомогою ПЛР було ідентифіковано вірус у зразках зябер та нирок інфікованого коропа (рис. 3).

Відомо, що своєчасне виявлення симптомів у хворої риби та проведення експрес-діагностики запобігають епізоотіям та масовій смертності об'єктів аквакультури. На сьогодні ПЛР є найбільш точним та чутливим методом діагностики вірусних інфекцій. Швидке поширення в останні роки CyHV-3 по всьому світу обумовлене тим, що декоративний короп має широкий попит серед акваріумістів і є предметом інтенсивної торгівлі [8]. Незважаючи на те що на фірмі KoVax Ltd (Ізраїль) розроблена вакцина для профілактики CyHV-3 [9], він продовжує поширюватись по всьому світі. В останні роки цей вірус виявлений у сусідніх країнах — Польщі, Румунії та Чехії [8], і він являє собою реальну загрозу для рибних господарств нашої країни.

Тому вибрані олігонуклеотидні праймери можуть бути використані для експрес-діагностики CyHV-3 в рибних господарствах та річках України. Профілактична вакцинація здорової риби дозволить уникнути значних економічних втрат у рибних господарствах.

1. Hedrick R., Gilad O., Yun S. A herpes virus associated with mass mortality of juvenile and adult Koi, a strain of common carp // *J. Aqua. Anim. Health.* – 2000. – **12**. – P. 44–57.
2. Ariav R., Timan S., Paperna I., Bejerano I. First report of newly emerging viral disease of *Cyprinus carpio* species in Israel // *EAFP 9-th International Conference.* – Rhodes, Greece, 1998. – P. 36.
3. Бучацький Л. П. Епізоотологічний моніторинг хвороб в аквакультурі. Вірус нефрита та зяберного некроза коропа // *Вет. медицина України.* – 2006. – № 4. – С. 19–20.
4. Perelberg A., Smirnov M., Hutoran M. et al. Epidemiological description of a new viral disease afflicting cultured cyprinus carpio in Israel // *Isr. J. Aquaculture–Bamidgeh.* – 2003. – **55**. – P. 5–12.
5. Sambrook J., Russell D. W. *Molecular cloning: a laboratory manual.* – 3rd ed. – New York: Cold Spring Harbour, 2001. – 2344 p.
6. Bercovier H., Fishman Y., Nahary R. et al. Cloning of the koi herpesvirus (KHV) gene encoding thymidine kinase and its use for a highly sensitive PCR based diagnosis // *BMC Microbiol.* – 2005. – **5**. – P. 1–9.

7. Viva S., Sano M. Morphogenesis of koi herpesvirus observed by electron microscopy // J. Fish. Dis. – 2007. – **30**, No 12. – P. 715–722.
8. Siwicki A. K., Terech-Majewska E. Herpeswirusy a szczególnie koi herpes wirus (KHV) nowe zagrożenie w hodowli karpia // Choroby ryb. – 2002. – P. 368–373.
9. Ronen A., Perelberg A., Abramovitz J. et al. Efficient vaccine against the virus causing a lethal disease in cultured *Cyprinus carpio* // Vaccine. – 2003. – **21**. – P. 4677–4684.

Институт рибного господарства
НААН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 11.09.2012

**М. И. Майстренко, Ю. П. Рудь, Н. Н. Матвиенко, Л. С. Холодная,
Л. П. Буцацкий**

Идентификация вируса CyHV-3 методами электронной микроскопии и полимеразной цепной реакции

Исследован герпесвирус карповых рыб третьего типа (CyHV-3), который вызывает высококонтагиозную инфекцию у декоративного карпа кои и у карпа обычного (Cyprinus carpio). Применяли ПЦР-диагностику и электронномикроскопическое исследование морфологии и репродукции CyHV-3 методом ультратонких срезов. При электронномикроскопическом исследовании очищенных вирионов CyHV-3 обнаружены вирусные частички такого же диаметра, как и на ультратонких срезах пораженных клеток. Эти препараты использованы в качестве контроля при адаптации метода ПЦР для диагностики CyHV-3. Показано выбранные пары олигонуклеотидных праймеров, специфических к гену тимидинкиназы CyHV-3, амплифицировали фрагмент ДНК вируса размером примерно 400 пар нуклеотидов. Эти праймеры могут быть использованы для экспресс-диагностики CyHV-3 в рыбных хозяйствах и речках Украины.

M. I. Maistrenko, Y. P. Rud, N. M. Matvienko, L. S. Holodna, L. P. Buchackii

Identification of CyHV-3 virus by the methods of electron microscopy and PCR

The carp herpes virus type III (CyHV-3), which causes the highly contagious infection of ornamental koi carp and common carp (Cyprinus carpio), is investigated. The goal of this research was to use the method of PCR for virus diagnostics and electron microscopy of purified virions and ultra thin sections of infected tissue for the investigation of CyHV-3 morphology and reproduction. It is shown that purified CyHV-3 viral particles have the same size as that in ultrathin sections of infected cells. These samples were used as a control in PCR for CyHV-3 diagnostics. We selected a pair of oligonucleotide primers specific to the thymidine kinase gene of CyHV-3, which amplified virus DNA fragment of approximately 400 base pairs. These primers can be used for the CyHV-3 virus rapid diagnostics at fish farms and rivers of Ukraine.



УДК [57.04+616.5].616-003.616-008

**Ю. Г. Кот, Е. В. Кот, Е. Э. Перский, А. В. Поликарпова,
Л. В. Алтухова**

Торможение развития локального лучевого ожога объемной аутотрансплантацией фибробластов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины С. А. Костеринным)

Изучена возможность торможения развития локального рентгеновского ожога 3-й степени объемной аутотрансплантацией фибробластов. Показано, что у морских свинок глубокое введение в зону ожога аутофибробластов через 1 ч, а затем каждые 24 ч после облучения в течение 21 сут существенно уменьшает размеры поражения, снижает степень воспалительных процессов, тормозит деструкцию соединительнотканного матрикса и образование лучевой язвы.

Лучевые ожоги — тяжелейшие поражения тканей, для которых характерны отдаленные последствия, заключающиеся в развитии язв, не заживающих самостоятельно, а в некоторых случаях — в развитии рака кожи. Существующие методы лечения лучевых ожогов (фармакологические и хирургические) являются, в сущности, методами “позднего реагирования”, когда поражение имеет клинические проявления или вступает в хроническую стадию [1]. Один из путей решения этой проблемы состоит в торможении развития ожога на ранних этапах его формирования, что позволит более эффективно использовать стандартные методы для дальнейшего лечения.

Целью исследования было изучение возможности торможения развития лучевых ожогов аутотрансплантацией фибробластов в зону поражения сразу же после облучения.

Исследования проведены на морских свинках-самцах массой 350–450 г. Животные были разделены на три группы по семь особей в каждой: I — контрольная; II — облученные без аутотрансплантации фибробластов; III — облученные с аутотрансплантацией фибробластов.

Для получения аутофибробластов из выбритого участка кожи на бедре правой задней лапы каждого животного под эфирным наркозом брали четыре биоптата площадью $(2 \times 2,5) \text{ мм}^2$ и толщиной 1 мм. Нарработку клеточной массы проводили по стандартному протоколу [2]. В эксперименте использовали фибробласты 4-го пассажа, которые хранили в жидком азоте в среде с 70% ДМЕМ, 20% фетальной сыворотки и 10% ДМСО.

© Ю. Г. Кот, Е. В. Кот, Е. Э. Перский, А. В. Поликарпова, Л. В. Алтухова, 2013

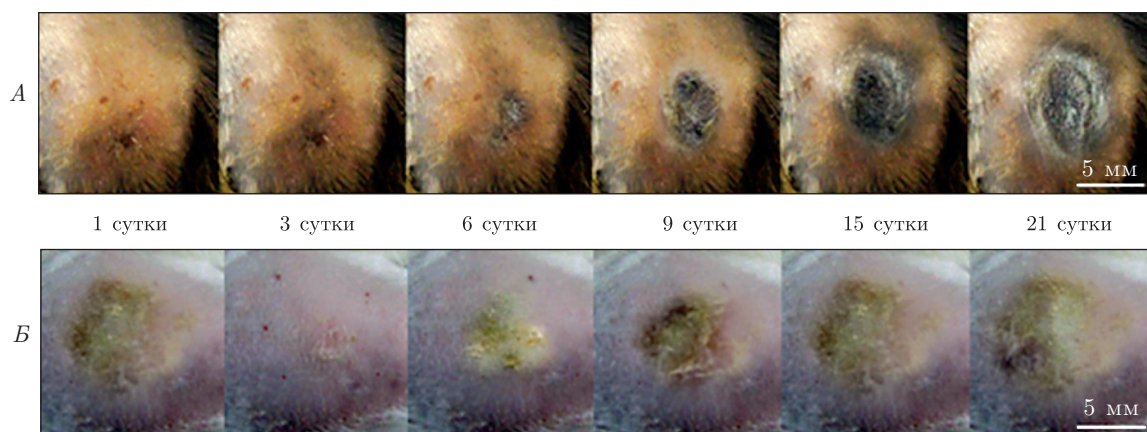


Рис. 1. Влияние аутотрансплантации фибробластами на развитие лучевого ожога и лучевой язвы у морских свинок: А — облучение; Б — облучение с аутотрансплантацией

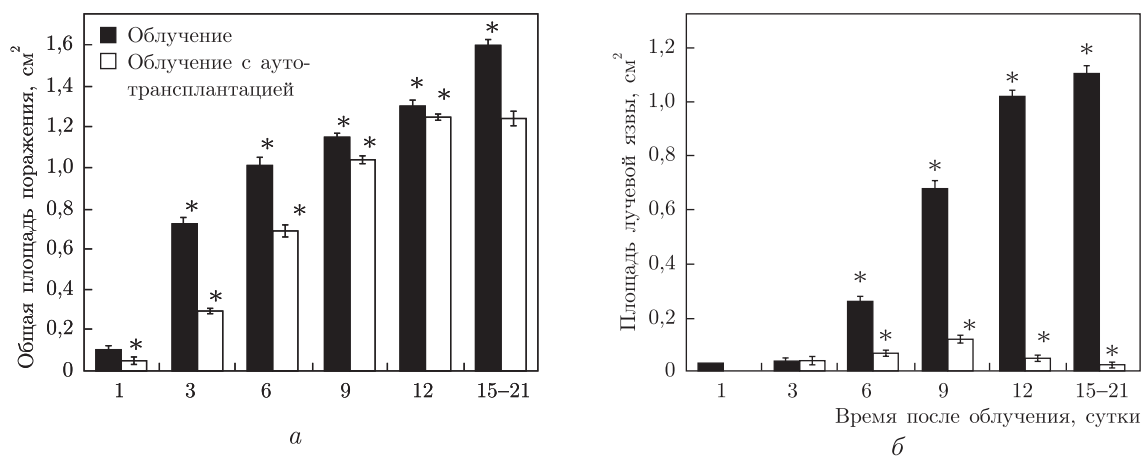


Рис. 2. Влияние аутотрансплантации фибробластами на временные изменения общей площади лучевого ожога и площади лучевой язвы у морских свинок.

* Достоверно ($P < 0,05$) относительно облучения и предыдущего значения площади

Микрораны после биопсии затягивались на 2-е сутки, а на 15-е сутки целостность кожи полностью восстанавливалась.

Лучевой ожог животным II и III групп производили на 32-е сутки после биопсии под эфирным наркозом, облучая выбритый участок кожи площадью $1,5 \text{ см}^2$ на бедре левой задней лапы рентгеновским излучением дозой 60 Гр на установке УРС-55 (Cu анод, $U = 40 \text{ кВ}$, $J_a = 5 \text{ мА}$, мощность излучения 4,25 Гр/мин). В этих условиях облучения радиационное поражение соответствовало третьей степени лучевого ожога [3].

Через 1 ч после облучения, а затем каждые 24 ч животным III группы по периметру зоны облучения под углом 45° к ее центру делали шесть подкожных инъекций на глубину 1 мм. Каждая инъекция объемом 100 мкл представляла собой суспензию из $(200 \div 210) \cdot 10^3$ аутофибробластов с содержанием живых клеток 80–85%.

Перед каждым введением аутофибробластов по фотографиям зоны облучения у животных II и III групп с помощью программы Jimage J 1.45s подсчитывали общую площадь лучевого ожога и площадь лучевой язвы.

На 22-е сутки животных всех групп декапитуировали под тиопенталом натрия и иммуноферментным методом (наборы DRG, Германия) измеряли концентрацию провоспалительных (IL-1, IL-2, TNF- α) и противовоспалительных (IL-4, IL-10) интерлейкинов в сыворотке крови, а у животных II и III групп также и в гомогенатах ожоговых участков кожи.

Состояние межклеточного матрикса в ожоговых участках оценивали с помощью гистологических методов, определяя площади, занятые нативным и деградированным коллагеном [4], гликозаминогликанами [5, 6], погибшими и живыми клетками [7], коллагеном I типа (FITC-конъюгированные моноклональные антитела Invitrogen). Статистическую обработку результатов проводили с использованием критерия Манна–Уитни [8].

У животных II группы к концу 1-х суток после облучения появилась выраженная гиперемия облученного участка кожи, которая развивалась и на 10-е сутки эта область уплотнилась и начала покрываться струпом. На 21-е сутки в зоне облучения развился дефект, представляющий собой покрытый коричневым струпом участок некроза кожи и более глубоко расположенных под ним тканей — так называемую сухую язву. Общая площадь ожога к этому времени значительно увеличилась. Никаких признаков заживления лучевого ожога не наблюдалось. В то же время у животных III группы развитие этих процессов значительно замедлилось. На рис. 1 приведены фотографии, иллюстрирующие этот эффект.

Анализ численных значений обнаруженного эффекта (рис. 2) показывает, что общая площадь ожога при аутотрансплантации все время наблюдения остается меньшей, чем без нее, а с 12-х суток перестает увеличиваться. На 21-е сутки она составляет 75% площади ожога, который развивался без торможения аутотрансплантацией.

Еще эффективнее влияет аутотрансплантация фибробластами на развитие лучевой язвы. При введении аутофибробластов в зону облучения площадь язвы увеличивается только до 9-х суток, после чего начинает уменьшаться. При этом на 9-е сутки она составляет 15%, а на 2-е сутки — только 4% площади язвы, развивающейся без аутотрансплантации фибробластами.

Согласно данным о влиянии аутотрансплантации на динамику изменения гистологических показателей области поражения и интенсивности воспалительного процесса (табл. 1, 2), наблюдаемый эффект торможения определяется меньшим количеством погибших соединительнотканых клеток и, соответственно, меньшей степенью нарушения строения межклеточного матрикса. Гистологические характеристики зоны лучевого ожога при введении в нее аутофибробластов приближаются к норме. К 21-м суткам у животных, которым вво-

Таблица 1. Влияние аутотрансплантации фибробластами на площадь, занимаемую клетками и биополимерами матрикса соединительной ткани морских свинок в зоне лучевого ожога на 21-е сутки после облучения, %

Вариант опыта	Количество живых клеток	Общий нативный коллаген	Коллаген I типа	Деградируемый коллаген	Гликозаминогликаны
Контроль	21,6 ± 1,2	37,2 ± 1,4	34,7 ± 1,3	4,2 ± 0,4	22,8 ± 1,4
Облучение	12,2 ± 0,8*	25,0 ± 1,4*	22,1 ± 1,0*	17,3 ± 0,7*	10,5 ± 0,7*
Облучение с ауто-трансплантацией	15,6 ± 1,2*	31,6 ± 1,2*	29,3 ± 1,1*	11,0 ± 0,7*	27,1 ± 1,0*

* Достоверно ($p < 0,05$) по отношению к предыдущему показателю.

Таблица 2. Влияние аутотрансплантации фибробластами на концентрацию про- и противовоспалительных интерлейкинов в крови (пкг/мл) и коже (пкг/г белка) морских свинок в зоне лучевого ожога на 21-е сутки после облучения

Вариант опыта	IL-1 β	IL-2	TNF- α	IL-4	IL-10
Кровь					
Контроль	7,45 ± 0,34	14,08 ± 1,22	1,16 ± 0,09	20,37 ± 1,28	2,64 ± 0,11
Облучение	12,05 ± 0,19*	32,30 ± 0,31*	4,60 ± 0,12*	19,02 ± 1,31	3,09 ± 0,49
Облучение с ауто-трансплантацией	5,05 ± 0,36**	7,03 ± 0,24**	1,63 ± 0,21**	30,42 ± 1,48**	22,09 ± 0,09**
Кожа					
Контроль	0,00	0,00	0,27 ± 0,09	6,38 ± 0,47	1,38 ± 0,07
Облучение	66,30 ± 3,99*	20,48 ± 1,37*	120,00 ± 3,50*	14,02 ± 0,31*	10,68 ± 0,05*
Облучение с ауто-трансплантацией	15,41 ± 1,71**	8,22 ± 1,04**	4,53 ± 0,21**	11,08 ± 0,11**	12,27 ± 0,14**

* Достоверно ($p \leq 0,01$) по сравнению с контрольной группой.

** Достоверно ($p \leq 0,01$) по сравнению с контрольной группой и группой животных, облученных без ауто-трансплантации.

дили аутофибробласты, практически нормализуются и воспалительные процессы, о чем свидетельствует приближение концентраций про- и противовоспалительных интерлейкинов к значениям, характерным для необлученных животных I группы (см. табл. 2).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о реальной возможности на ранних этапах тормозить развитие лучевых ожогов кожи объемной аутотрансплантацией фибробластов.

1. Tenenhaus M., Rennekampff H. O. Burn surgery. Clinics in Plastic // Surgery. – 2007. – **34**, Is. 4. – P. 697–715.
2. Keira S. M. Experimental model for fibroblast culture. [Электронный ресурс]. Режим доступа до протоколу: www.scielo.br/pdf/acb/v19s1/v19s1a03.pdf.
3. Звягінцева Т. В. Моделювання місцевих променевих пошкоджень шкіри // Фізіол. журн. – 1998. – **44**. – С. 106–112.
4. Протокол обробки сполучної тканини в парафінових зрізах для фарбування за Ван-Гізоном. [Електронний ресурс]. Режим доступу до протоколу: http://www.histomix.ru/product_5.html.
5. Протокол обробки сполучної тканини в парафінових зрізах для фарбування кислих глікозаміногліканів алціановим синім. [Електронний ресурс]. Режим доступу до протоколу: http://www.histomix.ru/product_4.html.
6. Гістохімічна ідентифікація вуглеводів. Протокол ШИК-реакції. [Електронний ресурс]. Режим доступу до протоколу: http://www.histopathology.narod.ru/documents/gistohimija_uglevodov.html.

7. *Протокол* обробки сполучної тканини в парафінових зрізах гематоксиліном і еозином. [Електронний ресурс]. Режим доступу до протоколу: http://www.histomix.ru/product_17.html.
8. *Glantz S. A.* Primer of Biostatistics. – 4th ed. – New York: McGraw-Hill, 2007. – P. 298.

Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина

Поступило в редакцию 27.06.2012

Ю. Г. Кот, К. В. Кот, Є. Е. Перський, Г. В. Полікарпова, Л. В. Алтухова

Гальмування розвитку локального променевого опіку об'ємною аутотрансплантацією фібробластів

Вивчено можливість гальмування розвитку локального рентгенівського опіку 3-го ступеня об'ємною аутотрансплантацією фібробластів. Показано, що у морських свинок глибоке введення в зону опіку аутофібробластів через 1 год, а потім кожні 24 год після опромінення протягом 21 доби істотно зменшує розміри ушкодження, знижує ступінь запальних процесів, гальмує деструкцію сполучнотканинного матриксу і утворення променевої виразки.

Yu. G. Kot, K. V. Kot, Ye. E. Persky, A. V. Polikarpova, L. V. Altuhova

Inhibition of local radiation burn development by volume fibroblast autotransplantation

The possibility of the local third degree X-ray burn inhibition by volume autotransplantation of fibroblasts is studied. It is shown that, in guinea pigs, a deep injection of autofibroblasts into a zone of burn in 1 hour and then every 24 hours after the irradiation during 21 days significantly decreases the size of damage, reduces inflammatory processes, and inhibits the destruction of a connective tissue matrix and the formation of radiation ulcers.

Член-кореспондент НААН України С. Д. Мельничук, В. С. Морозова,
С. В. Хижняк, В. М. Войціцький

Показники окисного фосфорилування мітохондрій кардіоміоцитів щурів за умов штучного гіпобіозу

(Представлено академіком НАН України С. В. Комісаренком)

Досліджено дихальну і фосфорилуючу активність мітохондрій кардіоміоцитів щурів за умов штучного гіпобіозу. При використанні двох субстратів окиснення (сукцинату та малату) показано зниження швидкості поглинання кисню мітохондріями. Встановлено часткове роз'єднання процесу спряження окиснення і фосфорилування при використанні малату і не виявлено такого при використанні сукцинату. Ці дані, а також результати з визначення активності ферментів дихального ланцюга дають змогу припустити переключення мітохондрій кардіоміоцитів на сукцинатний тип тканинного дихання, який реалізується при різних стрес-реакціях, у тому числі за умов дослідження.

Життєдіяльність організмів забезпечує сукупність процесів перетворення енергії, що відбуваються в клітинах організму. Значну роль в цьому відіграють енергоперетворюючі мембрани, а саме внутрішні мембрани мітохондрій, за рахунок функціонування спеціальних ферментних систем (оксидоредуктаз), які формують електронтранспортний (дихальний) ланцюг, а також зворотної H^+ -АТФази [1, 2].

Мітохондрії — є основними споживачами кисню і виробниками більшої частини енергії в клітині. Важливу роль при переході тварин до стану зимової сплячки (гібернації) відіграють процеси, що відбуваються в мітохондріях [3]. Встановлено, що ізольовані мітохондрії кардіоміоцитів гібернуючих тварин мають значно знижену порівняно з мітохондріями гоміотермних тварин швидкість дихання у всіх метаболічних станах. Водночас, у тварин-гібернантів, на відміну від інших ссавців, при зниженні температури до 7 °С зберігається судинна авторегуляція, серце зберігає здатність до скорочення [4].

Мітохондрії чутливі до будь-якого впливу, особливо до кисневої недостатності. Первинною їх реакцією є пригнічення окисного фосфорилування [2], який дає змогу аеробним організмам уловлювати значну частку енергії окиснення субстратів. Дослідження функціонального стану дихального ланцюга мітохондрій широко використовують для вивчення енергетичного обміну в різних фізіологічних станах організму [5].

Враховуючи, що на сьогодні важливим методом зниження функціональної активності серця при хірургічних втручаннях є гіпотермія [6], яка на клітинному рівні призводить до енергетичного виснаження, дослідження можливих шляхів тривалого зниження функцій серця вбачається однією з важливих задач кардіохірургії. Зниження температури організму на фоні гіперкапнії та гіпоксії, що спостерігається в умовах штучного гіпобіозу, потребує дослідження перебігу біоенергетичних процесів у клітинах різних органів, у тому числі кардіоміоцитах.

Мета дослідження полягала у вивченні дихальної і фосфорилуючої активності мітохондрій кардіоміоцитів щурів у стані штучного гіпобіозу.

Матеріали і методи. Експерименти проводили відповідно до вимог “Європейської конвенції про захист хребетних тварин, які використовуються з експериментальною та іншою науковою метою” (Страсбург, 1985), за загальними етичними принципами експериментів на тваринах, ухваленими Першим національним конгресом України з біоетики (2001 р.).

У досліджах використовували білих безпородних щурів-самців масою 180–200 г, яких утримували в стандартних умовах віварію. Щурів розділили на дві групи (по сім особин у кожній): I — контрольні тварини; II — тварини у стані гіпобіозу. Стан штучного гіпобіозу створювали за методикою Бахметьєва–Джайя–Анжуса, яка детально описана в [7]. Для введення в стан штучного гіпобіозу тварин поміщали в герметично закриту камеру об’ємом 3 дм³, температура в камері становила 3–4 °С. Протягом перебування тварин у камері за таких умов змінюється як температура, так і склад газового середовища: розвивається гіперкапінія (зростає вміст вуглекислого газу) та гіпоксія (зменшується рівень кисню). Через 3–3,5 год залежно від індивідуальних особливостей у тварин знижується ректальна температура з 37 °С до 17 °С, зменшується частота серцевих скорочень з 380 до 80 ударів за хвилину, повністю втрачається рухомість, реакція на больовий подразник та зникає рефлекс на положення, що свідчить про розвиток стану штучного гіпобіозу. Тварин контрольної групи та в стані штучного гіпобіозу піддавали декапітації.

Препарати мітохондрій кардіоміоцитів отримували методом диференціального центрифугування [8], а після їх заморожування–відтаювання і подальшого центрифугування одержували субмітохондріальні частинки — препарати внутрішньої мембрани мітохондрій [9]. Вміст білка в досліджуваних препаратах визначали методом Лоурі і співавт. [10]. Інтенсивність дихання мітохондрій реєстрували за допомогою полярографа LP-7 у термостатованій кюветі з використанням платинового електрода [9]. Середовище інкубації містило 150 ммоль/л сахарози, 50 ммоль/л КСl, 3 ммоль/л MgCl₂, 5 ммоль/л KН₂РO₄, 5 ммоль/л *трис*-НСl буфер (рН 7,4). Дихання стимулювали додаванням аденозиндифосфату (АДФ) (кінцева концентрація 200 нмоль/л). Як субстрати окиснення використовували малат чи сукцинат у кінцевій концентрації 10 ммоль/л. За отриманими полярограмами ідентифікували енергетичний стан мітохондрій за Чансом [11] і розраховували швидкість дихання в цих станах: стан 2 — “вільний” (V_4^S); стан 3 — АДФ-стимульоване дихання, або “активний” (V_3); 4 — “контрольований” (V_4^{ATP}); V_F — швидкість фосфорилування АДФ. Розраховували також швидкість дихання мітохондрій в умовах роз’єднання окисного фосфорилування 2,4-динітрофенолом (2,4-ДНФ) — $V_{ДНФ}$, дихальний контроль (ДК) — V_3/V_4^{ATP} , ефективність фосфорилування доданого АДФ — АДФ/О, а також показник, що характеризує активність АТФ-гідролазних реакцій мітохондрій — V_4^S/V_4^{ATP} .

Визначення активності сукцинат-КоQ-оксидоредуктази (ЕС 1.3.99.1.) та цитохромоксидази (ЕС 1.9.3.1.) в препаратах внутрішньої мембрани мітохондрій проводили спектрофотометрично згідно з рекомендаціями [12].

Експериментальні дані обробляли загальноприйнятими методами варіаційної статистики. Вірогідність відмінностей між показниками експериментальної і контрольної груп оцінювали за *t*-критерієм Стьюдента.

Результати та їх обговорення. Використання екзогенного субстрату дихального ланцюга мітохондрій — малату дає змогу оцінити функціонування всіх ділянок спряження окисного фосфорилування в умовах експерименту. Згідно з результатами проведених досліджень показників дихальної активності за умов штучного гіпобіозу (табл. 1), величина V_4^S , що характеризує швидкість поглинання кисню при додаванні до суспензії мітохондрій субстрату окиснення, зменшується в середньому у 2,4 раза порівняно з контролем. Пока-

Таблиця 1. Показники інтенсивності дихальної та фосфорилуючої активності мітохондрій кардіоміоцитів щурів у контролі та за умов штучного гіпобіозу ($M \pm m$, $n = 7$)

Умови досліджу	V_4^S , мкатом $O_2/(xв \cdot мг$ білка)	V_3 , мкатом $O_2/(xв \cdot мг$ білка)	$V_4^{ATФ}$, мкатом $O_2/(xв \cdot мг$ білка)	V_{Φ} , мкатом $O_2/(xв \cdot мг$ білка)	$V_{днФ}$, мкатом $O_2/(xв \cdot мг$ білка)	АДФ/О	ДК	$V_4^S/V_4^{ATФ}$
Субстрат малат								
Контроль	$0,052 \pm 0,003$	$0,146 \pm 0,012$	$0,041 \pm 0,006$	$0,493 \pm 0,025$	$0,195 \pm 0,011$	$2,192 \pm 0,129$	$3,784 \pm 0,468$	$1,364 \pm 0,213$
Гіпобіоз	$0,022 \pm 0,003^*$	$0,059 \pm 0,002^*$	$0,021 \pm 0,003^*$	$0,238 \pm 0,017^*$	$0,089 \pm 0,006^*$	$1,753 \pm 0,055^*$	$2,922 \pm 0,424^*$	$1,068 \pm 0,104^*$
Субстрат сукцинат								
Контроль	$0,031 \pm 0,005$	$0,097 \pm 0,006$	$0,022 \pm 0,003$	$0,316 \pm 0,032$	$0,127 \pm 0,008$	$1,447 \pm 0,041$	$4,408 \pm 0,368$	$1,326 \pm 0,096$
Гіпобіоз	$0,016 \pm 0,003^*$	$0,047 \pm 0,004^*$	$0,011 \pm 0,002^*$	$0,211 \pm 0,031^*$	$0,057 \pm 0,003^*$	$1,094 \pm 0,028^*$	$4,466 \pm 0,593$	$1,424 \pm 0,125$

Примітка. V_4^S — інтенсивність дихання в стані 2 (до мітохондрій доданий екзогенний субстрат, але немає акцептора фосфату); V_3 — інтенсивність дихання в стані 3 (мітохондрії з субстратом окиснення і АДФ); $V_4^{ATФ}$ — інтенсивність дихання в стані 4 (у системі вичерпується доданий акцептор фосфату, але концентрація субстратів окиснення продовжує залишатися високою); $V_{днФ}$ — інтенсивність дихання мітохондрій за умов дії роз'єднувача окисного фосфорилування 2,4-динітрофенолу; V_{Φ} — швидкість фосфорилування мітохондрій; ДК — дихальний контроль ($V_3/V_4^{ATФ}$); АДФ/О — ефективність фосфорилування доданого АДФ, що відповідає коефіцієнту P/O; $V_4^S/V_4^{ATФ}$ — характеризує активність АТФ-гідролазних реакцій мітохондрій.

* $P \leq 0,05$ відносно контролю.

знизи споживання кисню при додаванні в реакційну суміш АДФ (V_3) і після повного його фосфорилування ($V_4^{\text{АТФ}}$) при цьому також знижуються в 2,5 і 2,0 раза відповідно. Показник швидкості дихання мітохондрій в умовах роз'єднання окисного фосфорилування ($V_{\text{ДНФ}}$) зменшується в 2,2 раза, а швидкості фосфорилування ($V_{\text{Ф}}$) — в 2,1 раза порівняно з контролем. Отримані результати свідчать про зниження швидкості поглинання кисню мітохондріями кардіоміоцитів за умов гіпобіозу.

Використовуючи як субстрат окиснення сукцинат, можна оцінити функціональний стан комплексів дихального ланцюга сукцинат-КоQ-оксидоредуктази, КоQ-цитохром *c*-оксидоредуктази та цитохромоксидази. Аналіз отриманих результатів (див. табл. 1) свідчить про те, що інтенсивність дихання мітохондрій (V_4^S), швидкість активного окиснення сукцинату (V_3), швидкість “контрольованого” окиснення ($V_4^{\text{АТФ}}$) у стані штучного гіпобіозу вірогідно знижуються в середньому в 1,9; 2,1; 2,0 раза відповідно порівняно з контролем. Швидкість дихання в стані роз'єднання ($V_{\text{ДНФ}}$) і швидкість фосфорилування $V_{\text{Ф}}$ в умовах експерименту також зменшуються в 2,2 і 1,5 раза відповідно. Таким чином, при використанні сукцинату, як і малату, спостерігається зменшення швидкості поглинання кисню мітохондріями кардіоміоцитів (за умов гіпобіозу), що може бути обумовлено дисфункцією дихального ланцюга.

При використанні як субстрату малату величина АДФ/О зменшується в середньому на 20%, а коефіцієнт ДК — на 23% порівняно з контролем. З урахуванням того, що величини показника АДФ/О та ДК залишаються на досить високому рівні (див. табл. 1), можна стверджувати лише про часткове роз'єднання процесу спряження окиснення і фосфорилування в мітохондріях за цих умов.

У той же час при використанні сукцинату значення показника АДФ/О зменшується в середньому на 24%, а величини коефіцієнта ДК не змінюються відносно контролю. Тобто роз'єднання спряження процесів окисного фосфорилування не відбувається, як це мало місце при використанні малату. Можливо, це пояснюється переключенням мітохондрій на сукцинатний тип тканинного дихання — це механізм домінування окиснення бурштинової кислоти ферментами дихального ланцюга, який реалізується при різних стрес-реакціях, у тому числі холодовому стресі та за різноманітних екстремальних умов для підтримання високого температурного рівня життя [13].

Величина показника гідролізуючої активності H^+ -АТФази ($V_4^S/V_4^{\text{АТФ}}$) при використанні малату зменшується на 22% відносно контролю, а при використанні сукцинату істотно не змінюється (див. табл. 1).

Для оцінки функціональної активності дихального ланцюга мітохондрій кардіоміоцитів щурів визначали активність ферментів дихального ланцюга препаратів внутрішньої мембрани мітохондрій: сукцинат-КоQ-оксидоредуктази та цитохромоксидази (рис. 1). За умов штучного гіпобіозу активність сукцинат-КоQ-оксидоредуктази (II комплексу дихального ланцюга) в мембранних препаратах збільшується на 65% ($172,8 \pm 16,1$ та $284,9 \pm 25,2$ нмоль фериціаніду/(хв · мг білка) ($P \leq 0,05$) у контролі та за умов гіпобіозу відповідно). Активність цитохромоксидази (IV комплексу дихального ланцюга) в мембранних препаратах змінюється недостовірно ($28,5 \pm 2,5$ та $23,8 \pm 2,1$ мкмоль ок. цитохрому *c*/(хв · мг білка) у контролі та за умов гіпобіозу відповідно).

Аналізуючи отримані результати відзначимо, що за умов штучного гіпобіозу при використанні як субстрату малату відбувається часткове роз'єднання процесу спряження окиснення і фосфорилування в мітохондріях кардіоміоцитів щурів, чого не спостерігається при використанні сукцинату. Тому можна припустити пригнічення функціональної активності

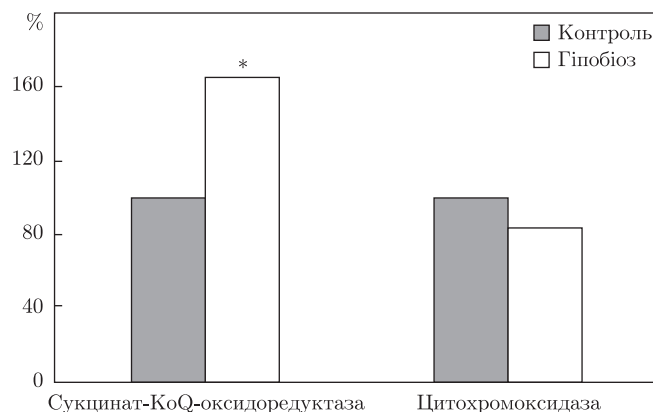


Рис. 1. Ферментативна активність препаратів внутрішньої мембрани мітохондрій кардіоміоцитів щурів у контролі та за умов штучного гіпобіозу (% відносно контролю).

* $P \leq 0,05$ відносно контролю

першої ланки спряження окиснення та фосфорилування дихального ланцюга з урахуванням, що при цьому не виявлено змін функціональної активності кінцевої ланки спряження. Отримані результати є підтвердженням можливості ендogenous регулювання гіпобіозу за рахунок модифікації функціональної активності окремих ланок дихального ланцюга мітохондрій, наприклад, як і при використанні інгібіторів дихального ланцюга [3].

Крім того, виявлене підвищення сукцинат-КоQ-оксидоредуктазної активності мембранних препаратів вказує на можливість переключення кардіоміоцитів на сукцинатний тип тканинного дихання, який зумовлює підтримання необхідного енергозабезпечення, оскільки серце має функціонувати в достатньому режимі, у тому числі за умов гіпобіозу. Можливо, це обумовлює і відсутність істотних змін АТФ-гідролазної активності, що свідчить про достатність утворення енергії за таких умов. Часткове інгібування процесів окисного фосфорилування в кардіоміоцитах, можливо, пов'язано не з переходом функціонування мітохондрій у режим теплопостачання [1], а зі зменшенням частоти серцевих скорочень і, відповідно, зі зменшенням потреби в АТФ.

1. Скулачев В. П. Энергетика биологических мембран. – Москва: Наука, 1989. – 564 с.
2. Ленинджер А. Основы биохимии: В 3 т. Т. 2 / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1985. – 368 с.
3. Сосулина Л. Ю., Сухова Г. С., Чудный М. Н., Ашмарин И. П. Действие АДФ-рибозы на механическую и биоэлектрическую активность сердца лягушки // Рос. физиол. журн. им. И. М. Сеченова. – 1999. – 85, № 4. – С. 508–514.
4. Burlington R. F., Milsom W. K. The cardiovascular system in hibernating mammals: recent advances // Living in the cold II. Collogue INSER. – Москва: Jon Libbey Eurotext Ltd. – 1989. – P. 235–243.
5. Кузьменко Д. И., Жаворонок Т. В., Мамонтова И. П. и др. Биоэнергетика клетки. Химия патологических процессов: учеб. пособие / Под ред. В. Ю. Сереброва, Г. А. Сухановой. – Томск: Сиб. гос. мед. ун-т, 2008. – 180 с.
6. Лутасова Е. Е., Власов Ю. А., Окунева Г. Н. и др. Клиническая физиология искусственной гипотермии. – Новосибирск: Наука, Сиб. предприятие РАН, 1997. – 565 с.
7. Мельничук С. Д., Мельничук Д. О. Гіпобіоз тварин (молекулярні механізми та практичне значення для сільського господарства і медицини). – Київ: Видавничий центр НАУ, 2007. – 220 с.
8. Ахмеров Р. Н. Выделение интактных митохондрий из слизистой кишечника // Узб. биол. журн. – 1978. – № 4. – С. 38–41.
9. Практикум по биохимии / Под ред. Н. В. Северина, Л. Н. Соловьевой. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 509 с.

10. Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., Randall R. T. Protein measurement with the Folin phenol reagent // J. Biol. Chem. – 1951. – **193**, No 1. – P. 265–275.
11. *Руководство по изучению биологического окисления полярографическим методом* / Под ред. Г. М. Франка. – Москва: Наука, 1973. – 78 с.
12. *Методы биохимических исследований* / Под. ред. М. И. Прохоровой. – Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. – 234 с.
13. Тимофеев Н. Н. Гипобиоз и криобиоз. Настоящее, прошлое и будущее. – Москва: Информ-Знание, 2005. – 256 с.

*Українська лабораторія якості і безпеки
продукції агропромислового комплексу
Національного університету біоресурсів
і природокористування України, Київ*

Надійшло до редакції 13.07.2012

Член-корреспондент НААН України **С. Д. Мельничук, В. С. Морозова,
С. В. Хижняк, В. М. Войцицкий**

Показатели окислительного фосфорилирования митохондрий кардиомиоцитов крыс в условиях искусственного гипобиоза

Исследована дихальна і фосфорилуюча активність митохондрий кардиомиоцитів крыс в умовах штучного гіпобіоза. При використанні двох субстратів окислення (сукцинат і малат) показано зниження швидкості поглинання кисню митохондріями. Установлено часткове роз'єднання процесу сопряження окислення і фосфорилування при використанні малата, яке не виявлено при використанні сукцината. Ці дані, а також результати дослідження активності ферментів дихальної ланки дозволяють передположити переключення митохондрий кардиомиоцитів на сукцинатний тип тканевого дихання, яке реалізується при різних стрес-реакціях, в тому числі в умовах дослідження.

Corresponding Member of the NAAS of Ukraine **S. D. Melnytchuk, V. S. Morozova,
S. V. Khyzhnyak, V. M. Voitsitsky**

The oxidative phosphorylation parameters of cardiomyocyte mitochondria of rats under artificial hypobiosis

The respiratory and phosphorylation activities of the mitochondria of cardiomyocytes in rats under artificial hypobiosis are investigated. Using two oxidation substrates (succinate and malate), the decrease of the absorption rate of oxygen by mitochondria is shown. By the use of malate, the partial separation of the coupling of the oxidation and phosphorylation processes in mitochondria is found, that is different from that using succinate. These data and the results of investigation of the activity of respiratory chain enzymes allow us to assume the cardiomyocytes mitochondria switches on the succinate type of the tissue respiration. This type of the tissue respiration is realized under the various stress responses, including the conditions of research.



УДК 577.3

О. О. Броварець

**Вплив модифікації урацилу на бар'єр таутомеризації
зміщеної пари $\text{Gua} \cdot {}^5\text{XUra}$ у парі з вотсон–криківською
геометрією $\text{Gua}^* \cdot {}^5\text{XUra}$: квантово-хімічне дослідження**

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Д. М. Говоруном)

Вперше на рівні квантово-хімічної теорії $\text{MP2/6-311++G(2df,pd)}/\text{B3LYP/6-311++G(d,p)}$ встановлено, що галогенізація Ura спричиняє мутагенний ефект за рахунок зниження бар'єру таутомеризації зміщених пар основ $\text{Gua} \cdot {}^5\text{XUra}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$) у парі з вотсон–криківською геометрією за участю мутагенного таутомеру $\text{Gua} - \text{Gua}^ \cdot {}^5\text{XUra}$. При цьому максимальний ефект спостерігається саме для ${}^5\text{BrUra}$, що є найсильнішим мутагеном з-поміж досліджених галогенопохідних Ura .*

Відомо, що модифікація урацилу (Ura) за п'ятим положенням, зокрема його галогенізація (${}^5\text{XUra}$, $\text{X} = \text{Hal}$), спричиняє мутагенний тиск, істотно підвищуючи частоту помилок включення при біосинтезі ДНК [1–4]. Зазвичай цей ефект пояснюють, спираючись або на іонізаційну модель (${}^5\text{HalUra}$ мають більшу здатність іонізуватися у водному середовищі, ніж Ura чи Thy [2, 3]), або ж на таутомерні уявлення [2–5], оскільки у водному розчині кето-енольна рівновага істотно зсувається в бік енольних таутомерів при галогенізації Ura [5, 6]. Уразливим місцем таких підходів є значна гідрофобність активного центру високоточної реплікативної ДНК-полімерази у складі реплісоми [7, 8], яка виключає наявність у ньому навіть поодиноких молекул води.

Раніше ми показали, що зміщена (воблівська) пара гуанін (Gua) · тимін (Thy), яка стабілізується двома Н-зв'язками $\text{N3H} \dots \text{O6}$ і $\text{N1H} \dots \text{O2}$, є таутомерною “гойдалкою”, переходячи за рахунок внутрішньопарної таутомеризації через цвітеріонний перехідний стан, що стабілізується п'ятьма міжмолекулярними Н-зв'язками — $\text{O6H}^+ \dots \text{O4}^-$, $\text{O6H}^+ \dots \text{N3}^-$, $\text{N1H}^+ \dots \text{N3}^-$, $\text{N1H}^+ \dots \text{O2}^-$ і $\text{N2H}^+ \dots \text{O2}^-$, у парі $\text{Gua}^* \cdot \text{Thy}$ з вотсон–криківською геометрією, яка підтримується трьома Н-зв'язками — $\text{O6H} \dots \text{O4}$, $\text{N3H} \dots \text{N1}$ і $\text{N2H} \dots \text{O2}$ (тут і нижче зірочкою позначено мутагенний таутомер) [9]. Зроблено припущення, що саме цей механізм відповідає за виникнення спонтанних помилок включення, коли навпроти Gua чи Thy включається Thy чи Gua відповідно при біосинтезі ДНК у клітині [9]. Зрозуміло, що

© О. О. Броварець, 2013

у рамках такої кінетичної моделі частота помилок включення істотно залежить від енергетичного бар'єру таутомеризації — чим нижча величина останнього, тим вища частота помилок біосинтезу ДНК.

Ми ставили собі за мету пояснити мутагенний ефект, зумовлений галогенізацією Ura за п'ятим положенням.

Сучасними квантово-хімічними методами на рівні теорії MP2/6-311++G(2df,pd)//V3LYP/6-311++G(d,p) нам вдалося вперше зафіксувати істотне зниження бар'єру таутомеризації зміщеної пари Gua · Thy при заміні Thy на ⁵HalUra у пару з вотсон–криківською геометрією Gua* · ⁵HalUra: при цьому найбільший ефект (1,73 ккал/моль за нормальних умов) зафіксовано саме для ⁵BrUra. Це збігається з літературними експериментальними даними [1–6], які свідчать про те, що саме ця сполука є найсильнішим мутагеном з-поміж усіх галогенопохідних Ura.

Об'єкти і методи дослідження. Об'єктами дослідження були зміщені пари основ Gua · Thy, Gua · Ura, Gua · ⁵BrUra, Gua · ⁵ClUra і Gua · ⁵FUra та пари основ за участю мутагенного таутомеру Gua з вотсон–криківською геометрією — Gua* · Thy, Gua* · Ura, Gua* · ⁵BrUra, Gua* · ⁵ClUra і Gua* · ⁵FUra, а також перехідні стани їхнього взаємного перетворення внутрішньопарним перенесенням протона. Предмет дослідження — вплив галогенізації урацилу за п'ятим положенням на енергетичні характеристики таутомеризації воблівських пар у пари з вотсон–криківською геометрією.

Квантово-хімічні розрахунки геометричної та електронної будови досліджуваних об'єктів проводили на рівні теорії DFT V3LYP/6-311++G(d,p) у вакуумному наближенні, яке для цієї задачі є адекватним [8–10]. Перехідні стани таутомеризації пар основ ідентифікували методом STQN (Synchronous Transit-guided Quasi-Newton) [11]. Усі зоптимізовані структури перевіряли на стійкість за відсутністю уявних частот у їхніх коливальних спектрах, розраховуваних у гармонійному наближенні. Енергію Гіббса досліджуваних структур визначали на рівні теорії MP2/6-311++G(2df,pd)//V3LYP/6-311++G(d,p), використовуючи обчислення в одній точці (так звані “single point calculations”). Перетворення реагенту в продукт реакції і навпаки вивчали в рамках концепції внутрішньої координати реакції IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) [12].

Розподіл електронної густини в парах основ та перехідних станах (TS) їхнього взаємного перетворення аналізували, використовуючи теорію Бейдера “Атомів у молекулах” [13] та хвильові функції, одержані на рівні теорії V3LYP/6-311++G(d,p). Н-зв'язки ідентифікували за наявністю критичної точки (3, –1) між двома валентно незв'язаними атомами. Топологію електронної густини аналізували за допомогою програмного пакета AIM2000 [14], використовуючи стандартні опції.

Усі квантово-хімічні розрахунки проведено із використанням програмного пакета “GAUSSIAN'03” [15].

Результати та їхнє обговорення. Отримані результати наведено на рис. 1 та в табл. 1. Їхній порівняльний аналіз дозволяє зробити такі біологічно важливі висновки.

Заміщення п'ятого положення Ura на метильну групу (CH₃) чи галоген (F, Cl, Br) принципово не змінює перебігу процесу таутомеризації зміщеної пари у відповідну пару з вотсон–криківською геометрією за участю мутагенного таутомеру Gua*. У всіх без винятку випадках спостерігається одна і та ж сама структура перехідного стану таутомеризації — іонна пара, яка стабілізується п'ятьма Н-зв'язками — O6H⁺...O4⁻, O6H⁺...N3⁻, N1H⁺...N3⁻, N1H⁺...O2⁻ і N2H⁺...O2⁻. Відносна енергія Гіббса перехідних станів таутомеризації лежить у межах 15,35–17,51 ккал/моль за нормальних умов.

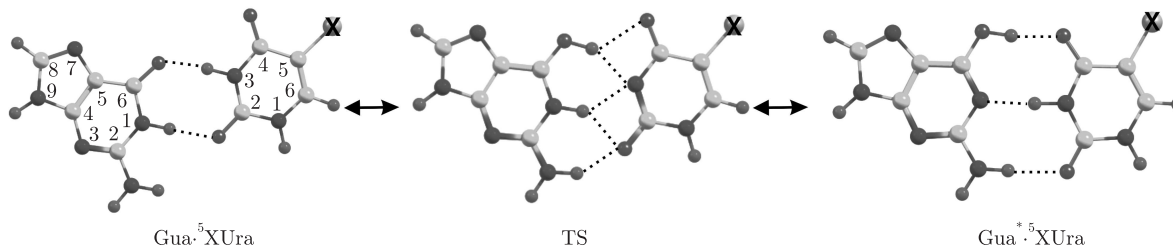


Рис. 1. Фізико-хімічний механізм таутомеризації зміщених пар основ $\text{Gua} \cdot {}^5\text{XUra}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$) у пари за участю мутагенного таутомеру $\text{Gua} - \text{Gua}^* \cdot {}^5\text{XUra}$ через перехідний стан TS. Пунктиром позначено міжмолекулярні Н-зв'язки, ідентифіковані за Бейдером [13]. Нумерація атомів стандартна

Таблиця 1. Енергетичні характеристики (відносна енергія Гіббса в ккал/моль за нормальних умов) таутомеризації зміщеної пари $\text{Gua} \cdot {}^5\text{XUra}$ у пари з вотсон-криківською геометрією $\text{Gua}^* \cdot {}^5\text{XUra}$

Комплекс	Ura	Thy	${}^5\text{FUra}$	${}^5\text{ClUra}$	${}^5\text{BrUra}$
$\text{Gua} \cdot {}^5\text{XUra}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TS	17,08	17,51	15,49	15,39	15,35
$\text{Gua}^* \cdot {}^5\text{XUra}$	-1,65	-1,59	-0,69	-1,06	-1,17

У всіх досліджених комплексах руйніною силою таутомеризації є зниження (на 0,69–1,65 ккал/моль за нормальних умов) відносної енергії Гіббса пари з вотсон-криківською геометрією порівняно зі стартовою зміщеною парою.

Галогенізація Ura за п'ятим положенням помітно знижує енергію Гіббса активації таутомеризації (на 1,59–2,16 ккал/моль за нормальних умов), при цьому найбільший ефект спостерігається саме для ${}^5\text{BrUra}$ (2,16 ккал/моль), який з-поміж досліджених галогенопохідних Ura є найефективнішим мутагеном [1–6].

Цікаво, що заміна атома водню Ura при атомі C5 на метильну групу підвищує енергетичний бар'єр таутомеризації на 0,43 ккал/моль. Не виключено, що це є одним із аргументів, чому Природа вибрала як основу ДНК саме тимін, а не урацил.

Таким чином, сучасними методами неемпіричної квантової хімії на рівні теорії MP2/6-311++G(2df,pd)//V3LYP/6-311++G(d,p) вперше показано, що модифікація урацилу ($\text{Ura} \rightarrow {}^5\text{HalUra}$) знижує бар'єр перетворення його зміщених пар з Gua у пари за участю мутагенного таутомеру Gua, що мають вотсон-криківську геометрію, спричиняючи тим самим мутагенний тиск на ДНК. При цьому максимальний ефект спостерігається саме для ${}^5\text{BrUra}$, що є найефективнішим мутагеном з-поміж досліджених галогенопохідних.

Автор висловлює щирі вдячність чл.-кор. НАН України, проф. Д. М. Говоруну за увагу до роботи, а також Інформаційно-обчислювальному центру Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, Інституту теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України, НТК "Інститут монокристалів" НАН України та Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України за люб'язно надані обчислювальні ресурси та програмне забезпечення. Роботу виконано за підтримки гранту Президента України для обдарованої молоді на 2012 рік (договір № 30/2012) та гранту Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених на 2012 рік (договір № 44/400-2012, проект № GP/F44/086).

1. Rudner R., Shapiro H., Chargaff E. Distribution of 5-bromouracil among the pyrimidine clusters of the deoxyribonucleotide acid of *E. coli* // Nature. – 1962. – **195**, No 4837. – P. 143–146.
2. Orozco M., Hernandez B., Luque F. J. Tautomerism of 1-methyl derivatives of uracil, thymine, and 5-bromouracil. Is tautomerism the basis for the mutagenicity of 5-bromouridine? // J. Phys. Chem. B. – 1998. – **102**, No 26. – P. 5228–5233.

3. Yu H., Eritja R., Bloom L. B., Goodman M. F. Ionization of bromouracil and fluorouracil stimulates base mispairing frequencies with guanine // *J. Biol. Chem.* – 1993. – **268**, No 21. – P. 15935–15943.
4. Hu X., Li H., Ding J., Han S. Mutagenic Mechanism of the A–T to G–C transition induced by 5-bromouracil: An *ab initio* study // *Biochemistry.* – 2004. – **43**, No 21. – P. 6361–6369.
5. Danilov V. I., van Mourik T., Kurita N. et al. On the mechanism of the mutagenic action of 5-bromouracil: A DFT study of uracil and 5-bromouracil in a water cluster // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – **113**, No 11. – P. 2233–2235.
6. Lukmanov T. I., Abdrakhimova G. S., Khamitov E. M., Ivanov S. P. Quantum-chemical calculations of the relative stability of the keto-enol tautomers of 5-chlorouracil // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2012. – **86**, No 7. – P. 1104–1108.
7. van Oijen A. M., Loparo J. J. Single-molecule studies of the replisome // *Annu. Rev. Biophys.* – 2010. – **39**. – P. 429–448.
8. Brovarets' O. O., Yurenko Y. P., Dubey I. Ya., Hovorun D. M. Can DNA-binding proteins of replisome tautomerize nucleotide bases? *Ab initio* model study // *J. Biomol. Struct. Dynam.* – 2012. – **29**, No 6. – P. 1101–1109.
9. Броварець О. О., Говорун Д. М. Фізико-хімічний механізм перетворення зміщених пар основ ДНК Gua · Thy і Ade · Cyt у пари за участі мутагенних таутомерів Gua* · Thy і Ade · Cyt* // *Ukr. Bioorg. Acta.* – 2009. – **8**, № 2. – С. 12–18.
10. Brovarets' O. O., Kolomiets' I. M., Hovorun D. M. Elementary molecular mechanisms of the spontaneous point mutations in DNA: A novel quantum-chemical insight into the classical understanding // *Quantum chemistry – molecules for innovations* / Ed. Tomofumi Tada. – Rijeka: In Tech Open Access, 2012. – P. 59–102.
11. Peng C., Ayala P. Y., Schlegel H. B., Frisch M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states // *J. Comput. Chem.* – 1996. – **17**, No 1. – P. 49–56.
12. Hratchian H. P., Schlegel H. B. Finding minima, transition states, and following reaction pathways on *ab initio* potential energy surfaces // *Theory and applications of computational chemistry: The first 40 years* / Eds. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. Scuseria. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – P. 195–249.
13. Bader R. F. W. *Atoms in molecules: A quantum theory.* – Oxford: Oxford University Press, 1990. – 436 p.
14. Keith T. A. (2010). AIMAll (Version 10.07.01). Retrieved from aim. tkgristmill. com.
15. *Gaussian 03*, Revision B. 01 / Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery Jr. J. A., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

Інститут молекулярної біології
і генетики НАН України, Київ
Науково-навчальний центр “Державна
ключова лабораторія молекулярної
і клітинної біології”, Київ
Інститут високих технологій Київського
національного університету ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 26.12.2012

О. А. Броварец

Влияние модификации урацила на барьер таутомеризации смещенной пары $\text{Gua} \cdot {}^5\text{XUra}$ в пару с уотсон–криковской геометрией $\text{Gua}^* \cdot {}^5\text{XUra}$: квантово-химическое исследование

*Впервые на квантово-химическом уровне теории $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(2\text{df},\text{pd})//\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(d,\text{p})$ установлено, что галогенизация *Ura* вызывает мутагенный эффект за счет снижения барьера таутомеризации смещенных пар оснований $\text{Gua} \cdot {}^5\text{XUra}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$) в пары с уотсон–криковской геометрией с участием мутагенного таутомера $\text{Gua} - \text{Gua}^* \cdot {}^5\text{XUra}$. При этом максимальный эффект наблюдается именно для ${}^5\text{BrUra}$, который является сильнейшим мутагеном из числа исследованных галогенпроизводных *Ura*.*

О. О. Brovarets'

Effect of a modification of uracil on the tautomerization barrier of the wobble $\text{Gua} \cdot {}^5\text{XUra}$ base pair into the $\text{Gua}^* \cdot {}^5\text{XUra}$ base pair with the Watson–Crick geometry: quantum-chemical study

*It is found for the first time at the $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(2\text{df},\text{pd})//\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(d,\text{p})$ quantum-chemical level of theory that *Ura* halogenization causes the mutagenic effect by lowering the barrier of the tautomerization of the wobble $\text{Gua} \cdot {}^5\text{XUra}$ base pairs ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$) into the pairs with the Watson–Crick geometry involving a mutagenic tautomer of *Gua* — $\text{Gua}^* \cdot {}^5\text{XUra}$. The maximum effect is observed exactly for ${}^5\text{BrUra}$, which is the strongest mutagen among the investigated halogen derivatives of *Ura*.*



УДК 616.36-003.826.007.42-092.9:616-073.97

П. М. Боднар, О. Б. Динник, Г. П. Михальчишин, Т. В. Берегова,
Н. М. Кобиляк, Т. М. Фалалєєва, М. М. Кондро

Діагностична ефективність нового ультразвукового методу оцінки жорсткості печінки — еластографії хвилі зсуву у тварин з експериментальним ожирінням

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

Досліджено зміни жорсткості печінки (ЖП) на лабораторних тваринах з експериментальним ожирінням. У тварин з глютаматіндукованим ожирінням (ГІО) виявлено статистично достовірне збільшення ЖП на 63,6%, а з дієтіндукованим (ДІО) — на 52,2% порівняно з інтактними щурами ($p < 0,001$). Морфологічно у 93,3% тварин з ожирінням констатовано неалкогольний стеатогепатоз. Для ЖП за даними еластографії хвилі зсуву констатовано відмінну якість діагностичної моделі, оскільки AUROC у тварин з ГІО становила 0,983, а у тварин з ДІО — 0,994. Порогове значення ЖП, при якому діагностувався жиривий гепатоз, становило $>6,25$ та $>6,1$ кПа. Чутливість, специфічність, PPV та NPV для заданого показника становили відповідно 86,6, 100, 100 і 93,7% у тварин з ГІО та 93,3, 100, 100 і 96,7% у щурів із ДІО.

Для визначення жорсткості печінки (ЖП) метод еластографії є найбільш перспективним. Виділяють соноеластографію та магнітно-резонансну еластографію (МРЕ).

МРЕ — єдиний метод, який оцінює ЖП в цілому як органа і може визначати топографію розподілу патологічно зміненої тканини та її відсоток щодо маси всього органа. Недоліком методу вважається його дорожнеча і складність виконання, проте в міру здешевлення МР-томографів і їх більш широкого розповсюдження МРЕ цілком може стати еталонним серед фізичних методів оцінки ЖП.

В основі соноеластографії лежить вимірювання руху тканин під дією навантаження з подальшою реконструкцією просторового розподілу модуля жорсткості зсуву. В одному з перших запропонованих еластографічних методів механічне навантаження є зовнішнім і створюється за допомогою м'якого натиснення на тканини стандартним УЗ датчиком. Тиск деформації по суті є статичним і тому даний метод називається статичною або компресійною УЗ еластографією [1]. Однак вона має ряд обмежень: дає змогу проводити обстеження тільки поверхнево розташованих структур, не стандартизована і тому суб'єктивна

© П. М. Боднар, О. Б. Динник, Г. П. Михальчишин, Т. В. Берегова, Н. М. Кобиляк, Т. М. Фалалєєва,
М. М. Кондро, 2013

в оцінці. Основним недоліком є неможливість проведення кількісної оцінки жорсткості тканин.

При транзиторній еластографії (ТЕ) зовнішнє навантаження є динамічним, вібрації звукової частоти в тканинах створюються під дією зовнішніх вібраторів [2]. ТЕ показує хороші результати для виявлення вираженого фіброзу (F3) і цирозу печінки (F4) у хворих з хронічним вірусним гепатитом С [3], гепатитом В [4], алкогольною хворобою печінки [5] та неалкогольною жировою хворобою печінки (НАЖХП) [6].

Обмеженнями ТЕ є: асцит (хвилі зсуву не поширюються в рідині), вузькі міжреберні проміжки (неможливо вставити зонд у міжребер'я), абдомінальне ожиріння. При вираженому абдомінальному ожирінні ($IMT > 28 \text{ кг/м}^2$) ймовірність технічної помилки збільшується в 9 разів [7]. При IMT вище 40 кг/м^2 невдача при виконанні ТЕ зростає до 88% [8].

Оскільки ділянка печінки, яка досліджується при УЗ ТЕ, являє собою циліндр розміром $1 \times 4 \text{ см}$ (приблизно $1/100$ всієї паренхіми печінки), глибиною 25–65 мм від поверхні шкіри і обмежується краєм правої частки печінки, існує ризик отримати похибку вибірки.

На сьогодні найбільш перспективними є методи, в яких навантаження і деформації створюються локально, тобто безпосередньо в середині тканини. В даний час в межах методу інтенсивно розробляються вже кілька істотно різних модифікацій. В одній із них візуалізація жорсткості зсуву тканин заснована на визначенні швидкості поширення хвиль зсуву, джерелом яких є імпульсна сила радіаційного тиску в фокальній області, яка дозволяє вирахувати модуль Юнга за величиною виміряної швидкості. Дана ідея отримала назву “візуалізація жорсткості за допомогою хвиль зсуву” (Shear Wave Elasticity Imaging, (SWEI)).

Еластографія хвилі зсуву (ЕХЗ) проводиться сумісно з рутинним УЗ дослідженням В-методом у реальному масштабі часу, що дає можливість виконувати візуальну навігацію зони інтересу еластографії будь-яких сегментів печінки. ЕХЗ як фізичний принцип не потребує додаткового акустичного чи вібраційного впливу на досліджувані тканини. ЕХЗ є двовимірною методикою і надає інформацію з зони інтересу як у якісному вигляді (одновимірне кольорове картування за каліброваною шкалою), так і кількісному вигляді (значення жорсткості тканин у кПа каліброваної шкали).

Ми використали ЕХЗ для оцінки ефективності даного методу в діагностиці неалкогольного стеатогепатозу у тварин з експериментальним ожирінням. Наше дослідження є пріоритетним.

Матеріали та методи. Моделювання експериментального ожиріння проводили на 40 статевозрілих щурах. Тварини були поділені на три групи: I — інтактний контроль ($n = 10$); II — тварини з ожирінням, індукованим дієтою з високим вмістом жирів ($n = 15$); III — тварини з ожирінням, індукованим підшкірним введенням глутамату натрію в неонатальний період ($n = 15$).

Протягом першого тижня щурам I та II груп давали стандартний корм “Purina rodent chow” (жир — 20,6%, білок — 32,4%, вуглеводи — 47%) і воду *ad libitum*. Потім тваринам контрольної групи протягом 12 тижнів давали стандартний корм і воду *ad libitum*, а тварини II групи протягом 12 тижнів перебували на дієті з підвищеним вмістом жирів та вуглеводів, що складається зі стандартного корму (47%), солодкого згущеного молока (44%), рослинної олії (8%) і рослинного крохмалю (1%) (жир — 29,6%, білок — 14,8%, вуглеводи — 55,6%), і отримували воду *ad libitum*. Новонародженим щурам III групи підшкірно в об'ємі 8 мкл/г вводили глутамат натрію (4 мг/г, 2,5 М) на 2-гу, 4-ту, 6-ту, 8-му, 10-ту добу життя. При проведенні експерименту щодня спостерігали за загальним станом тварин, споживанням корму та води, один раз на тиждень визначали масу тіла.

Через 3 місяці у щурів усіх груп було проведено аналіз змін маси тіла. За добу до початку експерименту тварини не отримували їжі, але мали вільний доступ до води.

Всім тваринам натще під внутрішньочеревним уретановим наркозом транскутанно проводили вимірювання ЖП за допомогою EX3 на УЗ апараті Ultima PA (“Радмир”, Україна) лінійним датчиком 10–5 МГц. При чому кількість успішних вимірювань повинна була становити не менше 10. Після цього визначали медіану, яка характеризувала ЖП в кілопаскалях (кПа), розраховували показник інтерквартильного розмаху (IQR), що характеризує однорідність одержуваних даних і є інтервалом з центром в точці медіани, в який вкладаються результати 50% вимірів (від 25-го до 75-го квартильного значення). При цьому однорідним результат вимірювання вважався в тому випадку, якщо співвідношення IQR/медіана становило менше 30%. Для аналізу внутрішньодослідницької узгодженості проводили порівняння результатів першої та другої серій з п’яти вимірювань, отриманих одним і тим же дослідником, з розрахунком коефіцієнта внутрішньокласової кореляції (КВК).

Після декапітації в тварин забирали кров для біохімічного дослідження та відбирали зразки тканини з правої і лівої частки печінки (розмір шматочків тканини печінки становив $0,5 \times 0,5$ см) для морфологічного дослідження.

Для оцінки функціонального стану печінки досліджували рівень сироваткових АЛТ, АСТ, загального, непрямого та прямого білірубіну, визначали співвідношення АСТ/АЛТ. Екстракцію ліпідів проводили за методом Фолча.

Для оцінки морфологічних змін у тварин з експериментальним ожирінням використовували гістологічну шкалу NAS (NAFLD activity score) [9]. Система оцінки включає 14 гістологічних ознак, 4 з яких є напівкількісними і оцінюються в балах — стеатоз (0–3), лобулярне запалення (0–3), балонна дистрофія (0–2) і фіброз (0–4). Інші 9 ознак описуються як наявні чи відсутні. Сума балів ≤ 3 свідчить про наявність стеатогепатозу, що дає підставу виключити неалкогольний стеатогепатит (НАСГ), а ≥ 5 свідчить про його наявність.

Статистичний аналіз виконували за допомогою стандартного пакета програм SPSS версії 20.0 та Microsoft Excel. Кількісні зміни наведено у вигляді середньої величини та стандартного відхилення середньої величини ($M \pm SD$). ЖП подано графічно у вигляді коробчатої діаграми. Верхній та нижній сторони діаграми відповідають 25-й та 75-й квартилі, а лінія, що проходить через середину квадрата, відповідає значенню медіани (Me). Для оцінки відмінності кількісних показників використовували *t*-критерій Стьюдента. Відмінності між групами вважали статистично достовірними при $p < 0,05$. Кореляційну взаємодію між кількісними змінними розраховували з використанням коефіцієнта Пірсона.

Для оцінки діагностичної ефективності EX3 застосовували ROC-аналіз, розраховуючи площу під ROC-кривою (AUROC), за значенням якої визначали якість діагностичної моделі. Використовуючи оптимальні порогові значення для діагностики стеатогепатозу, розраховували чутливість, специфічність, позитивну (PPV) та негативну (NPV) прогностичну цінність. Оптимальні порогові значення були вибрані для максимальної суми чутливості і специфічності при ROC-аналізі.

Результати та їх обговорення. Маса тіла лабораторних тварин була достовірно нижчою в контрольній групі, ніж у щурів з ожирінням ($p < 0,001$). У тварин з глютаматіндукованим ожирінням (ГІО) маса тіла була вищою на 32,7%, а з діетіндукованим ожирінням (ДІО) — на 25,8% порівняно з інтактними щурами, середня маса яких становила $248,7 \pm 5,73$ г. Ми спостерігали статистично достовірну вищу масу тіла у тварин з ГІО порівняно з таким у тварин із ДІО ($p = 0,018$). Середня маса тіла у щурів з ГІО становила $329,0 \pm 16,99$ г, а з ДІО — $312,9 \pm 18,09$ г.

Як видно із табл. 1, статистично достовірної різниці між рівнями трансаміназ та показниками пігментного обміну печінки у інтактних щурів та тварин з ожирінням не встановлено.

За нашими даними, концентрація загальних ліпідів та тригліцеридів (ТГ) у печінці щурів з ожирінням була статистично достовірно вищою. У щурів з ГІО відмічено збільшення вмісту загальних ліпідів у паренхімі органа на 20,8% ($p < 0,001$) та ТГ на 22,67% ($p < 0,001$), а у щурів з ДІО — відповідно на 14,95% ($p = 0,017$) і 23,75% ($p < 0,001$) порівняно з контрольною групою. У тварин з різними моделями ожиріння статистично достовірної різниці між концентраціями загальних ліпідів ($p = 0,088$) та ТГ ($p = 0,783$) в печінці не виявлено. Проте у тварин з ДІО була вищою частка ТГ в загальному пулі ліпідів — 40,9% проти 38,6% у щурів з ГІО.

Діагностична доступність методу ЕХЗ визначалася на основі відношення числа тварин, у яких вдалося провести дослідження з виконанням 10 вимірювань і зі значенням співвідношення IQR/медіана $\leq 30\%$ до загальної кількості експериментальних щурів. Усім лабораторним тваринам вдалося провести 10 вимірювань ЖП, проте в одній тварині контрольної групи (10%) та в одній з ДІО (6,7%) значення IQR/медіана перевищувало 30%, що свідчить про неоднорідність отриманих результатів і дані яких не включались в подальше дослідження. Таким чином, доступність методу ЕХЗ у лабораторних тварин контрольної групи становила 90%, а у щурів з ГІО та ДІО — 100 і 93% відповідно.

При аналізі відтворюваності методу ЕХЗ нами констатовано відмінну внутрішньодослідницьку узгодженість результатів, оскільки КВК у контрольній групі тварин становив 0,861 (95% ДІ 0,636–0,951), у щурів з ГІО та ДІО — 0,924 (95% ДІ 0,780–0,975) і 0,859 (95% ДІ 0,584–0,957) відповідно. При використанні двобічного порівняння КВК у різних групах статистично достовірної різниці не виявлено.

Проведені вимірювання показали, що медіана, 25-й та 75-й квартиль для ЖП в лабораторних тварин були такими: у інтактних — 4,4 кПа (4,1–4,9), у щурів з ГІО — 7,2 кПа (6,6–7,7), у щурів з ДІО — 6,7 кПа (6,5–7,1) (рис. 1). Ми довели статистично достовірне збільшення ЖП на 63,6% у тварин з ГІО та на 52,2% у тварин з ДІО порівняно з інтактними щурами ($p < 0,001$). Достовірної різниці між значенням ЖП у тварин з експериментальним ожирінням не виявлено ($p = 0,168$). На нашу думку, зростання ЖП у тварин з експериментальним ожирінням порівняно з інтактними щурами обумовлено розвитком у даних тварин

Таблиця 1. Показники функціонального стану печінки та кількість ліпідів в паренхімі печінки у лабораторних тварин, $M \pm SD$

Показник	Інтактні тварини ($n = 10$)	Тварини з ГІО ($n = 15$)	p_1	Тварини з ДІО ($n = 15$)	p_2
АЛТ, мккат/л	0,240 \pm 0,042	0,211 \pm 0,031	0,066	0,217 \pm 0,025	0,107
АСТ, мккат/л	0,393 \pm 0,039	0,377 \pm 0,041	0,379	0,393 \pm 0,038	0,984
Загальні ліпіди, мг/г сирової печінки	16,92 \pm 2,49	20,44 \pm 1,69	<0,001	19,45 \pm 1,35	0,017
Тригліцериди, мг/г сирової печінки	6,44 \pm 0,45	7,90 \pm 0,76	<0,001	7,97 \pm 0,59	<0,001
Загальний білірубін, мкмоль/л	12,6 \pm 2,36	12,7 \pm 1,53	0,867	12,8 \pm 1,64	0,742
Непрямий білірубін, мкмоль/л	7,9 \pm 1,96	8,1 \pm 1,06	0,704	8,2 \pm 1,03	0,548
Прямий білірубін, мкмоль/л	4,7 \pm 0,82	4,6 \pm 0,93	0,783	4,6 \pm 0,91	0,783

Примітка. Оцінка вірогідності різниці між досліджуваними групами розрахована з використанням t -критерію Стьюдента. p_1 — оцінка вірогідності між тваринами з ГІО та контролем, p_2 — між тваринами з ДІО та контролем. Вірогідною вважалася різниця при значенні $p < 0,05$.

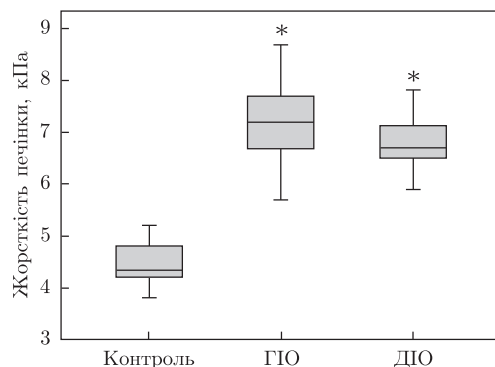


Рис. 1. Жорсткість печінки у лабораторних тварин. Дані подано у вигляді Ме (25–75). Верхній та нижній сторони коробчатої діаграми відповідають 25-й та 75-й кватилі, а лінія, що проходить через середину квадрата, — значенню медіани. Оцінка вірогідності різниці між досліджуваними групами розрахована з використанням *t*-критерію Стьюдента. * $p < 0,001$ між тваринами з ожирінням та інтактними щурами

НАЖХП. Оскільки поширеність НАЖХП при наявності ожиріння, за даними різних авторів, становить 70–100%.

Збільшення ЖП у тварин з експериментальним ожирінням асоційоване зі зростанням кількості загальних ліпідів та ТГ у паренхімі печінки. Ми виявили прямий статистично достовірний середній кореляційний зв'язок між ЖП та концентрацією загальних ліпідів у тварин з ГІО ($r = 0,528$, $p = 0,043$) і ДІО ($r = 0,607$, $p = 0,016$). Пряму статистично достовірну середню кореляційну взаємодію виявили також між вмістом ТГ в печінці та ЖП, проте, навпаки, у тварин з ГІО ($r = 0,699$, $p = 0,004$) вона була вираженішою порівняно з такою у щурів із ДІО ($r = 0,595$, $p = 0,019$).

Для оцінки морфологічних змін у печінці лабораторних тварин використовували шкалу NAS. У тварин з ГІО та ДІО загальна кількість балів, отриманих за шкалою, становила $2,33 \pm 0,81$ та $2,33 \pm 0,9$ відповідно. Згідно з даною шкалою сума балів ≤ 3 дає підставу виключити НАСГ та констатувати стеатогепатоз. За нашими даними, ≤ 3 балів виявлено у 93,3% тварин у кожній групі з експериментальним ожирінням. У всіх тварин спостерігалися ознаки жирової дистрофії за типом великокраплинного стеатозу. У тварин з ГІО легкий стеатоз (накопичення ліпідів у паренхімі 5–33%) виявлено у 53,3% особин, а середнього ступеня (накопичення ліпідів в паренхімі 33–66%) у 46,7. У щурів з ДІО важкий стеатогепатоз (накопичення ліпідів у паренхімі $\geq 66\%$) діагностовано у 6,6% особин, а легкий та середній — в 46,7 та 46,7% відповідно. В 60% тварин з ГІО та 53,3% з ДІО виявлено м'яке лобулярне запалення (1 бал за шкалою NAS — < 2 вогнищ у полі зору при збільшенні $\times 200$) ($p = 0,765$). У 13,3% тварин з ГІО та 6,7% з ДІО встановлено балонну дистрофію ($p = 0,559$). У 6,7% тварин кожної групи з експериментальним ожирінням спостерігали пограничний стан — сума балів за шкалою NAS становила 4.

Для визначення діагностичної ефективності ЕХЗ методом SWEI використали ROC-аналіз. Нами констатовано відмінну якість діагностичної моделі у тварин з ГІО, оскільки AUROC для ЖП становила 0,983 (95% ДІ 0,955–0,999; $p < 0,001$) (рис. 2, табл. 2). Порогове значення ЖП, при якому діагностувався жировий гепатоз, становило $> 6,25$ кПа. Чутливість, специфічність, PPV та NPV для заданого показника дорівнювали 86,6, 100, 100 і 93,7% відповідно.

У тварин з ДІО встановлено покращення якості відповідного діагностичного тесту порівняно з тваринами з ГІО. Так, AUROC для ЖП зросла до 0,994 (95% ДІ 0,981–1,0; $p < 0,001$),

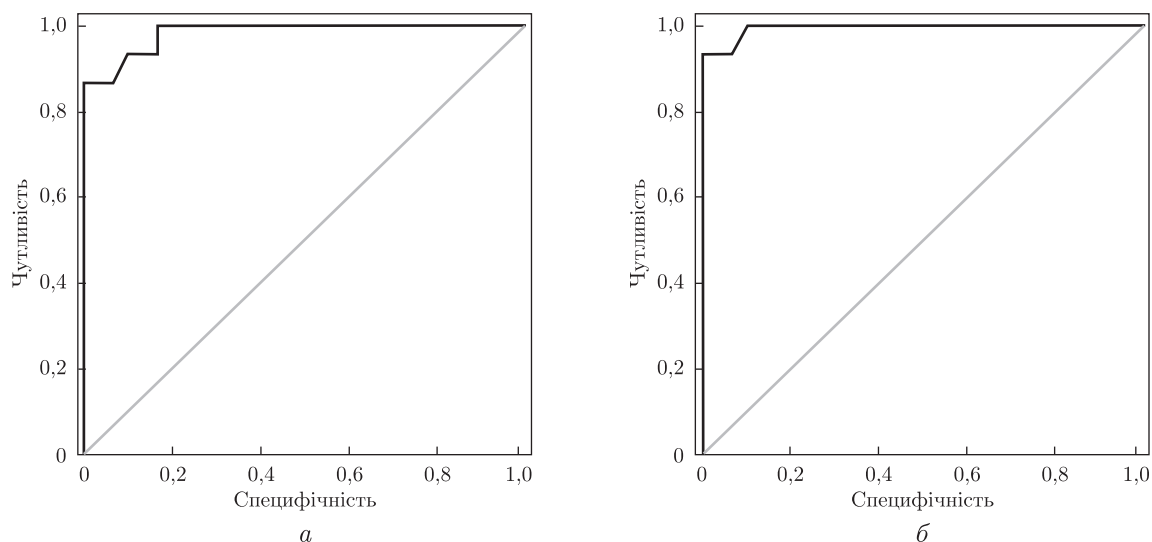


Рис. 2. ROC-криві, розраховані для жорсткості печінки за даними ЕХЗ у лабораторних тварин з експериментальним ожирінням: а – ГЮ; б – ДЮ

Таблиця 2. Діагностична цінність ЕХЗ методом SWEI для діагностики неалкогольного стеатогепатозу у лабораторних тварин з експериментальним ожирінням

Показник	ГЮ	ДЮ
Порогове значення	>6,25	>6,1
Чутливість, %	86,6	93,3
Специфічність, %	100	100
NPV, %	93,7	96,7
PPV, %	100	100
AUROC	0,983	0,994
95% ДІ	0,955–0,999	0,981–1,0
<i>P</i> (AUROC)	<0,001	<0,001

Примітка. NPV – негативна прогностична цінність, PPV – позитивна прогностична цінність, AUROC – площа під ROC-кривою, 95% ДІ – 95%-й довірчий інтервал для AUROC.

також підвищилась чутливість та NPV до 93,3 і 96,7% відповідно при розрахованому оптимальному пороговому значенні > 6,1 кПа.

Отже, збільшення ЖП, яке вимірюється за допомогою ЕХЗ методом SWEI, має високу діагностичну ефективність для виявлення неалкогольного стеатогепатозу і може використовуватись як неінвазивний діагностичний маркер даної патології.

1. Ophir J., Cespedes E. I., Ponnekanti H. et al. Elastography: a method for imaging the elasticity in biological tissues // *Ultrasound image.* – 1991. – **13**. – P. 111–134.
2. Parker K. J., Huang S. R., Musulin R. A., Lerner R. M. Tissue response to mechanical vibrations for “sonoelasticity imaging” // *Ultrasound Med. and Biol.* – 1990. – **16**, No 3. – P. 241–246.
3. Ziol M., Handra-Luca A., Kettaneh A. et al. Noninvasive assessment of liver fibrosis by measurement of stiffness in patients with chronic hepatitis C // *Hepatology.* – 2005. – **41**. – P. 48–54.
4. Marcellin P., Ziol M., Bedossa P. et al. Non-invasive assessment of liver fibrosis by stiffness measurement in patients with chronic hepatitis B // *Liver Int.* – 2009. – **29**, No 2. – P. 242–247.
5. Nahon P., Kettaneh A., Tengher-Barna I. et al. Assessment of liver fibrosis using transient elastography in patients with alcoholic liver disease // *J. Hepatol.* – 2008. – **49**, No 6. – P. 1062–1068.
6. Wong V. W., Vergniol J., Wong G. L. et al. Diagnosis of fibrosis and cirrhosis using liver stiffness measurement in nonalcoholic fatty liver disease // *Hepatology.* – 2010. – **51**, No 2. – P. 454–462.

7. Foucher J., Castera L., Bernard P. H. et al. Prevalence and factors associated with failure of liver stiffness measurement using FibroScan in a prospective study of 2114 examinations // Eur. J. Gastroenterol. & Hepatol. – 2006. – 18. – P. 411–412.
8. Roulot D., Czernichow S., LeClésiau H. et al. Liver stiffness values in apparently healthy subjects: influence of gender and metabolic syndrome // J. Hepatol. – 2008. – 48, No 4. – P. 606–613.
9. Kleiner D. E., Brunt E. M., Van Natta M. et al. Nonalcoholic steatohepatitis Clinical Research Network: Design and validation of a histological scoring system for nonalcoholic fatty liver disease // Hepatology. – 2005. – No 41. – P. 1313–1321.

Національний медичний університет
ім. О. О. Богомольця, Київ
ННЦ “Інститут біології” Київського
національного університету ім. Тараса Шевченка
Інститут фізіології ім. О. О. Богомольця
НАН України, Київ
Львівський національний медичний університет
ім. Данила Галицького

Надійшло до редакції 01.11.2012

**П. Н. Боднар, О. Б. Дынник, Г. П. Михальчишин, Т. В. Береговая,
Н. Н. Кобыляк, Т. М. Фалалева, М. М. Кондро**

Диагностическая эффективность нового ультразвукового метода оценки жесткости печени — эластографии сдвиговой волны у животных с экспериментальным ожирением

Исследованы изменения жесткости печени (ЖП) на лабораторных животных с экспериментальным ожирением. У животных с глутаматиндуцированным ожирением (ГИО) выявлено статистически достоверное увеличение ЖП на 63,6%, а с диетиндуцированным (ДИО) — на 52,2% по сравнению с интактными крысами ($p < 0,001$). Морфологически у 93,3% животных с ожирением констатировано неалкогольный стеатогепатоз. Для ЖП по данным эластографии сдвиговой волны констатировано отличное качество диагностической модели, поскольку AUROC у животных с ГИО составила 0,983, а у животных с ДИО — 0,994. Пороговое значение ЖП, при котором диагностировался жировой гепатоз, составило $> 6,25$ и $> 6,1$ кПа. Чувствительность, специфичность, PPV и NPV для заданного показателя составили соответственно 86,6, 100, 100 и 93,7% для животных с ГИО и 93,3, 100, 100 и 96,7% у крыс с ДИО.

**P. M. Bodnar, O. B. Dynnyk, G. P. Mykhalchyshyn, T. V. Beregova,
N. M. Kobyliak, T. M. Falalyeyeva, M. M. Kondro**

Diagnostic efficacy of a new ultrasound method for assessing the liver stiffness — shear wave elastography in animals with experimental obesity

We have studied changes of the liver stiffness measured by SWE in animals with experimental obesity. We noted a significant increase of LS by 63.6% in rats with glutamate-induced obesity (GIO) and, respectively, by 52.2% in animals with diet-induced obesity (DIO) compared to intact rats ($p < 0.001$). Histologically confirmed non-alcoholic steatosis was diagnosed in 93.3% of animals with

obesity. The AUROC of SWE in animals with GIO and DIO was 0.983 and 0.994, respectively. The optimal LS cutoff points for the prediction of steatosis were >6.25 and >6.1 kPa, with sensitivity, specificity, PPV, and NPV equal to 86.6%, 100%, 100%, and 93.7%, respectively, for rats with GIO and 93.3, 100, 100, and 96.7% for rats with DIO.



УДК 544.725.7[628.316.12:547.233.4]

М. М. Балакіна, Д. Д. Кучерук, З. М. Шкавро,
М. В. Александров, академік НАН України В. В. Гончарук

Очищення стічних вод від амонійних сполук

Досліджено процес очищення амонієвмісних вод зворотним осмосом низького тиску із застосуванням мембрани ESPA-1. Показано, що процес ефективний при прийнятному виході пермеату (~70%) лише до вмісту амонію у вихідній воді близько 400 мг/дм³. Визначено робочі характеристики мембрани.

Амонієвмісні стічні води підлягають ретельному очищенню, оскільки являють собою серйозну загрозу для підземних і поверхневих вод внаслідок здатності забруднюючих речовин переноситися на величезні відстані від місць скидання [1, 2]. Так, наприклад, вміст амонійного азоту у воді багатьох підземних і поверхневих джерел на території Львівської області перевищує гранично допустиму концентрацію (ГДК) для питної води в 5–12 разів [3]. потрапляючи в природні водойми, сполуки амонію стимулюють їх евтрофікацію, яка згубно діє на гідробіонтів [4, 5]. Для людини небезпека амонійних сполук криється в їх здатності трансформуватися в організмі у нітрати та нітрити [4]. Навіть амонієвмісні води, що надходять до міської каналізаційної системи, повинні задовольняти певні вимоги для запобігання змін параметрів технологічного процесу біологічного очищення стічних вод, оскільки азот — компонент матеріалу клітин мікроорганізмів [6].

Амонійні сполуки містяться у поверхневих стоках із сільгоспугідь, де використовуються амонійні добрива, в стічних водах тваринницьких комплексів, підприємств хімічної, коксохімічної, азотно-тукової й інших галузей промисловості, комунальних стічних водах і в дренажних водах полігонів депонування твердих побутових відходів [1, 2, 4, 6, 7].

Серед методів очищення амонієвмісних вод відомі такі: біологічна нітрифікація-денітрифікація, аерація повітрям, іонний обмін на кліноптилоліті, хлорування, озонування, електрохімічне окиснення [8, 9], але кожен з них має свої недоліки. Згадується також зворотний осмос [9].

Останніми часом все більшого поширення набуває так званий зворотний осмос низького тиску, при якому енергетичні витрати значно менші [10]. Величезна різноманітність зворотноосмотичних мембран збагатилася новим їх класом — мембранами низького тиску, до яких належать, зокрема, і мембрани марки ESPA-1 (Co ND HYDRANAUTICS, США) — світовий лідер серед високопродуктивних поліамідних мембран такого типу [11].

© М. М. Балакіна, Д. Д. Кучерук, З. М. Шкавро, М. В. Александров, В. В. Гончарук, 2013

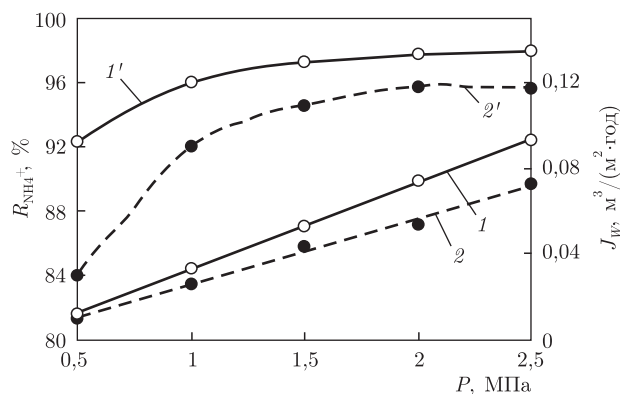


Рис. 1. Вплив тиску на питому продуктивність мембрани ESPA-1 (криві 1, 2) і її затримуючу здатність за іонами NH_4^+ (криві 1', 2') при вихідному вмісті іонів NH_4^+ 100 (криві 1, 1') і 1000 (криві 2, 2') мг/дм³

Зважаючи на надзвичайну актуальність проблеми очищення вод, що містять сполуки амонію, за мету дослідження було обране визначення можливостей зворотного осмосу низького тиску з використанням мембрани марки ESPA-1 при вилученні іонів NH_4^+ із забруднених стічних вод.

Характеристики зазначеної мембрани досліджувалися в інтервалі вихідних концентрацій іонів NH_4^+ від 100 до 1000 мг/дм³ у лабораторній комірці тупікового типу з перемішуванням при $Re = 7100$. Перед проведенням досліджень мембрана опресовувалася фільтруванням дистильованої води під тиском 2,5 МПа до постійних значень питомої продуктивності. Вміст іонів NH_4^+ у вихідній й очищеній воді (пермеаті) визначався фотометруванням з реактивом Неслера [12].

Тиск (P) — рушійна сила баромембранних процесів, одним з яких є зворотний осмос. Він визначає такі важливі технологічні макрохарактеристики мембрани, як ефективний водний потік (проникність мембрани, або її питома продуктивність J_w) і затримуюча здатність (R), яка завжди абсолютно конкретна для визначеної мембрани та визначеної речовини.

Для вибору робочого тиску досліджувався вплив тиску на питому продуктивність і затримуючу здатність мембрани відносно іонів амонію ($R_{NH_4^+}$) при їх вихідному вмісті ($C_{NH_4^+}$) 100 і 1000 мг/дм³. Результати цих досліджень наведені на рис. 1.

В інтервалі значень тиску від 0,5 до 2,5 МПа в обох випадках питома продуктивність мембрани зростає за лінійною залежністю — від 0,0117 до 0,0929 м³/(м² · год) при вихідній концентрації амонію 100 мг/дм³ (див. криву 1 на рис. 1) і від 0,0095 до 0,0724 м³/(м² · год) при вмісті амонію 1000 мг/дм³ (див. криву 2 на рис. 1). Лінійна залежність J_w від P свідчить про відсутність усадочних і концентраційних явищ за умов проведення експерименту.

Затримуюча здатність мембрани при $P = 0,5$ МПа і вихідному вмісті іонів NH_4^+ ($C_{вих}$) 100 мг/дм³ дорівнює 92,3, при вмісті 1000 мг/дм³ — 84,0%. З підвищенням тиску в обох випадках спостерігається збільшення $R_{NH_4^+}$, і в інтервалі значень P 1,5–2,0 МПа досягаються практично постійні її значення — в першому випадку ~98, у другому — ~95% (див. криві 1' і 2' на рис. 1).

Одержані результати показують, що при очищенні амонієвмісних вод мембраною ESPA-1 за робочий може бути обраний тиск 1,5–2,0 МПа, оскільки подальше його зростання не приводить до збільшення $R_{NH_4^+}$, тоді як чим менший тиск, тим нижчі енергетичні витрати на проведення процесу та простіше технологічне обладнання.

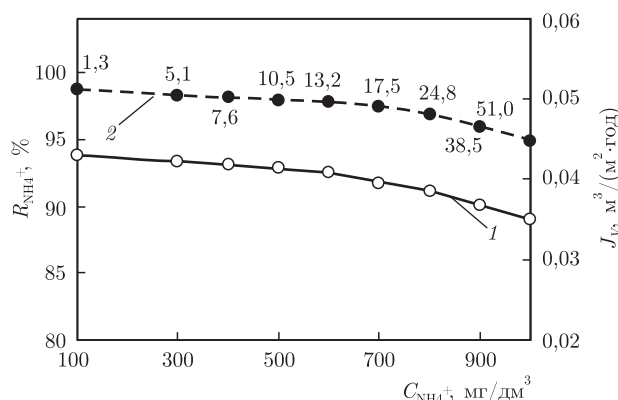


Рис. 2. Вплив вихідного вмісту іонів NH_4^+ на питому продуктивність мембрани ESPA-1 (крива 1) й її затримуючу здатність за іонами NH_4^+ (крива 2) при $P = 1,5$ МПа. Біля відповідних значень $R \text{ NH}_4^+$ вказано вміст іонів NH_4^+ ($\text{мг}/\text{дм}^3$) в пермеаті

При збільшенні вихідного вмісту іонів NH_4^+ питома продуктивність мембрани в діапазоні їх концентрацій 100–800 $\text{мг}/\text{дм}^3$ повільно знижується від 0,0430 до 0,0386 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, надалі падіння J_W відбувається дещо інтенсивніше і при $C \text{ NH}_4^+ = 1000$ $\text{мг}/\text{дм}^3$ J_W дорівнює 0,0350 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, що становить 18% від вихідної (див. криву 1 на рис. 2). Така залежність J_W від $C \text{ NH}_4^+$ пояснюється зростанням осмотичного тиску, що знижує ефективний діючий тиск і тим самим — питому продуктивність.

Затримуюча здатність мембрани по відношенню до іонів NH_4^+ в інтервалі їх концентрацій 100–600 $\text{мг}/\text{дм}^3$ залишається практично постійною і становить $\sim 98\%$. З подальшим підвищенням вмісту NH_4^+ $R \text{ NH}_4^+$ починає помітно знижуватись і при $C \text{ NH}_4^+ = 1000$ $\text{мг}/\text{дм}^3$ $R \text{ NH}_4^+ = 94,9\%$ (див. криву 2 на рис. 2). Зниження $R \text{ NH}_4^+$ викликане зростанням потоку іонів NH_4^+ через мембрану. Внаслідок збільшення $C \text{ NH}_4^+$ і погіршення $R \text{ NH}_4^+$ підвищується вміст іонів NH_4^+ у пермеаті (див. рис. 2), і при $C \text{ NH}_4^+ \geq 810$ $\text{мг}/\text{дм}^3$ він починає перевищувати ГДК на скидання стічних вод у міську каналізацію (20 $\text{мг}/\text{дм}^3$ амонійного азоту, або 25,97 $\text{мг}/\text{дм}^3$ за іонами NH_4^+).

Дослідження впливу відбору пермеату (конверсії k) на характеристики мембрани дозволяє уточнити межу придатності досліджуваної мембрани для очищення амонієвмісних вод. Питома продуктивність мембрани при всіх досліджених вихідних концентраціях іонів NH_4^+ не зазнає істотних змін (див. криві 1–4 на рис. 3). При цьому затримуюча здатність мембрани відносно іонів NH_4^+ зі збільшенням кількості відібраного пермеату помітно знижується (див. криві 1'–4' на рис. 3), що призводить до зростання концентрації іонів NH_4^+ у пермеаті, значення якої наведені в табл. 1. З одержаних даних випливає важливий висновок: очищення амонієвмісних вод зворотньоосмотичною мембраною низького ти-

Таблиця 1. Залежність вмісту іонів NH_4^+ у пермеаті від його відбору при $P = 1,5$ МПа

Показник	$C \text{ NH}_4^+$, $\text{мг}/\text{дм}^3$	k , %						
		20	30	40	50	60	70	80
Вміст іонів NH_4^+ у пермеаті, $\text{мг}/\text{дм}^3$	300	5,1	8,1	11,1	11,4	12,9	18,3	27,9
	400	7,6	8,4	8,8	9,6	12,0	20,0	32,4
	500	10,5	18,4	28,5	30,0	35,2	42,5	58,0
	700	17,5	38,5	43,4	46,9	59,5	70,7	88,2

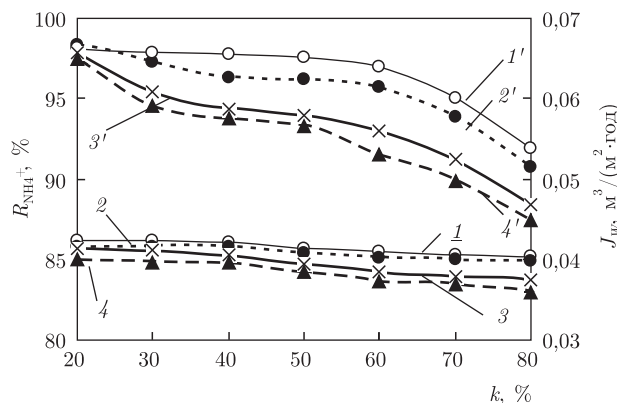


Рис. 3. Вплив конверсії пермеату на питому продуктивність мембрани ESPA-1 (криві 1–4) й її затримуючу здатність за іонами NH_4^+ (криві 1'–4') при вихідному вмісті іонів NH_4^+ ($\text{мг}/\text{дм}^3$): 300 (криві 1, 1'), 400 (криві 2, 2'), 500 (криві 3, 3') і 700 (криві 4, 4') при $P = 1,5$ МПа

ску ESPA-1 при прийнятному виході пермеату ($>70\%$) можливе лише до вмісту амонію у вихідній воді ≤ 400 $\text{мг}/\text{дм}^3$. При більших вихідних концентраціях амонію зазначена мембрана неефективна – при $C \text{NH}_4^+ = 500$ $\text{мг}/\text{дм}^3$ очищення можливе до $k = 37\%$, при $C \text{NH}_4^+ = 700$ $\text{мг}/\text{дм}^3$ – до $k = \sim 24\%$. Отже, при $C \text{NH}_4^+ \geq 400$ $\text{мг}/\text{дм}^3$ зворотному осмосу має передувати інший процес, здатний істотно знизити вміст іонів NH_4^+ , наприклад, реагентний з одержанням струвіту – цінного мінерального добрива [13].

Оскільки у лужному середовищі частина іонів амонію існує в формі вільного аміаку, очевидна необхідність вивчення залежності J_W і $R \text{NH}_4^+$ мембрани ESPA-1 від рН вихідних розчинів. Результати дослідження робочих характеристик мембрани в інтервалі значень рН від 4 до 10 наведені на рис. 4. Значення питомої продуктивності мембрани при всіх досліджених значеннях рН для обох вихідних концентрацій амонію відносно стабільні (див. криві 1, 2 на рис. 4, а). На відміну від J_W , затримуюча здатність мембрани після досягнення рН 8 починає різко погіршуватися (див. криві 1', 2' на рис. 4, а), що спричиняє зростання кількості іонів NH_4^+ у пермеаті.

Виявлена залежність пояснюється збільшенням кількості аміаку при значеннях рН > 7 . За даними [12], відсотковий вміст вільного аміаку в розчинах залежно від їх рН відображається кривою 3 (див. рис. 4, б). За нашими розрахунками, згідно з цією залежністю, кількість аміаку при $C \text{NH}_4^+ = 1000$ $\text{мг}/\text{дм}^3$ при рН 7 становить 5,3, при рН 8 – вже 51,0, при рН 9 – 348 і при рН 10 – 845 $\text{мг}/\text{дм}^3$. Відповідно зменшується вміст NH_4^+ іонів (див. криві 4, 4' на рис. 4, в). Тобто вже при рН 8 у розчині міститься приблизно на порядок більше аміаку, ніж при нейтральних рН, який набагато краще проходить крізь зворотноосмотичну мембрану та розчиняється в пермеаті. Ці розрахунки та висновки ілюструє залежність рН пермеату від рН вихідної води (див. криву 5 на рис. 4, в).

Таким чином, проведені дослідження показали, що зворотний осмос низького тиску з використанням мембрани ESPA-1 проявляє високу ефективність при очищенні стічних вод від амонійних сполук за умов їх вихідного вмісту до 400 $\text{мг}/\text{дм}^3$. При їх більших вихідних концентраціях зворотному осмосу повинен передувати інший процес, який здатний істотно знизити вміст іонів NH_4^+ , наприклад, реагентний з одержанням мінерального добрива. Очищення доцільно здійснювати при робочому тиску 1,5–2,0 МПа, виході пермеату $\sim 70\%$ в інтервалі рН 4–8.

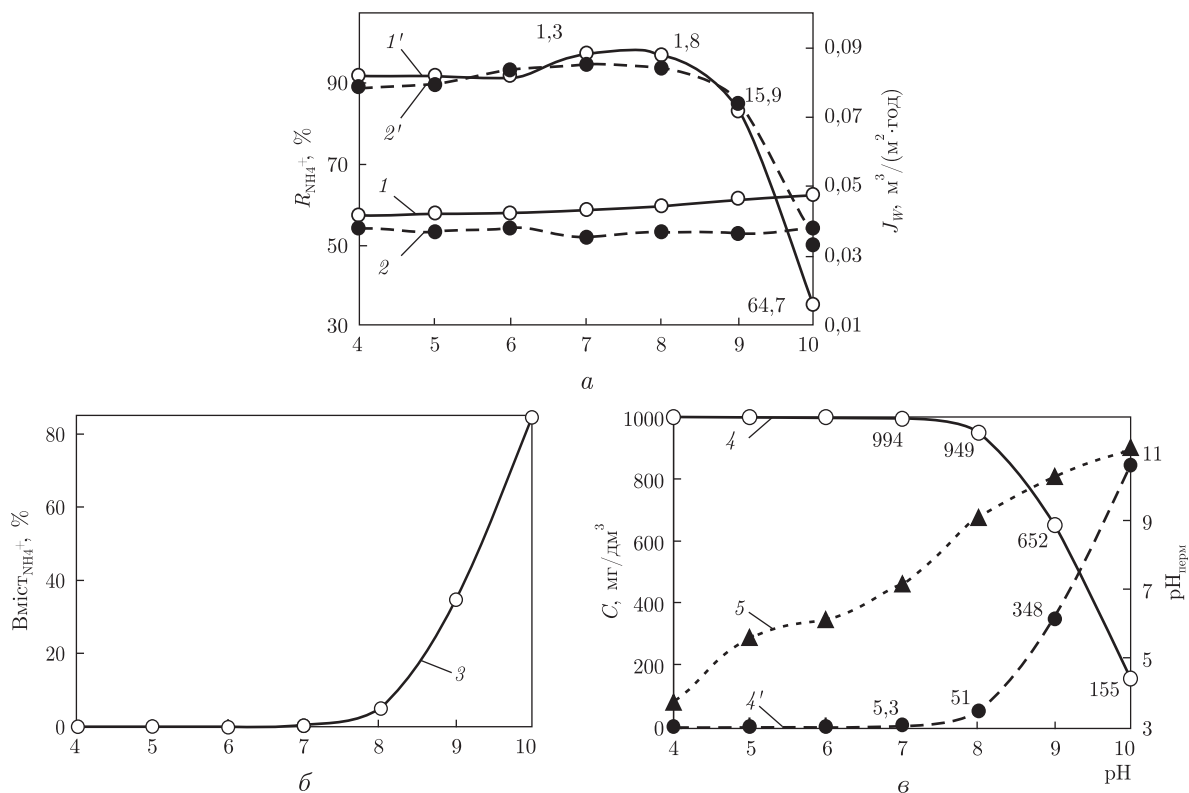


Рис. 4. Вплив рН вихідних розчинів концентрацією 100 (криві 1, 1') і 1000 (криві 2, 2') mg/dm^3 на питому продуктивність (криві 1, 2) і затримуючу здатність мембрани ESPA-1 за іонами NH_4^+ (криві 1', 2') при $P = 1,5$ МПа (а) (біля відповідних значень $R_{NH_4^+}$ вказано вміст іонів NH_4^+ (mg/dm^3) в пермеаті); кількісний відсоток вільного аміаку залежно від рН середовища (крива 3) (б); кількість іонів NH_4^+ (крива 4) і вільного аміаку (крива 4') у водному розчині концентрацією 1000 mg/dm^3 за іонами NH_4^+ , а також рН пермеату залежно від рН вихідної води (крива 5) (в)

1. Акинин Н. И. Промышленная экология: принципы, подходы, технические решения. – Долгопрудный: ИД “Интеллект”, 2011. – 312 с.
2. Химия окружающей среды / Под ред. Т. И. Хаханиной. – Москва: Высш. образование, 2009. – 130 с.
3. Сакалова Г. В., Чорномаз Н. Ю., Мальований М. С. Очищення питної води від іонів амонію природними сорбентами. Технологічні аспекти // Хім. промисловість України. – 2010. – № 6. – С. 15–18.
4. Астафьева Л. С. Экологическая химия. – Москва: ИЦ “Академия”. 2006. – 224 с.
5. Воронов Ю. В., Алексеев Е. В., Саломеев В. П. Водоотведение. – Москва: ИНФРА-М, 2012. – 415 с.
6. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Под ред. Т. В. Гусевой. – Москва: ФОРУ ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
7. Ивчатов А. Л., Малов В. И. Химия и микробиология воды. – Москва: ИНФРА-М, 2006. – 218 с.
8. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен И., Арван Э. Очистка сточных вод. – Москва: Мир, 2006. – 480 с.
9. Яковлев С. В., Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод. – Москва: АСВ, 2002. – 704 с.
10. Ozaki H., Li H. Rejection of organic compound by ultra-low pressure osmosis membrane // Water Research, 2002. – 36. – P. 123–130.
11. Мембранные элементы серии ESPA. – Каталог Со HYDRANAUTICS, 2000. – 8 с.
12. Новиков Ю. В., Ласточкина К. О., Болдина З. И. Методы исследования качества воды водоемов. – Москва: Медицина, 1990. – 400 с.

Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А. В. Думанського НАН України, Київ

Надійшло до редакції 09.10.2012

М. Н. Балакина, Д. Д. Кучерук, З. Н. Шкавро, М. В. Александров,
академик НАН Украины **В. В. Гончарук**

Очистка сточных вод от аммонийных соединений

Исследован процесс очистки аммоние содержащих вод обратным осмосом низкого давления с применением мембраны ESPA-1. Показано, что процесс эффективен при приемлемом выходе пермеата (~70%) только до содержания аммония в исходной воде около 400 мг/дм³. Определены рабочие характеристики мембраны.

M. N. Balakina, D. D. Kucheruk, Z. N. Shkavro, M. V. Alexandrov,
Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Goncharuk**

The purification of wastewater from ammonium compounds

The process of purification of ammonium-containing waters by low-pressure reverse osmosis using the membrane ESPA-1 is investigated. It is shown that the process is effective with an acceptable outlet permeate (~70%) only to the content of ammonia in the source water near 400 mg/dm³. The performances of the membrane are determined.