



ОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

8 • 2013

Науково-теоретичний журнал Президії Національної академії наук України



Заснований у 1939 р.

Виходить щомісяця

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ ЖУРНАЛУ

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

Зміст

Математика

<i>Мазур І. П.</i> До теореми Скитовича–Дармуа на a -адичних соленоїдах	7
<i>Малютин К. Г., Козлова І. І.</i> Канонические функции допустимых мер в полу- плоскости	11
<i>Семко М. М. (мол.)</i> Групи, що мають велику систему пронормальних і транзитивно нормальних підгруп	17
<i>Солодкий С. Г., Милейко Г. Л.</i> Гіперболічний хрест і складність жорстко некоректних задач	21
<i>Якименко Д. Ю.</i> Про унітарні оператори, що є добутком унітарних коренів з одинично- го оператора	28

Інформатика та кібернетика

<i>Зяць В. М.</i> Ітераційний підхід до мінімізації похибки числових методів другого порядку та їх застосування до аналізу нелінійних динамічних систем	33
<i>Стоян Ю. Г., Панкратов А. Н., Романова Т. Е., Стецюк П. І.</i> Методы решения задач кластеризации $2D$ -объектов в круге минимального радиуса	38
<i>Устименко В. А.</i> О K -теории динамических систем, соответствующих графам, и ее применении	44
<i>Шевченко А. І., Миненко А. С., Сытко І. А.</i> Моделирование одного класса сложных систем с нечетким управлением	52

Механіка

<i>Гирин А. Г.</i> Теория дробления капли по механизму градиентной неустойчивости	55
<i>Григоренко А. Я., Ефимова Т. Л., Коротких Ю. А.</i> Численное решение задачи о свободных колебаниях нетонких некруговых цилиндрических оболочек	65
<i>Лиля Д. М.</i> Условия текучести в задаче о неустойчивости быстровращающихся дисков .	71

Фізика

<i>Булавін Л. А., Плевачук Ю. О., Склярчук В. М., Омельчук А. О., Файдюк Н. В., Савчук Р. М., Штаблавий І. І., Вус В. М.</i> Концентраційна залежність фізичних властивостей розплаву NaF-LiF-NdF_3	77
<i>Гаврюшенко Д. А.</i> Вплив радіаційного опромінення на характеристики фазових переходів у рідинних системах	83

Матеріалознавство

- Іванов М. І., Березуцький В. В., Шевченко М. О., Кудін В. Г., Судаєцова В. С.* Взаємодія в сплавах систем, що містять Європій 90

Науки про Землю

- Горячкин Ю. Н., Иванов В. А., Харитонова Л. В.* Новый остров в Черном море? 100
- Коваленко В. А.* Остракоды из конкских отложений Восточного Причерноморья 105
- Ковальчук Л. А.* Оценивание климатической и сезонной составляющих экстремальных температур воздуха на примере вековых наблюдений в Киеве 113
- Коржнев М. Н., Покалюк В. В.* Метаосадочные петрохимические серии — критерий палеоклиматических реконструкций в раннем докембрии Криворожско-Кременчугской структурно-формационной зоны Украинского щита 120

Хімія

- Огар Г. О., Букартик Н. М., Шевчук О. М., Токарев В. С.* Модифікація поверхні дисперсних наповнювачів макрофотоініціатором з фрагментами бензоїну для застосування в фотополімерних композиціях 128
- Рождественська Л. М., Дзязько Ю. С., Руденко О. С., Железнова Л. І., Беляков В. М.* Нові селективні наноконпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та основного оксонітрату вісмуту 135
- Романкевич О. В., Гараніна О. А., Бардаш Н. А.* Термодинаміка смачивання в рамках моделі Гуттенгейма 141
- Смик Н. І.* Сорбційно-люмінесцентне визначення триклозану у водах 145
- Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В., Чумак В. В.* Синтез та кристалічна структура $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ й $Ba_5KNb_5O_{18}$ 150

Біологія

- Григорян Р. Д.* Индивидуальная физиологическая норма: концепция и проблемы 156
- Кочевенко А. С., Ферні А. Р.* Аналіз алейних варіантів гена фруктокінази двох інбредних ліній томата 163
- Полонский А. Б., Гринцов В. А.* Влияние шторма на структуру зооценоза, видовой состав и численность беспозвоночных у юго-западного побережья Крыма 168

Біохімія

- Кучмеровська Т. М., Пентек Ю. Т., Донченко Г. В., Яніцька Л. В., Гузик М. М., Дякун К. О.* Окиснювальний стрес у серці щурів при експериментальному цукровому діабеті: ефект нікотинаміду 176

<i>Марченко М. М., Копильчук Г. П., Бучковська І. М., Шмараков І. О.</i> Інтенсивність продукування оксиду азоту при регенерації печінки за умов відсутності запасів ретиноїдів	182
---	-----

Contents

Mathematics

<i>Mazur I. P.</i> On the Skitovich–Darmois theorem for a -adic solenoids	7
<i>Malyutin K. G., Kozlova I. I.</i> Canonical functions of possible measures in the half-plane	11
<i>Semko M. M. (jr.)</i> Groups that have a big family of pronormal and transitively normal subgroups	17
<i>Solodky S. G., Myleiko G. L.</i> Hyperbolic cross and complexity of severely ill-posed problems .	21
<i>Yakymenko D. Yu.</i> On the unitary operators expressible as a product of unitary roots of the identity operator	28

Information Science and Cybernetics

<i>Zayats V. M.</i> An iteration approach to the minimization of errors for second-order numerical methods and their application to the analysis of nonlinear dynamical systems	33
<i>Stoyan Yu. G., Pankratov A. N., Romanova T. E., Stetsyuk P. I.</i> Solution methods of clustering 2D-objects into a circle of the minimal radius	38
<i>Ustimenko V. A.</i> On the K-theory of graph-based dynamical systems and its application	44
<i>Shevchenko A. I., Minenko A. S., Sytko I. A.</i> Modeling of one class of complex systems with fuzzy control	52

Mechanics

<i>Girin A. G.</i> Theory of drop shattering by the gradient instability mechanism	55
<i>Grigorenko A. Ya., Efimova T. L., Korotkih Yu. A.</i> Free vibrations of nonthin noncircular cylindrical shells	65
<i>Lila D. M.</i> The conditions of fluidity in the problem of instability of quickly rotating disks ..	71

Physics

<i>Bulavin L. A., Plevachuk Yu. A., Sklyarchuk V. M., Omelchuk A. O., Fajdyuk N. V., Savchuk R. M., Shtablavyj I. I., Vus V. M.</i> Concentration dependence of physical properties of NaF–LiF–NdF ₃ melt	77
---	----

<i>Gavryushenko D. A.</i> The influence of irradiation on phase transition properties in fluid systems	83
--	----

Materials science

<i>Ivanov M. I., Berezutski V. V., Shevchenko M. O., Kudin V. G., Sudavtsova V. S.</i> Interaction in the alloy systems containing europium	90
---	----

Geosciences

<i>Goryachkin Yu. N., Ivanov V. A., Kharitonova L. V.</i> Is a new island in the Black Sea?	100
<i>Kovalenko V. A.</i> Ostracods from the Konkian sediments of the Eastern Black Sea region	105
<i>Kovalchuk L. A.</i> Evaluation of the climatic and seasonal components of extreme air temperatures by the example of centennial observations in Kyiv	113
<i>Korzhniev M. N., Pokaliuk V. V.</i> Meta-sedimentary petrochemical series are a criterion of paleoclimatic reconstructions in the Early Precambrian of the Kryvorizko-Kremenchutska structural formational zone of the Ukrainian shield	120

Chemistry

<i>Ohar H. O., Bukartyk N. M., Shevchuk O. M., Tokarev V. S.</i> Surface modification of dispersed fillers by a macrophtoinitiator with benzoin moieties for the use in photopolymer compositions	128
<i>Rozhdestvenska L. M., Dzyazko Yu. S., Rudenko O. S., Zheleznova L. I., Belyakov V. N.</i> New selective nanocomposite materials based on hydrated zirconium dioxide and basic bismuth oxonitrate	135
<i>Romankevich O. V., Garanina O. A., Bardash N. A.</i> Thermodynamics of wetting within the framework of the Guggenheim model	141
<i>Smyk N. I.</i> Sorption-luminescence determination of triclosan in waters	145
<i>Titov Yu. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya., Slobodyanik M. S., Polubinski V. V., Chumak V. V.</i> Synthesis and crystal structure of $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ and $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$	150

Biology

<i>Grygoryan R. D.</i> An individual physiological norm: the concept and problems	156
<i>Kochevenko A. S., Fernie A. R.</i> Analysis of allelic variants of the fructokinase gene in two tomato inbred lines	163
<i>Polonsky A. B., Grintsov V. A.</i> Effect of a storm on the zoocenosis structure, species, and the number of invertebrates near the south-western coast of the Crimea	168

Biochemistry

- Kuchmerovska T. M., Pentek Yu. T., Donchenko G. V., Yanitska L. V., Guzyk M. M., Dyakun K. O.* Oxidative stress in rat hearts induced by experimental diabetes: effect of nicotinamide 176
- Marchenko M. M., Kopylchuk G. P., Buchkovska I. M., Shmarakov I. O.* The intensity of nitric oxide production during liver regeneration in the absence of retinoid stores 182

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 02.08.2013. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 19,74. Обл.-вид. арк. 16.
Тираж 243 прим. Зам. 3654. Ціна 28 грн.

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



УДК 517+519.2

І. П. Мазур

До теореми Скитовича–Дармуа на \mathfrak{a} -адичних соленоїдах

(Представлено академіком НАН України Є. Я. Хрусловим)

Нехай X — компактна зв'язна абелева група. Відомо, що існують топологічні автоморфізми α_j, β_j групи X та незалежні випадкові величини ξ_1 та ξ_2 зі значеннями в X та розподілами μ_1, μ_2 такими, що лінійні форми $L_1 = \alpha_1 \xi_1 + \alpha_2 \xi_2$ та $L_2 = \beta_1 \xi_1 + \beta_2 \xi_2$ незалежні, але μ_1 та μ_2 не є згортками гауссівських та ідемпотентних розподілів. Доведено, що існують компактні зв'язні абелеві групи X , які мають таку властивість: із незалежності трьох лінійних форм від трьох незалежних випадкових величин зі значеннями в X випливає, що якнайменш один розподіл є ідемпотентним. Такими групами є деякі \mathfrak{a} -адичні соленоїди.

Класична теорема Скитовича–Дармуа стверджує: нехай $\xi_i, i = 1, 2, \dots, n, n \geq 2$, — незалежні випадкові величини, α_i, β_i — ненульові константи. Припустимо, що лінійні форми $L_1 = \alpha_1 \xi_1 + \dots + \alpha_n \xi_n$ та $L_2 = \beta_1 \xi_1 + \dots + \beta_n \xi_n$ незалежні. Тоді усі випадкові величини ξ_i є гауссівськими [1, 2].

Ця теорема була узагальнена на різні класи локально компактних абелевих груп. У цих дослідженнях незалежні випадкові величини набували значень у локально компактній абелевій групі X , а коефіцієнтами лінійних форм були топологічні автоморфізми X [3, гл. 4, 5], [4–7]. Зокрема, Г. М. Фельдман та П. Грачик показали в [5], що не існує навіть слабкого аналогу теореми Скитовича–Дармуа для компактних зв'язних абелевих груп. Вони довели таке: нехай X — довільна компактна зв'язна абелева група, тоді існують топологічні автоморфізми $\alpha_i, \beta_i, i = 1, 2$, групи X та незалежні випадкові величини ξ_i зі значеннями у X такі, що лінійні форми $L_1 = \alpha_1 \xi_1 + \alpha_2 \xi_2$ та $L_2 = \beta_1 \xi_1 + \beta_2 \xi_2$ незалежні, але розподіли випадкових величин ξ_i не є згортками гауссівських та ідемпотентних розподілів.

Достатньо несподіваним виявився такий факт: якщо розглядати три лінійні форми від трьох випадкових величин, то існують компактні зв'язні абелеві групи, для яких виконується слабкий аналог теореми Скитовича–Дармуа. У цій роботі ми побудуємо приклади компактних зв'язних абелевих груп, для яких із незалежності трьох лінійних форм від трьох

випадкових величин впливає, що якнайменш одна випадкова величина має ідемпотентний розподіл. Такими групами є деякі \mathbf{a} -адичні соленоїди.

Далі нам будуть потрібні деякі визначення та позначення. Нехай X — локально компактна абелева група, яка задовольняє другу аксіому зліченності. Нехай $Y = X^*$ — група характерів групи X . Значення характеру $y \in Y$ на елементі $x \in X$ позначимо через (x, y) . Позначимо через $\text{Aut}(X)$ групу топологічних автоморфізмів X . Для кожного $\alpha \in \text{Aut}(X)$ визначимо відображення $\tilde{\alpha}: Y \rightarrow Y$ за формулою $(\alpha x, y) = (x, \tilde{\alpha}y)$ для усіх $x \in X, y \in Y$. Відображення $\tilde{\alpha}$ є неперервним автоморфізмом групи Y . Тотожний автоморфізм групи позначимо через I . Нехай k — ціле. Позначимо через f_k відображення $f_k: X \rightarrow X$, визначене за формулою $f_k x = kx$.

Позначимо через \mathbb{Z} нескінченну циклічну групу, через \mathbb{R} — адитивну групу дійсних чисел, через \mathbb{T} — групу обертань кола, через \mathbb{Q} — адитивну групу раціональних чисел у дискретній топології, через $\Delta_{\mathbf{a}}$ — групу \mathbf{a} -адичних чисел. Нехай $\mathbf{a} = (a_0, a_1, \dots, a_n, \dots)$ — фіксована, але довільна нескінченна послідовність натуральних чисел, де усі $a_i > 1$. Розглянемо групу $\mathbb{R} \times \Delta_{\mathbf{a}}$. Нагадаємо визначення \mathbf{a} -адичного соленоїда. Нехай B — підгрупа групи $\mathbb{R} \times \Delta_{\mathbf{a}}$ виду $B = \{(n, n\mathbf{u})\}_{n=-\infty}^{\infty}$, де $\mathbf{u} = (1, 0, \dots, 0, \dots)$. Фактор-група $\Sigma_{\mathbf{a}} = (\mathbb{R} \times \Delta_{\mathbf{a}})/B$ називається \mathbf{a} -адичним соленоїдом. Група $\Sigma_{\mathbf{a}}$ є компактною зв'язною абелевою групою розмірності 1. Група характерів групи $\Sigma_{\mathbf{a}}$ топологічно ізоморфна підгрупі $H_{\mathbf{a}} = \left\{ \frac{m}{a_0 a_1 \cdots a_n} : n = 0, 1, \dots; m \in \mathbb{Z} \right\}$ групи \mathbb{Q} [8, (24.28)].

Позначимо через $M^1(X)$ множину всіх імовірнісних розподілів на групі X , через E_x — вироджений розподіл, сконцентрований у точці $x \in X$. Нехай K — компактна підгрупа X . Позначимо через m_K розподіл Хаара на K , через $I(X)$ — множину зсувів таких розподілів, тобто розподілів виду $m_K * E_x$, де K — компактна підгрупа $X, x \in X$. Розподіли класу $I(X)$ називаються ідемпотентними. Характеристичну функцію розподілу $\mu \in M^1(X)$ визначимо за формулою

$$\hat{\mu}(y) = \int_X (x, y) d\mu(y), \quad y \in Y.$$

Зазначимо, що характеристична функція розподілу m_K має вигляд

$$\hat{m}_K(y) = \begin{cases} 1, & y \in H, \\ 0, & y \notin H, \end{cases} \quad (1)$$

де $H = \{y \in Y : (x, y) = 1, x \in K\}$.

Основним результатом роботи є така теорема.

Теорема 1. *Нехай $X = \Sigma_{\mathbf{a}}$ та для будь-якого простого числа p виконується співвідношення $f_p \notin \text{Aut}(X)$. Нехай $\xi_i, i = 1, 2, 3$, — незалежні випадкові величини зі значеннями в X і з розподілами μ_i . Тоді з незалежності лінійних форм $L_j = \sum_{i=1}^3 \alpha_{ij} \xi_i$, де $\alpha_{ij} \in \text{Aut}(X)$, $i, j = 1, 2, 3$, випливає, що якнайменш один розподіл $\mu_i = m_X$.*

Прикладом групи, яка задовольняє умови теореми 1, є $X = \Sigma_{\mathbf{a}}$, де $\mathbf{a} = (2, 3, 5, \dots)$. Група характерів групи X топологічно ізоморфна підгрупі групи \mathbb{Q} , яка має вигляд

$$H_{\mathbf{a}} = \left\{ \frac{m}{n} : m \in \mathbb{Z}, n = p_1 p_2 \cdots p_l, p_l - \text{різні прості числа}, l = 1, 2, \dots \right\}.$$

Доведення теореми 1 спирається на такі леми.

Лема 1. *Нехай X — локально компактна абелева група, яка задовольняє другу аксіому зліченності, ξ_i , $i = 1, 2, \dots, n$, — незалежні випадкові величини зі значеннями в X та з розподілами μ_i . Розглянемо лінійні форми $L_j = \sum_{i=1}^n \alpha_{ij} \xi_i$, де $\alpha_{ij} \in \text{Aut}(X)$. Лінійні форми L_j , $j = 1, 2, \dots, n$, незалежні тоді і тільки тоді, коли характеристичні функції $\hat{\mu}_i(y)$ задовольняють рівняння*

$$\prod_{i=1}^n \hat{\mu}_i(\tilde{\alpha}_{i1}u_1 + \tilde{\alpha}_{i2}u_2 + \dots + \tilde{\alpha}_{in}u_n) = \prod_{i=1}^n \prod_{j=1}^n \hat{\mu}_i(\tilde{\alpha}_{ij}u_j), \quad (2)$$

де $u_j \in Y$, $\tilde{\alpha}_{ij} \in \text{Aut}(Y)$.

Нижченаведена лема стверджує, що виконується аналог теореми Скитовича–Дармуа для скінченних абелевих груп, тобто із незалежності n лінійних форм від n незалежних випадкових величин випливає, що всі випадкові величини мають ідемпотентні розподіли.

Лема 2 [9]. *Нехай X — скінченна абелева група. Нехай ξ_i , $i = 1, 2, \dots, n$, — незалежні випадкові величини зі значеннями в X та з розподілами μ_i . Розглянемо лінійні форми $L_j = \sum_{i=1}^n \alpha_{ij} \xi_i$, де $\alpha_{ij} \in \text{Aut}(X)$, $\alpha_{1j} = \alpha_{i1} = I$, $i, j = 1, 2, \dots, n$. Із незалежності лінійних форм L_j випливає, що $\mu_i = E_{x_i} * m_K$, де K є підгрупою X , $x_i \in X$, $i = 1, 2, \dots, n$.*

Із лем 1 та 2 ми отримуємо

Наслідок 1. *Нехай Y — скінченна абелева група. Нехай $\hat{\mu}_i(y)$, $i = 1, 2, \dots, n$, $n \geq 2$, — характеристичні функції на Y , які задовольняють рівняння (2), де $\tilde{\alpha}_{1j} = \tilde{\alpha}_{i1} = I$, $i, j = 1, 2, \dots, n$. Тоді $\hat{\mu}_i(y)$, $i = 1, 2, \dots, n$, є характеристичними функціями ідемпотентних розподілів.*

Подана нижче лема є аналогом теореми Скитовича–Дармуа для трьох лінійних форм від трьох випадкових величин для групи обертань кола $X = \mathbb{T}$.

Лема 3 [10]. *Нехай $X = \mathbb{T}$, $\alpha_{ij} \in \text{Aut}(X)$, $i, j = 1, 2, 3$. Нехай ξ_i , $i = 1, 2, 3$, — незалежні випадкові величини зі значеннями в X та з розподілами μ_i такими, що їх характеристичні функції не обертаються на нуль. Припустимо, що $L_j = \sum_{i=1}^3 \alpha_{ij} \xi_i = 1, 2, 3$ є незалежними. Тоді μ_i — вироджені розподіли.*

Робота виконана в рамках наукових досліджень за темою “Українська філія французько-російської лабораторії ім. Ж.-В. Понселе. Імовірнісні задачі на групах і в спектральній теорії”.

1. Скитович В. П. Об одном свойстве нормального распределения // Докл. АН СССР. — 1953. — **89**, No 2. — С. 217–219.
2. Darmois G. Analyse generale des liaisons stochastiques. Etude particuliere de l'analyse factorielle lineaire // Rev. Inst. Intern. Stat. — 1953. — **21**. — P. 2–8.
3. Фельдман Г. М. Характеризационные задачи математической статистики на локально компактных абелевых группах. — Киев: Наук. думка, 2010. — 434 с.
4. Фельдман Г. М. К теореме Скитовича–Дармуа на абелевых группах // Теория вероятностей и ее применения. — 1992. — **37**, вып. 4. — С. 695–708.
5. Feldman G. M., Graczyk P. On the Skitovich–Darmois theorem on compact Abelian groups // J. Theoret. Probab. — 2000. — **13**. — P. 859–869.
6. Фельдман Г. М., Грачик П. К теореме Скитовича–Дармуа на дискретных абелевых группах // Теория вероятностей и ее применения. — 2004. — **49**. — С. 596–601.
7. Feldman G. M., Graczyk P. The Skitovich–Darmois theorem for locally compact Abelian groups // J. Austral. Math. Soc. — 2010. — **88**. — P. 339–352.

8. Hewitt E., Ross A. Abstract harmonic analysis. Vol. 1. – Berlin: Springer, 1963. – 540 p.
9. Мазур И. П. Теорема Скитовича–Дармуа для конечных абелевых групп (случай n линейных форм от n независимых случайных величин) // Укр. мат. журн. – 2011. – 4. – С. 1512–1523.
10. Feldman G. M., Myronyuk M. V. Independent linear statistics on the cylinders // arXiv:1212.2772, 2012.

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

Надійшло до редакції 25.12.2012

И. П. Мазур

К теореме Скитовича–Дармуа на \mathfrak{a} -аддических соленоидах

Пусть X — компактная связная абелева группа. Известно, что существуют топологические автоморфизмы α_j, β_j группы X и независимые случайные величины ξ_1 и ξ_2 со значениями в X и распределениями μ_1, μ_2 такими, что линейные формы $L_1 = \alpha_1\xi_1 + \alpha_2\xi_2$ и $L_2 = \beta_1\xi_1 + \beta_2\xi_2$ независимы, но μ_1 и μ_2 не являются свертками гауссовских и идемпотентных распределений. Доказано, что существуют компактные связные абелевы группы X , обладающие следующим свойством: из независимости трех линейных форм от трех независимых случайных величин со значениями в X вытекает, что по крайней мере одно распределение является идемпотентным. Такими группами являются некоторые \mathfrak{a} -аддические соленоиды.

I. P. Mazur

On the Skitovich–Darmois theorem for \mathfrak{a} -adic solenoids

Let X be a compact connected Abelian group. It is known that then there exist topological automorphisms α_j, β_j of X and independent random variables ξ_1 and ξ_2 with values in X and distributions μ_1, μ_2 such that the linear forms $L_1 = \alpha_1\xi_1 + \alpha_2\xi_2$ and $L_2 = \beta_1\xi_1 + \beta_2\xi_2$ are independent, but μ_1 and μ_2 are not represented as convolutions of Gaussian and idempotent distributions. We prove that there exist compact connected Abelian groups X having the following property: the independence of three linear forms of three independent random variables with values in X implies that at least one of the distributions is idempotent. These groups are some \mathfrak{a} -adic solenoids.

К. Г. Малютин, И. И. Козлова

Канонические функции допустимых мер в полуплоскости

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

Введено понятие канонической функции меры в верхней полуплоскости. Доказано, что каноническая функция гамма-эпсилон допустимой меры принадлежит классу истинно субгармонических функций конечного гамма-эпсилон типа, ее полная мера совпадает с заданной мерой и ее коэффициенты Фурье — с коэффициентами Фурье этой меры. Кроме того, также доказано, что каноническая функция является единственной функцией из этого класса, которая обладает такими свойствами.

Многие важные результаты в теории субгармонических функций получаются с использованием формул представления этих функций. Наиболее известная из них формула Пуассона–Йенсена, которая дает представление субгармонической функции в круге. Отметим также формулы Неванлинны, Симидзу–Альфorsa, Карлемана, Левина. Теория субгармонических функций в полуплоскости $\mathbb{C}_+ = \{z: \operatorname{Im} z > 0\}$, созданная А. Ф. Гришиным [1], в значительной мере опирается на открытые им интегральные формулы. Аналогичные формулы при различных ограничениях получали другие исследователи [2–4].

В теории субгармонических функций часто возникает обратная задача: по заданной мере построить субгармоническую функцию, мера которой в точности совпадает с заданной мерой. Классические формулы Вейерштрасса, Адамара дают представление целых функций конечного порядка, нули которых совпадают с заданной последовательностью. Эти формулы были обобщены в работах Л. А. Рубела [5], Б. Н. Хаббибулина [6, 7], К. Г. Малютина и В. А. Герасименко [8], К. Г. Малютина и Н. М. Садыка [9] и др. Цель настоящей работы — получить аналогичные формулы для мер конечного (γ, ε) -типа, распределенных в верхней полуплоскости \mathbb{C}_+ . Основным инструментом исследований является метод рядов Фурье, развитый Л. А. Рубелом и Б. А. Тейлором для мероморфных функций и распространенный К. Г. Малютиным на дельта-субгармонические функции в полуплоскости [10]. Мы вводим понятие канонической функции меры конечного (γ, ε) -типа, распределенной в верхней полуплоскости, которая в случае дискретной меры совпадает с определением канонического произведения Неванлинны, построенного по нулям функции, аналитической в верхней полуплоскости [2].

Определение 1. Положительная, непрерывная, возрастающая и неограниченная функция $\gamma(r)$, определенная на полуоси $\mathbb{R}_+ = [0, \infty)$, называется функцией роста.

Далее через $\gamma(r)$ обозначаем некоторую (как правило, фиксированную) функцию роста, удовлетворяющую условию $\liminf_{r \rightarrow \infty} \gamma(r)/r > 0$. Будем пользоваться терминологией работ [1, 10]. Обозначим через $\mathbb{C}_+ = \{z: \operatorname{Im} z > 0\}$ верхнюю полуплоскость комплексного переменного z ; через $C(a, r)$ — открытый круг радиуса r с центром в точке a ; через Ω_+ — пересечение множества Ω с полуплоскостью \mathbb{C}_+ : $\Omega_+ = \Omega \cap \mathbb{C}_+$; \overline{G} — замыкание множества G . Если $0 < r_1 < r_2$, то $D_+(r_1, r_2) = \overline{C_+(0, r_2)} \setminus C_+(0, r_1)$ означает замкнутое полукольцо.

Обозначим через SK класс субгармонических функций в \mathbb{C}_+ , имеющих положительную гармоническую мажоранту в любой ограниченной области в \mathbb{C}_+ . Функции $v(z)$ класса SK обладают следующими свойствами [1]:

а) $v(z)$ имеет некасательный предел $v(t)$ почти всюду на вещественной оси, $v(t) \in L^1_{loc}(-\infty, \infty)$;

б) на вещественной прямой существует знакопеременная мера ν такая, что

$$\lim_{y \rightarrow +0} \int_a^b v(t + iy) dt = \nu([a, b]) - \frac{1}{2}\nu(\{a\}) - \frac{1}{2}\nu(\{b\}).$$

Мера ν называется граничной мерой функции v ;

в) $d\nu(t) = v(t)dt + d\sigma(t)$, где σ — сингулярная мера относительно меры Лебега.

Для функции $v \in SK$ определим, следуя [1], полную меру λ как

$$\lambda(K) = 2\pi \int_{\mathbb{C}_+ \cap K} \operatorname{Im} \zeta d\mu(\zeta) - \nu(K),$$

где μ — риссовская мера функции v . Мера λ обладает следующими свойствами: 1) λ — конечная мера на каждом компакте $K \subset \mathbb{C}$; 2) λ — положительная мера вне \mathbb{R} ; 3) λ равна нулю в полуплоскости $\mathbb{C}_- = \{z: \operatorname{Im} z < 0\}$. Совокупность условий 1–3 обозначим через $\{G\}$, если, кроме того, 4) мера λ неотрицательная и на \mathbb{R} , то — через $\{G^+\}$.

Субгармоническая в \mathbb{C}_+ функция v называется истинно субгармонической, если $\limsup_{z \rightarrow t} v(z) \leq 0$ для любого вещественного числа $t \in \mathbb{R}$. Класс истинно субгармонических функций обозначим через JS . Полная мера функций класса JS обладает свойствами $\{G^+\}$. Класс истинно дельта-субгармонических функций $J\delta$ определяется как разность $J\delta = JS - JS$.

Пусть $v \in J\delta$, $v = v_+ - v_-$, λ — полная мера v , а $\lambda = \lambda_+ - \lambda_-$ — жорданово разложение λ . Положим

$$m(r, v) := \frac{1}{r} \int_0^\pi v_+(re^{i\varphi}) \sin \varphi d\varphi, \quad N(r, v) := \int_{r_0}^r \frac{\lambda_-(t)}{t^3} dt,$$

$$T(r, v) := m(r, v) + N(r, v) + m(r_0, -v),$$

где r_0 — произвольное положительное число и $r > r_0$; можно взять $r_0 = 1$.

Справедливо равенство [1]

$$T(r, v) = T(r, -v). \tag{1}$$

Пусть $\varepsilon(r)$ — невозрастающая функция на $[0; +\infty)$ такая, что $\varepsilon(0) = 1$, и для некоторого $\eta > 1$ неравенство $\varepsilon(r + r\varepsilon(r)) \geq (\varepsilon(r))^\eta$ верно для всех больших r . Обозначим класс таких функций через \mathcal{E} .

Следуя Хабибуллину, введем определение.

Определение 2. Пусть γ — функция роста, $\varepsilon \in \mathcal{E}$. Функция $v \in J\delta$, $0 \notin \operatorname{supp} \lambda_v$, $v(0) = 0$, называется функцией конечного (γ, ε) -типа, если существуют постоянные α , A и $B > 0$ такие, что

$$T(r, v) \leq \frac{A}{r(\varepsilon(r))^\alpha} \gamma(r + B\varepsilon(r)r).$$

Обозначим через $J\delta((\gamma, \varepsilon))$ класс функций конечного (γ, ε) -типа, через $JS((\gamma, \varepsilon))$ — класс истинно субгармонических функций конечного (γ, ε) -типа. Справедлива следующая лемма.

Лемма 1. *Класс $J\delta((\gamma, \varepsilon))$ представляет собой вещественное векторное пространство, а $JS((\gamma, \varepsilon))$ — конус.*

Это следует из (1) и неравенства $T(r, \sum v_j) \leq \sum T(r, v_j)$.

Основным результатом нашей работы является следующая теорема.

Теорема 1. *Пусть мера λ удовлетворяет условиям $\{G^+\}$, (2), (3). Тогда ее каноническая функция $v(z)$ принадлежит классу $JS(\gamma, \varepsilon)$, ее коэффициенты Фурье совпадают с коэффициентами Фурье меры λ , а ее полная мера совпадает с мерой λ . Причем $v(z)$ — единственная функция, обладающая этими свойствами.*

Положительная мера λ имеет конечную (γ, ε) -плотность, если существуют положительные постоянные α , A и B такие, что

$$N(r, \lambda) := \int_{r_0}^r \frac{\lambda(t)}{t^3} dt \leq \frac{A}{r(\varepsilon(r))^\alpha} \gamma(r + B\varepsilon(r)r). \quad (2)$$

Пусть λ — мера, удовлетворяющая условиям $\{G^+\}$. Обозначим

$$S_+(r; k, \lambda) = \frac{1}{\pi k} \iint_{D_+(r_0, r)} \frac{\sin k\varphi}{\tau^k \operatorname{Im} \zeta} d\lambda(\zeta) + \frac{1}{\pi k r_0^{2k}} \iint_{C_+(0, r_0)} \frac{\sin k\varphi}{\operatorname{Im} \zeta} \tau^k d\lambda(\zeta),$$

где $\zeta = \tau e^{i\varphi}$, $r_0 > 0$ — фиксированное число, $k \in \mathbb{N}$,

$$S_+(r_1, r_2; k, \lambda) = S_+(r_2; k, \lambda) - S_+(r_1; k, \lambda), \quad r_1 \leq r_2,$$

$$S'_+(r; k, \lambda) = \frac{1}{\pi k r^k} \iint_{C_+(0, r)} \frac{\sin k\varphi}{\operatorname{Im} \zeta} \tau^k d\lambda(\zeta),$$

при этом символ λ , если это не вызывает недоразумений, будем опускать.

Мера λ называется (γ, ε) -сбалансированной, если существуют положительные постоянные A , B , при которых

$$|S_+(r_1, r_2; k, \lambda)| \leq \frac{A\gamma(r_1 + B\varepsilon(r_1)r_1)}{r_1^k(\varepsilon(r_1))^\alpha} + \frac{A\gamma(r_2 + B\varepsilon(r_2)r_2)}{r_2^k(\varepsilon(r_2))^\alpha}, \quad (3)$$

для всех $r_2 > r_1 > 0$ и $k = 2, 3, \dots$

Мера λ называется (γ, ε) -допустимой, если она (γ, ε) -сбалансированна и имеет конечную (γ, ε) -плотность.

Мера λ называется (γ, ε) -взвешенной, если существуют последовательность вещественных чисел $\alpha = \{\alpha_k\}$ и положительные постоянные A , B , при которых для всех $r > 0$, $k \in \mathbb{N}$ выполняется неравенство

$$|\alpha_k + S_+(r; k, \lambda)| \leq \frac{A\gamma(r + B\varepsilon(r)r)}{r^k(\varepsilon(r))^\alpha}. \quad (4)$$

В работе [10] было введено следующее определение. Пусть $\alpha = \{\alpha_k\}$ — некоторая последовательность вещественных чисел. Функции

$$c_k(r; \lambda, \alpha) = r^k(\alpha_k + S_+(r; k)) - S'_+(r; k), \quad k \in \mathbb{N}, \quad (5)$$

называются коэффициентами Фурье пары (λ, α) .

Пара (λ, α) называется (γ, ε) -допустимой, если мера λ имеет конечную γ -плотность и существуют положительные постоянные A, B , при которых

$$|c_k(r; \lambda, \alpha)| \leq \frac{A\gamma(r + B\varepsilon(r)r)}{(\varepsilon(r))^\alpha}, \quad r > 0, \quad k \in \mathbb{N}. \quad (6)$$

В определении (5) коэффициенты Фурье зависят от выбора последовательности α . Мы введем понятие коэффициентов Фурье меры, которое не зависит от выбора последовательности чисел α , а зависит только от самой меры.

Пусть мера λ имеет конечную (γ, ε) -плотность, а γ — функция роста. Положим $p[\gamma] = \infty$, если для всех $p \in \mathbb{N}$ выполняется условие $\liminf_{r \rightarrow \infty} \gamma(r)r^{-p} > 0$, и $p[\gamma] = \min\{p: p \in \mathbb{N}, \liminf_{r \rightarrow \infty} \gamma(r)r^{-p} = 0\}$ в противном случае.

Для $1 \leq k < p[\gamma]$ обозначим $r'_k = \inf r_k$, где нижняя грань берется по всем r_k , для которых неравенство

$$\frac{A\gamma(r_k + B\varepsilon(r_k)r_k)}{r_k^k(\varepsilon(r_k))^\alpha} \leq 2 \frac{A\gamma(r + B\varepsilon(r)r)}{r^k(\varepsilon(r))^\alpha}$$

выполняется для всех $r > 0$, а число B удовлетворяет неравенствам (3) и (4). Для таких k определим

$$\alpha_k = -S_+(r'_k; k). \quad (7)$$

Если $p[\gamma] < \infty$, то по определению $p[\gamma]$ существует последовательность $\{r_j\}$, $r_j \uparrow \infty$ при $j \rightarrow \infty$, такая, что

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \frac{\gamma(r_j + B\varepsilon(r_j)r_j)}{(\varepsilon(r_j))^\alpha} r_j^{-p[\gamma]} = 0. \quad (8)$$

Тогда для $k \geq p[\gamma]$ положим

$$\alpha_k = -\lim_{j \rightarrow \infty} S(r_j; k). \quad (9)$$

Определение 3. Пусть в определении (5) в качестве последовательности α взяты числа, определяемые формулой (7), с заменой r_k на r'_k , и формулой (9). Тогда коэффициенты Фурье пары (λ, α) называются коэффициентами Фурье меры λ (соответствующими функции роста $\gamma(r)$ и функции $\varepsilon(r)$).

Покажем корректность этого определения в случае, когда мера λ (γ, ε) -допустима. По предположению имеем

$$|S_+(r_m, r_j; k)| \leq \frac{A\gamma(r_m + B\varepsilon(r_m)r_m)}{r_m^k(\varepsilon(r_m))^\alpha} + \frac{A\gamma(r_j + B\varepsilon(r_j)r_j)}{r_j^k(\varepsilon(r_j))^\alpha}.$$

Отсюда следует фундаментальность последовательности $\{S_+(r_j; k)\}$ для $k \geq p[\gamma]$. Докажем, что предел в (9) не зависит от выбора последовательности $\{r_j\}_{j=1}^\infty$, удовлетворяющей условию (8). Действительно, пусть $\{r_j^1\}_{j=1}^\infty$ и $\{r_j^2\}_{j=1}^\infty$ — две такие последовательности, а α_k^1 и α_k^2 — соответствующие им пределы в (9). При заданном $\varepsilon > 0$ выберем номер j_0 так, чтобы при $j \geq j_0$ выполнялись неравенства

$$|\alpha_k^1 + S(r_j^1; k)| \leq \varepsilon, \quad |\alpha_k^2 + S(r_j^2; k)| \leq \varepsilon.$$

Тогда

$$\begin{aligned} |\alpha_k^1 - \alpha_k^2| &\leq |\alpha_k^1 + S(r_j^1; k)| + |\alpha_k^2 + S(r_j^2; k)| \leq 2\varepsilon + |S(r_j^1, r_j^2; k)| \leq \\ &\leq 2\varepsilon + \frac{A\gamma(r_j^1 + B\varepsilon(r_j^1)r_j^1)}{r_j^{1k}(\varepsilon(r_j^1))^\alpha} + \frac{A\gamma(r_j^2 + B\varepsilon(r_j^2)r_j^2)}{r_j^{2k}(\varepsilon(r_j^2))^\alpha}. \end{aligned}$$

И эта разность может быть сделана как угодно малой в силу условия (8).

Определение 4. Коэффициенты Фурье меры λ называются (γ, ε) -допустимыми, если они удовлетворяют неравенству (6).

Лемма 2. Коэффициенты Фурье $c_n(r, \lambda)$, $n \in \mathbb{N}$, меры λ являются (γ, ε) -допустимыми тогда и только тогда, когда мера λ является (γ, ε) -допустимой.

Введем теперь понятие канонической функции (γ, ε) -допустимой меры λ . Пусть $c_k(r) = c_k(r; \lambda)$ — коэффициенты Фурье меры λ . Положим

$$\begin{aligned} \Phi(\rho e^{i\varphi}) &= \sum_{k=1}^{\infty} c_k(\rho) \sin k\varphi, & P_\rho(z) &= -\frac{1}{2\pi} \iint_{C_+(0, \rho)} K(z, \zeta) d\lambda(\zeta), \\ a_\rho(z) &= \frac{\rho}{2\pi} \int_0^\pi \frac{\partial G(z, \rho e^{i\varphi})}{\partial n} \Phi(\rho e^{i\varphi}) d\varphi, & v_\rho(z) &= a_\rho(z) + P_\rho(z), \end{aligned}$$

где G — функция Грина полукруга $C_+(0, \rho)$.

Положим теперь $v(z) = v_\rho(z)$ при $|z| < \rho$.

Определение 5. Функция $v(z)$ называется канонической функцией меры λ .

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской темы № 0111U002152.

1. Гришин А. Ф. Непрерывность и асимптотическая непрерывность субгармонических функций // Мат. физика, анализ, геометрия. — 1994. — **1**, № 2. — С. 193–215.
2. Говоров Н. В. Краевая задача Римана с бесконечным индексом. — Москва: Наука, 1986. — 240 с.
3. Hayman W. K. Questions of regularity connected with Phragmen–Lindelöf principle // J. Math. pure et appl. — 1956. — **35**. — P. 115–126.
4. Ito J.-I. Subharmonic functions in the half-plane // Trans. Amer. Math. Soc. — 1967. — **129**, No 3. — P. 479–499.
5. Rubel L. A. A generalised canonical product // Современные проблемы теории аналитических функций. — Москва: Наука, 1966. — С. 264–270.
6. Хабибуллин Б. Н. Последовательности нулей голоморфных функций, представление мероморфных функций и гармонические миноранты // Мат. сб. — 2007. — **198**, № 2. — С. 121–160.
7. Хабибуллин Б. Н. Последовательности нулей голоморфных функций, представление мероморфных функций и гармонические миноранты. II. Целые функции // Там же. — 2009. — **200**, № 2. — С. 129–158.
8. Малютин К. Г., Герасименко В. А. Обобщенные канонические произведения в комплексной плоскости // Вестн. Харьков. ун-та. Математика, прикл. математика и механика. — 2007. — **57**, № 790. — С. 198–205.
9. Малютин К. Г., Садык Н. М. Представление субгармонических функций в полуплоскости // Мат. сб. — 2007. — **198**, № 12. — С. 47–62.
10. Малютин К. Г. Ряды Фурье и дельта-субгармонические функции конечного гамма-типа в полуплоскости // Там же. — 2001. — **192**, № 6. — С. 51–70.

Сумской государственной университет

Поступило в редакцию 03.01.2013

К. Г. Малютін, І. І. Козлова

Канонічні функції допустимих мір у півплощині

Введено поняття канонічної функції міри у верхній півплощині. Доведено, що канонічна функція гамма-епсilon допустимої міри належить класу істинно субгармонічних функцій скінченного гамма-епсilon типу, її повна міра збігається із заданою мірою і її коефіцієнти Фур'є — з коефіцієнтами Фур'є цієї міри. Крім того, також доведено, що канонічна функція є єдиною функцією з цього класу, яка має такі властивості.

K. G. Malyutin, I. I. Kozlova

Canonical functions of possible measures in the half-plane

The concept of a canonical function of measure in the half-plane is entered. It is proven that the canonical function of a gamma-epsilon possible measure belongs to the class of proper subharmonic functions of the finite gamma-epsilon type, its full measure coincides with the given measures, and its Fourier coefficients coincide with those of this measure. It is also proven that the canonical function is the unique function from this class, which has these properties.

М. М. Семко (мол.)

Групи, що мають велику систему пронормальних і транзитивно нормальних підгруп

(Представлено академіком НАН України А. М. Самоїленком)

Підгрупа H групи G називається транзитивно нормальною в G , якщо H є нормальною в кожній підгрупі $K \geq H$, у якій H є субнормальною. Досліджено радикальні групи, в яких нескінченно породжені підгрупи транзитивно нормальні.

Підгрупа H групи G є *пронормальною* в G , якщо для кожного елемента $g \in G$ існує такий елемент $u \in \langle H, H^g \rangle$, що $H^g = H^u$. Пронормальні підгрупи виникли в процесі вивчення таких важливих типів підгруп у скінченних (розв'язних) групах, як силовські та холлівські підгрупи, системні нормалізатори та підгрупи Картера. Сам термін “пронормальна підгрупа” належить Ф. Холлу. Пронормальні підгрупи мають таку важливу властивість. Нехай G — довільна група та K — її пронормальна підгрупа. Якщо L — така підгрупа G , що $K \leq L$ і K є субнормальною в L , то K буде нормальною підгрупою в L . Цю важливу властивість мають не одні пронормальні підгрупи, її мають також деякі їх узагальнення.

Не так давно у роботі [1] було введено поняття транзитивно нормальної підгрупи. Підгрупа H групи G називається *транзитивно нормальною* в G , якщо H є нормальною в кожній підгрупі $K \geq H$, у якій H є субнормальною. Як ми вже бачили, кожна пронормальна підгрупа буде транзитивно нормальною, але не навпаки. Дійсно, кожна самонормалізована підгрупа H (тобто підгрупа, що збігається зі своїм нормалізатором), очевидно, буде транзитивно нормальною. З іншого боку, підгрупа, яка є пронормальною та самонормалізованою одночасно, є абнормальною (див., наприклад, [2, § 6, теорема 7]). Нагадаємо, що підгрупа A групи G називається *абнормальною* в G , якщо $x \in \langle A, A^x \rangle$ для кожного елемента $x \in G$. У цьому зв'язку слід відзначити, що кожна підгрупа, яка містить у собі абнормальну підгрупу, є самонормалізованою (див., наприклад, [2, § 6, теорема 1]), однак не кожна самонормалізована підгрупа має таку властивість.

Властивість транзитивної нормальності пов'язана з іншою важливою властивістю. Група G називається *T -групою*, якщо кожна її субнормальна підгрупа є нормальною. Інакше кажучи, G є T -групою, якщо в G властивість “бути нормальною підгрупою” є транзитивною. Тривіальний приклад T -груп дають *дедекіндові групи*, тобто групи, кожна підгрупа яких є нормальною. Р. Бер [3] довів, що довільна дедекіндова група G або абелева, або $G = Q \times D \times B$, де Q — група кватерніонів, D — елементарна абелева 2-підгрупа та B — періодична абелева група з властивістю $2 \notin \Pi(B)$. Структура скінченних розв'язних T -груп була вивчена В. Гашюцем [4]. Відзначимо, що не кожна підгрупа T -групи сама буде T -групою, так що приходимо до такого типу груп. Група G називається *\bar{T} -групою*, якщо кожна її підгрупа є T -групою. Зокрема, ми бачимо, що G є T -групою тоді і тільки тоді, коли кожна підгрупа G є транзитивно нормальною в G . В. Гашюц довів, що кожна скінченна розв'язна T -група буде \bar{T} -групою, але для нескінченних груп це вже не так. Нескінченні розв'язні T -групи та \bar{T} -групи вивчались Д. Робінсоном [5]. Зазначимо, що \bar{T} -групи мають

багато пронормальних підгруп. Так, кожна скінченно породжена підгрупа \bar{T} -групи є пронормальною. Т. А. Пенг довів [6], що скінченна група G буде \bar{T} -групою тоді і тільки тоді, коли кожна її циклічна підгрупа буде пронормальною. Цей результат був розширений на нескінченні групи М. Ф. Кузенним та І. Я. Субботіним [7]. Зокрема, з їх результатів можна отримати таку характеристизацію локально розв'язних \bar{T} -груп: *локально розв'язна група G тоді і тільки тоді є \bar{T} -групою, коли кожна її скінченно породжена підгрупа є пронормальною.* У цьому зв'язку природно розглянути протилежну ситуацію, тобто групи, у яких кожна підгрупа, що не має скінченної породжуючої множини (нескінченно породжена підгрупа), буде пронормальною.

У цій роботі розглядається більш загальна ситуація, точніше, групи, у яких кожна нескінченно породжена підгрупа є транзитивно нормальною. Звичайно, таке вивчення можливе лише при наявності деяких природних обмежень. На це вказують приклади груп, отримані О. Ю. Ольшанським (див. [8]). Ми використовуємо тут таке природне обмеження. Нагадаємо, що група G називається *радикальною*, якщо вона має зростаючий ряд нормальних підгруп, фактори якого локально нільпотентні. Стандартні властивості радикальних груп можна знайти у статті [9].

Зазначимо, що кожна періодична радикальна група буде локально розв'язною. Перший результат дає опис періодичних локально розв'язних груп, у яких кожна нескінченно породжена підгрупа є транзитивно нормальною.

Теорема 1. *Нехай G — локально розв'язна періодична група, у якій кожна нескінченно породжена підгрупа є транзитивно нормальною. Якщо G — не черніковська група, то вона буде \bar{T} -групою. Якщо G — черніковська група, то або G буде дедекіндовою, або подільна частина Y групи G буде квазіциклічною підгрупою, а G/Y буде скінченною \bar{T} -групою.*

Другий результат належить до будови локально нільпотентних груп, в яких кожна нескінченно породжена підгрупа є транзитивно нормальною.

Теорема 2. *Нехай G — локально нільпотентна група, у якій кожна нескінченно породжена підгрупа є транзитивно нормальною. Тоді кожна нескінченно породжена підгрупа G є нормальною.*

Групи, у яких кожна нескінченно породжена підгрупа є нормальною, вивчали Л. А. Курдаченко, В. В. Пилаєв [10], Дж. Кутоло [11], Дж. Кутоло та Л. А. Курдаченко [12]. Зокрема, в цих роботах отримано досить детальний опис локально розв'язних груп, що мають вказану властивість.

Опис неперіодичних радикальних груп, у яких кожна нескінченно породжена підгрупа є транзитивно нормальною, розпадається на дві частини залежно від властивостей їх локально нільпотентного радикала. Перший випадок, який тут природно виділяється, це випадок, коли локально нільпотентний радикал не є мінімаксною підгрупою.

Нагадаємо, що група G називається мінімаксною, якщо вона має скінченний субнормальний ряд

$$\langle 1 \rangle = H_0 \triangleleft H_1 \triangleleft \dots \triangleleft H_k = G,$$

фактори якого задовольняють умову мінімальності або максимальності для всіх підгруп. Якщо G — радикальна мінімаксна група, то G має скінченний субнормальний ряд, фактори якого або майже поліциклічні, або черніковські групи.

Теорема 3. *Нехай G — радикальна група, в якій кожна нескінченно породжена підгрупа є транзитивно нормальною. Якщо G не є періодичною, а її локально нільпотентний радикал не є мінімаксною підгрупою, то G є абелевою.*

Якщо G — група, то через $\text{Tor}(G)$ позначатимемо її максимальну нормальну періодичну підгрупу. Нагадаємо, що у випадку, коли група G є локально нільпотентною, то $\text{Tor}(G)$ містить усі її елементи скінченного порядку, так що фактор-група $G/\text{Tor}(G)$ є вільною від скруту. У цьому випадку $\text{Tor}(G)$ називається періодичною частиною групи G .

Випадок, коли локально нільпотентний радикал є мінімаксною підгрупою, також розпадається на дві частини залежно від того, чи є його періодична частина нескінченною або скінченною.

Теорема 4. *Нехай G — неперіодична радикальна група, в якій кожна нескінченно породжена підгрупа є транзитивно нормальною. Припустимо, що її локально нільпотентний радикал L є мінімаксною підгрупою, у якій періодична частина $\text{Tor}(L)$ нескінченна. Тоді або G — мінімаксна гіперцентральна група, у якій кожна нескінченно породжена підгрупа є нормальною, або G задовольняє такі умови:*

(i) L містить у собі таку квазіциклічну q -підгрупу Q , що G/Q — абелева та скінченно породжена;

(ii) G/L — скінченна циклічна група і її порядок ділить $q - 1$;

(iii) кожна нескінченно породжена підгрупа L буде G -інваріантною;

(iv) якщо $G \neq L$, то $G = QA$ для деякої підгрупи A , причому перетин $Q \cap A$ є скінченим.

Нехай G — група та A — її нормальна абелева підгрупа, вільна від скруту. Будемо говорити, що A є раціонально незвідною в G , якщо A/B є періодичною для будь-якої своєї неединичної G -інваріантної підгрупи B . Будемо говорити, що A є майже незвідною в G , якщо A/B є скінченною для будь-якої своєї неединичної G -інваріантної підгрупи B .

Теорема 5. *Нехай G — неперіодична радикальна група, у якій кожна нескінченно породжена підгрупа є транзитивно нормальною. Припустимо, що її локально нільпотентний радикал L є нескінченно породженою мінімаксною підгрупою, у якій періодична частина $\text{Tor}(L) = T$ скінченна. Тоді G є групою одного з таких типів:*

(i) G — група, у якій кожна нескінченно породжена підгрупа є нормальною.

(ii) G містить у собі таку нормальну абелеву підгрупу D без скруту, що D є майже незвідною в G , а G/D — скінченно породженою та майже нільпотентною.

(iii) L містить у собі G -інваріантну підгрупу A , що задовольняє такі умови:

A — нескінченно породжена, вільна від скруту та раціонально незвідна в G ;

кожна власна сервантна підгрупа A є скінченно породженою;

кожна підгрупа A є G -інваріантною, зокрема $|G : C_G(A)| \leq 2$;

G/A — скінченна \bar{T} -група.

1. Kurdachenko L. A., Subbotin I. Ya. Transitivity of normality and pronormal subgroups // Combinatorial group theory, discrete groups, and number theory: AMS Special session on infinite groups. 8–9 Oct. 2005, Bard College. – Providence, RI: Amer. Math. Soc., 2006. – P. 201–212.
2. Ба М. С., Боревич З. И. О расположении промежуточных подгрупп // Кольца и линейные группы. – Краснодар: Изд. Кубан. ун-та, 1988. – С. 14–41.
3. Baer R. Situation der Untergruppen und Struktur der Gruppe // S.-B. Heidelberg Akad. – 1933. – 2. – P. 12–17.
4. Gaschütz W. Gruppen in denen das Normalreilersein transitiv ist // J. Reine Angew. Math. – 1957. – 198. – P. 87–92.
5. Robinson D. J. S. Groups in which normality is a transitive relation // Proc. Cambridge Philos. Soc. – 1964. – 60. – P. 21–38.
6. Peng T. A. Finite groups with pronormal subgroups // Proc. Amer. Math. Soc. – 1969. – 20. – P. 232–234.
7. Кузенный Н. Ф., Субботин И. Я. Локально разрешимые группы, в которых все бесконечные подгруппы пронормальны // Изв. высш. учеб. заведений. Математика. – 1987. – № 11. – С. 77–79.

8. *Ольшанский А. Ю.* Геометрия определяющих соотношений в группах. – Москва: Наука, 1989. – 447 с.
9. *Плоткин Б. И.* Радикальные группы // *Мат. сб.* – 1955. – **37**. – С. 507–526.
10. *Курдаченко Л. А., Пилаев В. В.* Про групи, що є дуальними до дедекіндових // *Доп. АН УРСР.* – 1989. – № 10. – С. 21–22.
11. *Cutolo G.* On groups satisfying the maximal condition on non-normal subgroups // *Riv. Mat. pura et appl.* – 1991. – **91**. – P. 49–59.
12. *Cutolo G., Kurdachenko L. A.* Groups with a maximality condition for some non-normal subgroups // *Geom. Dedic.* – 1995. – **55**. – P. 279–292.

*Національний університет державної
податкової служби України, Ірпінь*

Надійшло до редакції 21.01.2013

Н. Н. Семко (мл.)

Группы, имеющие большую систему пронормальных и транзитивно нормальных подгрупп

Подгруппа H группы G называется транзитивно нормальной в G , если H является нормальной в каждой подгруппе $K \geq H$, в которой H является субнормальной. Исследованы радикальные группы, в которых бесконечно порожденные подгруппы транзитивно нормальны.

M. M. Semko (jr.)

Groups that have a big family of pronormal and transitively normal subgroups

The subgroup H of a group G is said to be transitively normal in G , if H is normal in every subgroup $K \geq H$ such that H is subnormal in K . The radical groups, whose not finitely generated subgroups are transitively normal, are studied.

Гіперболічний хрест і складність жорстко некоректних задач

(Представлено академіком НАН України А. М. Самойленком)

Досліджено проблеми економічної дискретизації жорстко некоректних задач. Запропоновано проєкційну схему дискретизації, що реалізує порядкову оцінку мінімального радіуса гальоркінської інформації.

У роботі досліджуються інформаційні аспекти чисельного розв'язування жорстко некоректних задач.

Розглянемо рівняння Фредгольма I роду

$$Ax = f \tag{1}$$

з інтегральним оператором вигляду

$$Ax(t) = \int_0^1 a(t, \tau)x(\tau) d\tau, \quad t \in [0; 1], \tag{2}$$

що неперервно діє в $L_2 = L_2(0; 1)$ й таким, що множина $\text{Range}(A)$ не замкнена в L_2 та $f \in \text{Range}(A)$. Нехай права частина рівняння (1) задана з похибкою $\delta > 0$, тобто замість $f(t)$ відомо її збурення $f_\delta(t) \in L_2$: $\|f - f_\delta\| \leq \delta$. Характерною особливістю жорстко некоректних задач є умова належності точного розв'язку рівняння (1) деякій умові джерела логарифмічного типу. У межах наших досліджень будемо наближати розв'язок x^+ з мінімальною нормою в L_2 , що належить множині

$$M_p(A) := \{u: u = \ln^{-p}(A^*A)^{-1}v, \|v\| \leq \rho\}. \tag{3}$$

Тут величини $p, \rho > 0$ вважатимемо відомими.

Нехай далі $\{e_m\}_{m=1}^\infty$ — деякий ортонормований базис в L_2 . Через P_m позначимо ортопроектор на $\text{span}\{e_1, e_2, \dots, e_m\}$ і введемо в розгляд такий клас досліджуваних операторів (2):

$$\mathcal{H}_\gamma^r = \left\{ A: \|A\| \leq \gamma_0, \sum_{n+m=1}^\infty \hat{a}_{n,m}^2(\underline{n} \cdot \underline{m})^{2r} \leq \gamma_1^2 \right\},$$

де $\hat{a}_{n,m} = \int_0^1 \int_0^1 e_n(t)e_m(\tau)a(t, \tau) d\tau dt$, $\gamma_0 \leq e^{-1/2}$, $\gamma = (\gamma_0; \gamma_1)$, $n, m \in \mathbb{Z}_+$, $\underline{n} = 1$ при $n = 0$ та $\underline{n} = n$ у протилежному випадку.

Зауважимо, що за базис можуть бути використані, зокрема, ортонормована система функцій Хаара ($r = 1$), підпростір тригонометричних многочленів (періодичний випадок) або ортонормована система поліномів Лежандра, що розглядається на відрізку $[0; 1]$.

Відомо, що якщо ядро $a(t, \tau)$ оператора A виду (2) має мішані частинні похідні до порядку r включно за кожною змінною і для всіх $i, j = 0, 1, \dots, r$ виконується умова

$$\int_0^1 \int_0^1 \left[\frac{\partial^{i+j} a(t; \tau)}{\partial t^i \partial \tau^j} \right]^2 dt d\tau < \infty,$$

то $A \in \mathcal{H}_\gamma^r$ при деякому наборі $\gamma = (\gamma_0; \gamma_1)$ і будь-якому з вище перерахованих базисів.

Надалі клас рівнянь (1) із операторами (2) з \mathcal{H}_γ^r й розв'язками з (3) позначатимемо $(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A))$. У даній роботі обмежимося дослідженням проєкційних методів розв'язування рівнянь із $(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A))$.

Як відомо, довільний лінійний неперервний оператор $A: L_2 \rightarrow L_2$ може бути зображений за допомогою нескінченної матриці $\{(Ae_j, e_i)\}_{i,j=1}^\infty$ вигляду

$$Ag = \sum_{i,j=1}^\infty (Ae_j, e_i)(g, e_j)e_i.$$

Кожному скалярному добутку (Ae_j, e_i) поставимо у відповідність точку $(i; j)$ координатної площини й розглядатимемо цю точку як індекс скалярного добутку (Ae_j, e_i) . Відповідно, під індексом скалярного добутку (g, e_j) розумітимемо натуральне число j .

Візьмемо тепер довільну обмежену область $\Omega \subset [1; \infty) \times [1; \infty)$ координатної площини й позначимо $\omega_1 = \{i: (i; j) \in \Omega\}$. За допомогою цієї області Ω здійснюємо перехід від (1) до дискретизованого рівняння

$$A_\Omega x = P_{\omega_1} f_\delta,$$

де

$$\begin{aligned} A_\Omega x &= \sum_{(i,j) \in \Omega} (Ae_j, e_i)(x, e_j)e_i, \\ P_{\omega_1} f_\delta &= \sum_{k \in \omega_1} (f_\delta, e_k)e_k. \end{aligned} \tag{4}$$

Набір скалярних добутків виду

$$(Ae_j, e_i), \quad (f_\delta, e_k), \quad (i, j) \in \Omega, \quad k \in \omega_1, \tag{5}$$

що використовуються при побудові (4), прийнято називати гальоркінською інформацією про (1).

Зокрема, при $\Omega = [1; n] \times [1; m]$, $\omega_1 = [1, n]$ ми одержуємо стандартну гальоркінську схему дискретизації, що полягає в переході від (1) до

$$P_n A P_m x = P_n f_\delta. \tag{6}$$

Під проєкційним методом розв'язування (1) розумітимемо будь-яке відображення $\mathcal{P} = \mathcal{P}(\Omega): L_2 \rightarrow L_2$, що зіставляє гальоркінській інформації (5) про рівняння (1) елемент $\mathcal{P}(A_\Omega) f_\delta \in L_2$, який приймається за наближений розв'язок (1). Відзначимо, що від методу

\mathcal{P} не вимагається ані лінійності, ані неперервності. Під похибкою методу $\mathcal{P}(\Omega)$ на класі рівнянь $(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A))$, як зазвичай, розумітимемо його найбільше відхилення

$$e_\delta(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A), \mathcal{P}(\Omega)) = \sup_{A \in \mathcal{H}_\gamma^r} \sup_{x^+ \in M_p(A)} \sup_{f_\delta: \|f - f_\delta\| \leq \delta} \|x^+ - \mathcal{P}(A_\Omega)f_\delta\|.$$

Мінімальний радіус гальоркінської інформації задамо величиною

$$R_{N,\delta}(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A)) = \inf_{\Omega, \text{card}(\Omega) \leq N} \inf_{\mathcal{P}(\Omega)} e_\delta(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A), \mathcal{P}(\Omega)).$$

Нагадаємо, що раніше у роботі [1] було встановлено, що похибка довільного наближеного методу на класі жорстко некоректних задач з розв'язками з (3) не може бути меншою, ніж $O(\ln^{-p} \delta^{-1})$. Тому методи, що гарантують для величини $e_\delta(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A), \mathcal{P}(\Omega))$ вказаний порядок точності, називатимемо оптимальними за порядком.

Щодо історії дослідження інформаційної складності некоректних задач, відзначимо, що вперше економічні за обсягом задіяної гальоркінської інформації (5) проєкційні методи розв'язування помірно некоректних задач із точними розв'язками вигляду

$$x^+ = (A^*A)^{\nu/2}v, \quad \|v\| \leq \rho, \quad 0 < \nu < \infty, \quad (7)$$

були побудовані в роботі [2], де за схему дискретизації використовувався стандартний метод Гальоркіна (6). У цілому ж проблема складності некоректних задач довгий час залишалася відкритою. Більше того, у роботі [3] висловлювалася думка про те, що для рівнянь (1) питання про складність взагалі не може бути поставлено. Далі, у своєму огляді [4] Х. Вожняковський, коментуючи це висловлювання, зауважує про необхідність коректної постановки подібної задачі. Тому результати роботи [5], у якій вперше були отримані порядкові оцінки мінімального радіуса гальоркінської інформації для рівнянь (1) з розв'язками (7) при $\nu = 2$ і операторами з \mathcal{H}_γ^r , можна вважати відповіддю на останнє зауваження. Дослідження, ініційовані в [5], були продовжені у низці робіт, серед яких назвемо [6, 7]. Як виявилось, оптимальні порядки величин, що характеризують інформаційну складність (1), реалізуються не в рамках стандартної схеми Гальоркіна (6), а деякої її модифікації, що ґрунтується на ідеї гіперболічного хреста (більш докладно про це див. нижче). Слід також зазначити, що дотепер інформаційна складність вивчалася лише у випадку помірно некоректних задач.

Дослідження інших типів некоректних задач (зокрема, жорстко некоректних) ще не проводилися. У зв'язку з цим можна згадати лише статтю [8], в якій розглядалося питання економічної дискретизації в рамках стандартної схеми Гальоркіна (6) для задач (1) з розв'язками, що задовольняють загальну умову джерела

$$x^+ = \varphi(A^*A)v,$$

де індексна функція φ вважалася неперервно зростаючою й такою, що $\varphi(0) = 0$, $\varphi(\gamma_0^2) = 1$. Очевидно, що умови (3) і (7) є частинними випадками останньої. На підставі вищесказаного виникає природне запитання: а чи є вибір гальоркінської схеми (6) найбільш економічним при побудові оптимальних за порядком проєкційних методів розв'язування жорстко некоректних задач і які порядкові оцінки інформаційної складності й мінімального радіуса гальоркінської інформації на класах задач $(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A))$? Відповіді на ці та інші питання містяться у викладених нижче результатах.

Для дискретизації рівнянь з $(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A))$ замість метода Гальоркіна $P_n A P_m$ використовуватимемо його модифікацію, у межах якої за область Ω береться гіперболічний хрест вигляду

$$\Gamma_{b,n} = \{1\} \times [1; 2^{bn}] \bigcup_{k=1}^n (2^{k-1}; 2^k] \times [1; 2^{bn-k}] \subset [1; 2^n] \times [1; 2^{bn}],$$

$$b > 1 + \frac{2}{n-1}, \quad br \geq 1, \quad n \geq 4.$$

Наближений розв'язок шукатимемо у вигляді

$$x_{\alpha,\delta}^n = g_\alpha(A_n^* A_n) A_n^* P_{2^n} f_\delta, \quad (8)$$

де

$$A_n = P_1 A P_{2^{bn}} + \sum_{k=1}^n (P_{2^k} - P_{2^{k-1}}) A P_{2^{bn-k}}, \quad (9)$$

а твірна функція g_α при деяких сталих \varkappa_* , $\varkappa > 0$ і будь-яких $\mu > 0$ задовольняє умови

$$\sup_{0 < \lambda \leq \gamma_0^2} \sqrt{\lambda} |g_\alpha(\lambda)| \leq \frac{\varkappa_*}{\sqrt{\alpha}}, \quad \sup_{0 < \lambda \leq \gamma_0^2} |1 - \lambda g_\alpha(\lambda)| \ln^{-\mu} \lambda^{-1} \leq \varkappa \ln^{-\mu} \frac{1}{\alpha}. \quad (10)$$

Відзначимо, що більшість відомих регуляризаторів (у тому числі й стандартний метод Тіхонова) задовольняють (10).

Проекційний метод (8)–(10) позначимо через $\mathcal{P}'_g(\Gamma_{b,n}) = \mathcal{P}'(\Gamma_{b,n})$.

Далі сформулюємо такі допоміжні результати.

Лема 1. *Нехай $A \in \mathcal{H}_\gamma^r$. Тоді має місце оцінка*

$$\|A^* A - A_n^* A_n\| \leq \gamma_1^2 [2(1 + C_0) + 1] 2^{-brn},$$

де A_n визначається співвідношенням (9), $\underline{b} = \min\{b, 2\}$ і $C_0 = 2^{2r}/(2^r - 1)$.

Покладемо

$$\beta_1 = \frac{1}{p-1} \left[\left(\frac{b}{b-1} \right)^{p-1} - 1 \right], \quad \beta_2 = \frac{1}{p-1} \left(\frac{4b}{4b-3} \right)^{p-1}, \quad p \neq 1.$$

Лема 2. *Нехай $A \in \mathcal{H}_\gamma^r$. Тоді має місце така оцінка*

$$\|(P_{2^n} A - A_n) \ln^{-p}(A^* A)^{-1} v\| \leq \rho C_1 \frac{2^{-brn}}{(brn)^{p-1}},$$

де A_n визначається співвідношенням (9) і

$$C_1 = \begin{cases} \gamma_1 (\ln 2)^{-p} \left[1 + \frac{\beta_1 2^{r+1}}{r} \right], & 0 < p < 1, \\ \gamma_1 (\ln 2)^{-p} \left[1 + \frac{2^{r+1}}{r(b-1)} \right], & p = 1, \\ \gamma_1 (\ln 2)^{-p} \left[1 + \frac{\beta_2 2^r}{r} \right], & p > 1. \end{cases} \quad (11)$$

Далі введемо допоміжні величини: $\bar{b} = \max\{b, 2\}$, $\beta_3 = [2(1 + C_0) + 1]\gamma_1^2$,

$$C_2 = \begin{cases} 1, & 0 < p \leq 1, \\ 1 + 4(5p)^p, & p > 1 \end{cases} \quad C_3 = 1 + \frac{2p}{e},$$

$$C_4 = \begin{cases} \frac{1}{\ln \beta_3^{\bar{b}}}, & 0 < p \leq 1, \\ \frac{1}{\ln \beta_3^{\bar{b}} + (p-1)[\ln \ln \beta_3^{\bar{b}} - \ln \ln 2]}, & p \geq 1, \end{cases} \quad (12)$$

$$C_5 = C_3^p [\rho \varkappa (1 + C_2 C_4^{-p} \bar{b}^p) + \varkappa_* (1 + \rho C_1)], \quad C_6 = \begin{cases} \frac{p}{r+1}, & 0 < p \leq 1+r, \\ 1, & p \geq 1+r. \end{cases}$$

Теорема 1. При N таких, що

$$N^{-r} \ln^{-p} N^{2r} \asymp \frac{\delta}{\ln^{r+1} \delta^{-1}}, \quad (13)$$

виконується

$$R_{N,\delta}(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A)) \leq e_\delta(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A), \mathcal{P}'(\Gamma_{b,n})) \leq 2^{-p} C_5 \ln^{-p} \delta^{-1} \leq \tilde{C}_p \ln^{-p} N^{2r}, \quad (14)$$

де $\tilde{C}_p = C_5 C_6^{-p}$. При цьому $\text{card}(\Gamma_{b,n}) := N = n 2^{bn} \asymp \delta^{-1/r} (\ln \delta^{-1})^{(r-p+1)/r}$.

Зауваження 1. Розглянемо питання про вибір параметра b при побудові гіперболічного хреста $\Gamma_{b,n}$. З (12), (14) легко бачити, що збільшення значення b призводить (особливо при великих p) до значного зростання константи \tilde{C}_p , що фігурує в оцінці точності (14). З іншого боку, вигляд константи C_1 (див. (11)) дозволяє зробити висновок про істотне зростання загальної похибки методу $\mathcal{P}'(\Gamma_{b,n})$ у випадку, коли параметр b лежить поблизу 1. Очевидно, що вибір найменшого допустимого цілого значення $b = 2$ дає можливість значною мірою знизити вплив величини \tilde{C}_p на похибку методу.

Як уже згадувалося вище, у роботі [8] на основі стандартної гальоркінської схеми дискретизації були побудовані проєкційні методи розв'язування некоректних задач. При цьому наближення пропонувалося шукати у вигляді

$$x_{\alpha,\delta}^{n,m} = g_\alpha(A_{n,m}^* A_{n,m}) A_{n,m}^* P_n f_\delta, \quad (15)$$

де $A_{n,m} = P_n A P_m$. Тоді на класі рівнянь $(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A))$ є вірною оцінка (див. [8])

$$\|x^+ - x_{\alpha,\delta}^{n,m}\| \leq \varkappa \rho \left[\ln^{-p} \frac{1}{\alpha} + (1 + d_1) \ln^{-p} \frac{m^{2r}}{\gamma_1^2} + d \ln^{-p} \frac{n^{2r}}{\gamma_1^2} \right] + \frac{\varkappa_* \rho}{\sqrt{\alpha}} \left[\delta + m^{-r} \gamma_1 \ln^{-p} \frac{m^{2r}}{\gamma_1^2} \right]. \quad (16)$$

Аналіз (16) показує, що для збереження оптимального порядку точності $O(\ln^{-p} \delta^{-1})$ на всьому класі, що досліджується, необхідно покласти

$$\sqrt{\alpha} \ln^{-p} \frac{1}{\alpha} = O(\delta), \quad m^{-r} \ln^{-p} \frac{m^{2r}}{\gamma_1^2} = O(\delta), \quad n = O(\delta^{-\varepsilon/r}),$$

де $\varepsilon > 0$. Тоді оцінка (16) набуде вигляду

$$\|x^+ - x_{\alpha, \delta}^{n, m}\| \leq C \frac{\ln^{-p} \delta^{-1}}{\varepsilon^p}. \quad (17)$$

Очевидно, що величина ε не може бути як завгодно близькою до нуля, щоб не допустити істотного зростання похибки.

Залишилося підрахувати об'єм задіяної в межах (15) гальоркінської інформації (5):

$$\text{card}([1; n] \times [1; m]) = n \times m \asymp \delta^{-(1+\varepsilon)/r} \frac{\ln^{-p/r} \delta^{-1}}{2^{p/r}}. \quad (18)$$

Порівняння отриманих оцінок (17), (18) для методу з [8] з результатами теореми 1 показує, що обидва підходи гарантують оптимальний порядок точності на всьому класі досліджуваних жорстко некоректних задач, у той же час задіяна нами модифікація гальоркінського методу дає можливість значно скоротити обсяг гальоркінської інформації.

Далі буде встановлено, що використана нами схема дискретизації (9) не просто є економічною, але й дає можливість реалізувати найменші порядки величин, що характеризують інформаційну складність проекційних методів розв'язування жорстко некоректних задач.

Теорема 2. При N таких, що

$$N^{-r} \ln^{-p} N^{2r} \leq \delta, \quad (19)$$

є вірною оцінка

$$R_{N, \delta}(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A)) \geq \widehat{C}_p \ln^{-p} N^{2r}, \quad \widehat{C}_p = 2^{-p-1}.$$

Комбінуючи теореми 1 і 2, одержуємо основне твердження роботи.

Теорема 3. При N , що задовольняють (13), вірно

$$R_{N, \delta}(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A)) \asymp \ln^{-p} N^{2r} \asymp \ln^{-p} \delta^{-1}.$$

Зазначений оптимальний порядок на класі $(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A))$ реалізується в рамках проекційного методу $\mathcal{P}'(\Gamma_{b, n})$ (8)–(10).

Зауваження 2. Звернемо увагу на той факт, що згідно з теоремою 2 досягнення оптимального порядку величини $R_{N, \delta}(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A))$ може бути здійснене при будь-яких N , що задовольняють (19). (Принаймні цей факт не виключено.) З іншого боку (див. теореми 1 і 3), оптимальний порядок величини $R_{N, \delta}(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A))$ нами досягнуто за допомогою методу $\mathcal{P}'(\Gamma_{b, n})$, де N обирається згідно з (13), тобто величина N з (13) має додатковий логарифмічний множник у порівнянні з мінімально можливим значенням (пор. з (19)). Нагадаємо, що під інформаційною складністю задачі в рамках ІВС-теорії (див. [9, 10]) прийнято розуміти найменший об'єм дискретної інформації, необхідної для розв'язування задачі з наперед заданою точністю. Таким чином, з теорем 1–3 випливає, що нами знайдений основний (степеневий) порядок інформаційної складності проекційних методів на класі жорстко некоректних задач $(\mathcal{H}_\gamma^r, M_p(A))$. У той же час питання про наявність (і ступінь) логарифмічного співмножника для інформаційної складності залишається відкритим.

1. Tautenhahn U. Optimality for ill-posed problems under general source condition // Numer. Funct. Anal. and Optimiz. – 1998. – 19, No 3–4. – P. 377–398.

2. *Plato R., Vainikko G. M.* On the regularization of projection methods for solving ill-posed problems // Numer. Math. – 1990. – **57**. – P. 63–79.
3. *Werschulz A. G.* What is the complexity of ill-posed problems? // Numer. Funct. Anal. and Optimiz. – 1985. – **9**, No 9–10. – P. 945–967.
4. *Wozniakowski H.* Information-based complexity // Ann. Rev. Comput. Sci. – 1986. – **1**. – P. 319–380.
5. *Pereverzev S. V., Solodky S. G.* The minimal radius of Galerkin information for the Fredholm problems of first kind // J. Complexity. – 1996. – **12**, No 4. – P. 401–415.
6. *Солодкий С. Г.* Оптимизация проекционных методов решения линейных некорректных задач // Журн. вычисл. математики и мат. физики. – 1999. – **39**, № 2. – С. 195–203.
7. *Solodky S. G.* Optimal approximation for solving linear ill-posed problems // J. Complexity. – 1999. – **15**. – P. 123–132.
8. *Mathe P., Pereverzev S. V.* Discretization strategy for ill-posed problems in variable Hilbert scales // Inverse Problems. – 2003. – **19**, No 6. – P. 1263–1277.
9. *Traub J. F., Wasilkowski G., Wozniakowski H.* Information-based complexity. – Boston: Academic Press, 1988. – 523 p.
10. *Трауб Дж., Вожьяняковский Х.* Общая теория оптимальных алгоритмов. – Москва: Мир, 1983. – 382 с.

Институт математики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 26.12.2013

С. Г. Солодкий, А. Л. Милейко

Гиперболический крест и сложность жестко некорректных задач

Исследованы проблемы экономической дискретизации жестко некорректных задач. Предложена проекционная схема дискретизации, реализующая порядковую оценку минимального радиуса галеркинской информации.

S. G. Solodky, G. L. Myleiko

Hyperbolic cross and complexity of severely ill-posed problems

The problems of the economic discretization of severely ill-posed problems are studied. A projection scheme of discretization is proposed. In addition, due to the scheme, the order estimate of the minimal radius of Galerkin information is found.

Д. Ю. Якименко

Про унітарні оператори, що є добутком унітарних коренів з одиничного оператора

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. С. Самойленком)

Доведено, що будь-який унітарний оператор U в нескінченновимірному гільбертовому просторі можна подати як добуток трьох унітарних операторів U_1, U_2, U_3 таких, що $U_i^{m_i} = I$ при $m_i \in \mathbb{N}$, $1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3 \leq 1$ та m_2, m_3 — парні.

Нехай H — нескінченновимірний гільбертів простір. Через $\text{Uni}(H)$ позначатимемо множину унітарних операторів в H . В [1] було доведено, що будь-який унітарний оператор U в H розкладається в добуток чотирьох симетрій (унітарних операторів, що в квадраті дають I), тобто

$$\forall U \in \text{Uni}(H) \quad \exists U_i \in \text{Uni}(H): \quad U = U_1 U_2 U_3 U_4, \quad U_i^2 = I, \quad \dim H = \infty.$$

Аналогічний цьому результат, зокрема, було отримано в [2]:

$$\forall n \geq 3 \quad \forall U \in \text{Uni}(H) \quad \exists U_i \in \text{Uni}(H): \quad U = U_1 U_2 U_3, \quad U_i^n = I, \quad \dim H = \infty.$$

В [3] доведено, що при $m_i \in \mathbb{N}$, $1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3 > 1$ не всі скалярні оператори можна розкласти в добуток трьох унітарних, що є коренями степеня m_i з I . Але при $1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3 \leq 1$ та за додаткової умови $m_2, m_3 \equiv 0 \pmod{2}$ будь-який скалярний оператор дозволяє відповідний розклад в H , $\dim H = \infty$. У даній роботі ми доводимо узагальнення вищенаведених результатів (теорема 1). Зауважимо, що подібні питання розглядалися, наприклад, для суми ортопроекторів у [4] та для добутку унітарних з двома точками в спектрі в [5].

Теорема 1. *Будь-який унітарний оператор U в нескінченновимірному гільбертовому просторі H є добутком трьох унітарних операторів $U = ABC$ таких, що $A^{m_1} = B^{m_2} = C^{m_3} = I$ при $m_i \geq 2$, $1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3 \leq 1$ та m_2, m_3 — парні.*

Доведення. Будь-який унітарний оператор у нескінченновимірному гільбертовому просторі розкладається в пряму суму двох унітарних операторів, які діють в нескінченновимірних гільбертових просторах однакової потужності [1]. Звідси, будь-який такий оператор можна розкласти в пряму суму нескінченної кількості унітарних операторів, які діють у просторах однакової потужності.

Отже, нехай

$$H = \bigoplus_{i=1}^{\infty} H_i, \quad U = \bigoplus_{i=1}^{\infty} U_i, \quad U_i \in \text{Uni}(H_i).$$

Покладемо H_0 — гільбертів простір, ізоморфний до H_i , $i > 0$, а $R_i: H_i \rightarrow H_0$ — ізометрії з H_i до H_0 , тобто $R_i^* R_i = I_{H_i}$, $R_i R_i^* = I_{H_0}$, $\forall i > 0$. Позначимо $I_0 = I_{H_0}$.

Розглянемо трикутну групу

$$T_{(m_1, m_2, m_3)} = \langle x, y, z \mid x^{m_1} = y^{m_2} = z^{m_3} = xyz = 1 \rangle.$$

В умовах теореми ця група нескінченна [6]. Розглянемо її (ліве) регулярне зображення підгрупою перестановок натуральних чисел. Елементу x буде відповідати деяка перестановка чисел з \mathbb{N} , яку ми позначимо X . Аналогічно, y відповідає перестановка Y , z відповідає Z . Зрозуміло, що для перестановок виконуються ті ж самі співвідношення $X^{m_1} = Y^{m_2} = Z^{m_3} = XYZ = 1$, через 1 позначимо тотожну перестановку \mathbb{N} .

Визначимо унітарні оператори $A, B, C \in \text{Uni}(H)$ таким чином. Нехай $A|_{H_i} = R_{X(i)}^* A_i R_i$, де $A_i \in \text{Uni}(H_0)$, $i > 0$, — деякі оператори. Звідси $A(H_i) = H_{X(i)}$, а оператор A , очевидно, є унітарним за побудовою. Аналогічно визначимо $B|_{H_i} = R_{Y(i)}^* B_i R_i$, $B_i \in \text{Uni}(H_0)$; $C|_{H_i} = R_{Z(i)}^* C_i R_i$, $C_i \in \text{Uni}(H_0)$.

Покажемо, що оператори A_i, B_i, C_i можна підібрати таким чином, що будуть виконуватись співвідношення

$$U = ABC, \quad A^{m_1} = B^{m_2} = C^{m_3} = I,$$

для будь-якого наперед заданого $U \in \text{Uni}(H)$, звідки випливатиме твердження теореми.

Умова $A^{m_1} = I$ еквівалентна такій:

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad A_{X^{m_1-1}(n)} \cdots A_{X(n)} A_n = I_0.$$

Зауважимо, що $\forall n \in \mathbb{N}: X^{m_1}(n) = n$.

Аналогічно, умови $B^{m_2} = I$, $C^{m_3} = I$ еквівалентні відповідно

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad B_{Y^{m_2-1}(n)} \cdots B_{Y(n)} B_n = I_0,$$

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad C_{Z^{m_3-1}(n)} \cdots C_{Z(n)} C_n = I_0.$$

Умова $U = ABC$ еквівалентна такій:

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad A_{YZ(n)} B_{Z(n)} C_n = R_n U_n R_n^*.$$

Зауважимо, що $\forall n \in \mathbb{N}: XYZ(n) = n$. Позначимо $Q_n = R_n U_n R_n^* \in \text{Uni}(H_0)$.

Отже, маємо нескінченну систему рівнянь з нескінченною кількістю невідомих — A_i, B_i, C_i , та “коефіцієнтами” Q_i . Покажемо, що ця система має розв’язок.

По-перше, покладемо $A_i = I_0$, $\forall i > 0$. Залишиться

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad B_{Y^{m_2-1}(n)} \cdots B_{Y(n)} B_n = I_0,$$

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad C_{Z^{m_3-1}(n)} \cdots C_{Z(n)} C_n = I_0,$$

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad B_{Z(n)} C_n = Q_n.$$

Звідси маємо

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad C_n = B_{Z(n)}^* Q_n$$

та

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad B_n^* Q_{Z^{m_3-1}(n)} \cdots B_{Z^2(n)}^* Q_{Z(n)} B_{Z(n)}^* Q_n = I_0.$$

Останнє еквівалентне

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad B_n Q_n^* B_{Z(n)} \cdots Q_{Z^{m_3-2}(n)}^* B_{Z^{m_3-1}(n)} Q_{Z^{m_3-1}(n)}^* = I_0.$$

Отже, маємо таку систему:

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad B_{Y^{m_2-1}(n)} \cdots B_{Y(n)} B_n = I_0,$$

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad B_n Q_n^* B_{Z(n)} Q_{Z(n)}^* \cdots B_{Z^{m_3-1}(n)} Q_{Z^{m_3-1}(n)}^* = I_0,$$

$$\forall n \in \mathbb{N}: \quad C_n = B_{Z(n)}^* Q_n.$$

Рівняння $B_{Y^{m_2-1}(n)} \cdots B_{Y(n)} B_n = I_0$ називатимемо рівняннями Y -типу, а $B_n Q_n^* B_{Z(n)} Q_{Z(n)}^* \cdots B_{Z^{m_3-1}(n)} Q_{Z^{m_3-1}(n)}^* = I_0$ — рівняннями Z -типу. Набір чисел $Oy(n) = \{n, Y(n), \dots, Y^{m_2-1}(n)\}$ називатимемо Y -орбітою числа n , а $Oz(n) = \{n, Z(n), \dots, Z^{m_3-1}(n)\}$ — Z -орбітою числа n .

Далі нам знадобиться лема з [3]:

Лема 1. У групі $T_{(m_1, m_2, m_3)} = \langle x, y, z \mid x^{m_1} = y^{m_2} = z^{m_3} = xyz = 1 \rangle$ при $1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3 \leq 1$ та $m_2 = 2l_2$, $m_3 = 2l_3$, $l_2, l_3 \in \mathbb{N}$ мають місце такі нерівності:

$$\forall k \neq 0: \quad (y^{l_2} z^{l_3})^k \neq 1, \quad (y^{l_2} z^{l_3})^k y^{l_2} \neq 1, \quad z^{l_3} (y^{l_2} z^{l_3})^k \neq 1.$$

З леми також випливає, що $y^{l_2} \neq 1$, $z^{l_3} \neq 1$. Зауважимо, що якщо P_1 та P_2 — перестановки, що відповідають різним елементам групи в регулярному зображенні, то $\forall n : P_1(n) \neq P_2(n)$. Тож маємо, що

$$\forall n \in \mathbb{N} \quad \forall k \neq 0: \quad Y^{l_2}(n) \neq n, \quad Z^{l_3}(n) \neq n,$$

$$(Y^{l_2} Z^{l_3})^k(n) \neq n, \quad (Y^{l_2} Z^{l_3})^k Y^{l_2}(n) \neq n, \quad Z^{l_3} (Y^{l_2} Z^{l_3})^k(n) \neq n.$$

Уявимо, що кожне число $n \in \mathbb{N}$ з'єднано ребрами з $Y^{l_2}(n)$ та $Z^{l_3}(n)$. З вищенаведених нерівностей випливає, що кожне число з'єднано рівно з двома іншими числами та не має циклів. Отже, множина \mathbb{N} розбивається на нескінченні ланцюги:

$$\begin{aligned} & \dots - Y^{l_2} Z^{l_3}(g_0) - Z^{l_3}(g_0) - g_0 - Y^{l_2}(g_0) - Z^{l_3} Y^{l_2}(g_0) - \dots \\ & \dots - Y^{l_2} Z^{l_3}(g_1) - Z^{l_3}(g_1) - g_1 - Y^{l_2}(g_1) - Z^{l_3} Y^{l_2}(g_1) - \dots \\ & \dots - Y^{l_2} Z^{l_3}(g_2) - Z^{l_3}(g_2) - g_2 - Y^{l_2}(g_2) - Z^{l_3} Y^{l_2}(g_2) - \dots \\ & \dots \end{aligned}$$

де $g_i \in \mathbb{N}$ — така послідовність, що g_k не з'єднано шляхом з попередніми g_i , $i < k$. Скінченна вище кількість ланцюгів чи ні, нам буде не важливо.

Відзначимо, що з леми 1 також можна вивести таку лему

Лема 2. У групі $T_{(m_1, m_2, m_3)} = \langle x, y, z \mid x^{m_1} = y^{m_2} = z^{m_3} = xyz = 1 \rangle$ при $1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3 \leq 1$ та $m_2 = 2l_2$, $m_3 = 2l_3$, $l_2, l_3 \in \mathbb{N}$ мають місце нерівності

$$\forall r \in \mathbb{Z} \quad \forall k \neq 0: \quad (y^{l_2} z^{l_3})^k \neq y^r, \quad (y^{l_2} z^{l_3})^k y^{l_2} \neq y^r, \quad z^{l_3} (y^{l_2} z^{l_3})^{k-1} \neq y^r,$$

$$\forall r \in \mathbb{Z} \quad \forall k \neq 0: \quad (y^{l_2} z^{l_3})^k \neq z^r, \quad (y^{l_2} z^{l_3})^k y^{l_2} \neq z^r, \quad z^{l_3} (y^{l_2} z^{l_3})^{k-1} \neq z^r.$$

Доведення. Нехай $(y^{l_2} z^{l_3})^k = y^r$. Тоді $(y^{l_2} z^{l_3})^{km_2} = y^{rm_2} = 1$, що суперечить лемі 1. Нехай $(y^{l_2} z^{l_3})^k y^{l_2} = y^r$, тоді $(y^{l_2} z^{l_3})^k = y^{r-l_2}$ — протиріччя. Нехай $z^{l_3} (y^{l_2} z^{l_3})^{k-1} = y^r$. Тоді $(y^{l_2} z^{l_3})^k = y^{r+l_2}$ — протиріччя. Інші нерівності доводяться аналогічно.

З леми 2 випливає, що числа з одного ланцюга, які не з'єднані ребром, не можуть належати одній Y чи Z орбіті.

Перейдемо до розв'язання нашої системи рівнянь. Будемо встановлювати значення B_n для чисел n у такому порядку: $g_0, Y^{l_2}(g_0), Z^{l_3}Y^{l_2}(g_0), \dots; Z^{l_3}(g_0), Y^{l_2}Z^{l_3}(g_0), \dots; g_1, Y^{l_2}(g_1), Z^{l_3}Y^{l_2}(g_1), \dots; Z^{l_3}(g_1), Y^{l_2}Z^{l_3}(g_1), \dots; \dots$. Тобто взяли g_i , пішли направо по ланцюгу, “дійшли” до кінця, пішли наліво, перейшли до наступного ланцюга.

Кожне B_n присутнє рівно в одному рівнянні типу Y та рівно в одному рівнянні типу Z . Самі значення B_n будемо встановлювати так. Якщо існують k_2, k_3 такі, що значення для $B_{Y^{k_2}(n)}$ та $B_{Z^{k_3}(n)}$ не встановлені, то беремо B_n будь-яким — жодна із систем не порушиться. Якщо всі $B_{Y^k(n)}$ (крім B_n , звісно) встановлені, але не всі $B_{Z^k(n)}$ встановлені, то значення для B_n однозначно знаходиться з відповідного рівняння Y -типу. Аналогічно, якщо встановлені всі $B_{Z^k(n)}$, але не всі $B_{Y^k(n)}$, то B_n однозначно знаходиться з відповідного рівняння Z -типу. Єдиний “поганий” випадок, коли нам доведеться встановлювати B_n , якщо всі $B_{Y^k(n)}$ та $B_{Z^k(n)}$ вже встановлені. Але насправді такого ніколи не трапиться. Дійсно, нехай ми встановили значення для перших k ланцюгів. Звідси випливає, що в кожній Y та Z орбіті у нас буде парна кількість встановлених для B_n значень, тому що разом з B_n будуть встановлені значення для $B_{Y^{l_2}(n)}$ та $B_{Z^{l_3}(n)}$ (зауважимо, що за рахунок нерівностей з леми 2 елементи з одного ланцюга можуть належати одній орбіті тоді й тільки тоді, коли вони з'єднані ребром). Отже, після встановлення значень для перших k ланцюгів у кожній орбіті залишиться парна кількість не встановлених значень B_n . Не важко бачити, що в такій ситуації встановлюючи значення B_n для $(k+1)$ -го ланцюга, ми не натрапимо на “поганий” випадок — на кожному кроці в Y чи Z орбіті завжди лишатиметься вільне значення для деякого B_n . Таким чином, ми довели, що отриману нами систему рівнянь можна розв'язати для будь-яких значень $Q_i \in \text{Uni}(H_0)$. Теорему доведено.

Наслідок. При $m_i \geq 2, 1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3 = 1$ будь-який унітарний оператор U в нескінченновимірному гільбертовому просторі H є добутком трьох унітарних операторів $U = ABC$ таких, що $A^{m_1} = B^{m_2} = C^{m_3} = I$.

Доведення. Для $(m_1, m_2, m_3) = (2, 4, 4)$ чи $(3, 2, 6)$ це є безпосереднім наслідком теореми 1. Випадок $(3, 3, 3)$ випливає з [2].

1. Halmos P. R., Kakutani S. Products of symmetries // Bull. Amer. Math. Soc. – 1958. – **64**, No 3, pt. 1. – P. 77–78.
2. Hladnik M., Omladic M., Radjavi H. Products of roots of the identity // Proc. Amer. Math. Soc. – 2001. – **129**. – P. 459–465.
3. Самойленко Ю. С., Якименко Д. Ю. Скалярные операторы, равные произведению корней из единичного оператора // Укр. мат. журн. – 2012. – **64**, № 6. – С. 819–825.
4. Кругляк С. А., Рабанович В. И., Самойленко Ю. С. О суммах проекторов // Функциональный анализ и его приложения. – 2002. – **36**, вып. 3. – С. 20–35.
5. Albeverio S., Rabanovich S. Decomposition of a scalar operator into a product of unitary operators with two points in spectrum // Linear Algebra Appl. – 2010. – **433**. – P. 1127–1137.
6. Magnus W. Noneuclidean tessellations and their groups. – New York: Academic Press, 1974. – 208 p.

Д. Ю. Якименко

Про унитарные операторы, равные произведению унитарных корней из единичного оператора

Доказано, что любой унитарный оператор U в бесконечномерном гильбертовом пространстве можно представить как произведение трех унитарных операторов U_1, U_2, U_3 таких, что $U_i^{m_i} = I$, где $m_i \in \mathbb{N}$, $1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3 \leq 1$ и m_2, m_3 — четные.

D. Yu. Yakymenko

On the unitary operators expressible as a product of unitary roots of the identity operator

We prove that any unitary operator U in the infinite-dimensional Hilbert space is expressible as a product of three unitary operators U_1, U_2, U_3 such that $U_i^{m_i} = I$, where $m_i \in \mathbb{N}$, $1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3 \leq 1$, and m_2, m_3 are even numbers.



УДК 681.142

В. М. Заяць

Ітераційний підхід до мінімізації похибки числових методів другого порядку та їх застосування до аналізу нелінійних динамічних систем

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

Запропоновано ітераційний підхід до мінімізації похибки дискретизації числових методів другого порядку, який ґрунтується на модифікації методу трапецій і встановленні моменту часу, коли поправки явного і неявного методів Ейлера мають однаковий внесок до поправки для наступної точки дискретизації динамічної системи. Підтверджено доцільність його застосування до аналізу нелінійних динамічних систем коливної природи з високою добротністю та тривалими перехідними процесами.

1. При аналізі складних динамічних процесів та явищ, які можна описати системою неперервних диференціальних рівнянь, поданих у нормальній формі Коші

$$\frac{dx}{dt} = f[x(t), t],$$

де x — N -мірний вектор змінних стану; f — N -мірна вектор-функція, що описує динаміку фазових траєкторій системи, використовують числові (різницеві) методи для проведення дискретизації. Такі методи повинні бути збіжними та мати малу похибку дискретизації для забезпечення збереження якісної та кількісної відповідності між досліджуваним процесом або явищем та його дискретною моделлю [1–5]. Друга вимога до різницевих методів — це властивість A -стійкості. У протилежному випадку наявність незначної локальної похибки обмежень, допущеної на одному кроці, може призвести до нагромадження цієї похибки в процесі руху зображуючої точки вздовж фазової траєкторії і цілковитої непридатності для прикладних застосувань остаточного результату обчислень [6, 8].

У програмах комп'ютерного аналізу електронних схем [8], аналізі поведінки систем зі складною динамікою [3, 4], аналізі коливних систем з високою добротністю, для яких перехідні процеси є тривалими [6], виникає проблема між складністю різницевого алгоритму та його точністю. Як правило, застосовують методи не вище другого порядку складності або

© В. М. Заяць, 2013

їх комбінації. Зокрема, часто використовується метод трапецій [6–8]. Різницева формула цього методу має вигляд:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{h}{2}(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}). \quad (1)$$

Ця формула є комбінацією двох методів: на першій половині кроку дискретизації застосовується явний метод Ейлера, а на другій половині — неявний метод Ейлера [8]. В результаті побудови такої комбінації, як засвідчують численні публікації, точність зростає більше ніж на порядок, порівняно з методами Ейлера. Крім того, для цього методу характерна властивість A -стійкості.

2. Спосіб мінімізації похибки дискретизації. У роботі [7] запропоновано враховувати поправки для наступної точки дискретизації не на середині кроку, а в той момент часу, коли внески явного і неявного методів Ейлера є еквівалентними. З цією метою різницева формула (1) подано у вигляді, запропонованому Лінігером–Уїлабі:

$$x_{n+1} = x_n + h(1 - \mu)\mathbf{f}_n + h \cdot \mu \cdot \mathbf{f}_{n+1}, \quad (2)$$

яка при $\mu = 0$ відповідає явному методу Ейлера; $\mu = 0,5$ — методу трапецій; $\mu = 1$ — неявному методу Ейлера. Прирівнявши другий і третій члени з правого боку у формулі (2), отримуємо значення параметра μ , при якому явний і неявний методи Ейлера вносять однаковий внесок у поправку до значення \mathbf{x}_n :

$$\mu = \frac{\mathbf{f}_n}{\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}}. \quad (3)$$

Після підстановки (3) в (2) одержуємо нову різницеву формулу:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{2 \cdot h \cdot \mathbf{f}_n \cdot \mathbf{f}_{n+1}}{(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})}. \quad (4)$$

Оскільки за побудовою формули (4) внесок кожного з методів Ейлера не перевищує половини віддалі між \mathbf{x}_n і \mathbf{x}_{n+1} , то метод (4) дає гарантоване обмеження на величину похибки дискретизації на кожному кроці та забезпечує її додатність.

Геометрична ілюстрація запропонованого способу зменшення похибки дискретизації проілюстрована на рис. 1. Якщо поправки за явним та неявним методами Ейлера до наступної точки дискретизації враховувати в момент часу, що відповідає точці C , як показано на рис. 1, то отримуємо метод трапецій; в точці B маємо пропонуваній метод, який зрівноважує внески методів Ейлера; в точці A одержуємо оптимальну комбінацію, яка відповідає точці перетину дотичних до x_n та x_{n+1} точок дискретизації.

Для оцінки похибки методу (4) проведено аналіз похибки дискретизації на прикладі моделі консервативної системи другого порядку

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega_0^2x,$$

де ω_0 — частота коливань консервативної системи, який підтвердив, що похибка дискретизації методу (4) пропорційна до $h^2/24$, як і в методі трапецій, але має протилежний знак і в два рази меншу абсолютну величину. Дослідження показали, що метод (4), як і метод трапецій, має властивість A -стійкості. Цей результат підтверджено розрахунком генераторних схем з тривалими перехідними процесами.

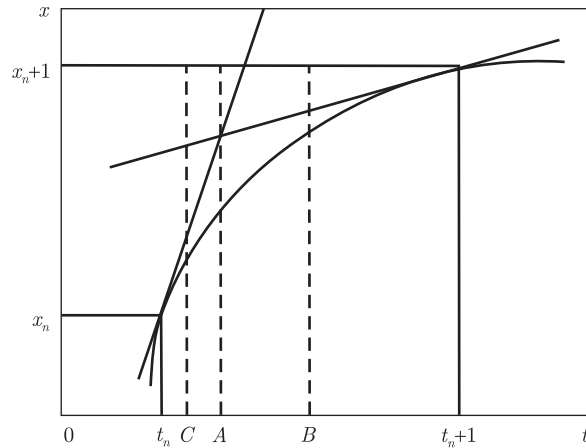


Рис. 1. Геометрична інтерпретація ітераційного підходу до мінімізації похибки дискретизації

3. Ітераційний підхід до мінімізації похибки дискретизації. Враховуючи, що похибка методу (4) і методу трапецій (формула (1)) мають протилежні знаки, можна провести їх арифметичне усереднення, тим самим зменшивши величину похибки. Застосовуючи на першій половині кроку формулу (4), а на другій — формулу (1), отримуємо різницеву формулу

$$x_{n+1} = x_n + \frac{h \cdot \mathbf{f}_n \cdot \mathbf{f}_{n+1}}{(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + \frac{h}{4}(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}), \quad (5)$$

яку назвемо різницевою комбінацією першого роду (К1Р). Похибка дискретизації при застосуванні (5) до консервативної системи виявилася вдвічі меншою, порівняно з методом (4) і протилежною за знаком по відношенню до методу трапецій. Тепер після усереднення (1) і (5) отримуємо різницеву комбінацію другого роду (К2Р):

$$x_{n+1} = x_n + \frac{h \cdot \mathbf{f}_n \cdot \mathbf{f}_{n+1}}{2(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + \frac{3h}{8}(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}). \quad (6)$$

Як засвідчили результати аналізу похибки дискретизації методу (6) при розгляді моделі без втрат, вона виявилася у чотири рази меншою за похибку методу трапецій і в два рази меншою, ніж похибка методу (5). При цьому знак похибки в К2Р збігається зі знаком похибки у методі трапецій і протилежний до похибки, який дає К1Р. Таким чином, можна очікувати подальшого зменшення величини похибки дискретизації комбінації методів (5) і (6), яка приводить до різницевої комбінації третього роду (К3Р):

$$x_{n+1} = x_n + \frac{3h \cdot \mathbf{f}_n \cdot \mathbf{f}_{n+1}}{4(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + \frac{5h}{16}(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}). \quad (7)$$

Зауважимо, що розглядати комбінацію (6) з (4) недоцільно (хоча вона й має право на існування), оскільки (5) має в чотири рази меншу похибку дискретизації, порівняно з (4). Крім того, знаки похибки в (4) і (6) збігаються.

4. Оптимальна комбінація для мінімізації похибки дискретизації. Запропоновані комбінації різницевих схем побудовано таким чином, що в комбінаціях непарного роду (К1Р, К3Р) більш істотним є внесок другого члена в отримані формули порівняно з третім,

а в комбінаціях парного роду (К2Р) ці внески практично вирівнюються. Така побудова забезпечує зміну знака похибки при отриманні нової комбінації. Отже, можна сконструювати метод другого порядку, який забезпечить з точністю до членів другого порядку малості як завгодно малу похибку дискретизації. Після арифметичного усереднення (6) і (7) приходимо до різницевої схеми четвертого роду (К4Р):

$$x_{n+1} = x_n + \frac{5h \cdot \mathbf{f}_n \cdot \mathbf{f}_{n+1}}{8(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + \frac{11h}{32}(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}). \quad (8)$$

Аналізуючи формули (5)–(8), на k -му кроці, застосовуючи півкроку парну комбінацію, а півкроку непарну, отримуємо різницеву схему для комбінації k -го роду (ККР):

$$x_{n+1} = x_n + \frac{a_k \cdot h \cdot \mathbf{f}_n \cdot \mathbf{f}_{n+1}}{(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + a_{k+1} \cdot h \cdot (\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}), \quad (9)$$

де

$$a_k = \frac{2^k - (-1)^k}{3 \cdot 2^{k-1}}; \quad a_{k+1} = \frac{2^{k+1} + (-1)^k}{3 \cdot 2^{k+1}}.$$

Очевидно, з ростом k величини коефіцієнтів a_k і a_{k+1} зменшуються, що приводить до зменшення похибки дискретизації.

При цьому похибка дискретизації будь-якої k -ї комбінації може бути обчислена за формулою

$$\delta = \frac{(-1)^k}{2^{k+1}}, \quad (10)$$

про що свідчить аналіз консервативних систем другого порядку та систем з високою добротністю високих порядків.

Для мінімізації похибки дискретизації в (9) здійснимо граничний перехід, спрямувавши k до безмежності. Отримуємо різницеву схему (11), для якої з точністю до членів другого порядку малості похибка дискретизації відсутня:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{2h \cdot \mathbf{f}_n \cdot \mathbf{f}_{n+1}}{3(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + \frac{1}{3}h(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}). \quad (11)$$

Висновок про відсутність похибки дискретизації різницевої схеми (11) впливає з формули (10), якщо в ній спрямувати k до безмежності.

Зазначимо, що всі отримані різницеві формули (4)–(9), (11) для дискретизації неперервних систем мають властивість A -стійкості, що унеможливує накопичення похибки дискретизації при тривалих перехідних процесах, які характерні для динамічних систем з високою добротністю. Цей результат підтверджено розрахунком кварцових генераторних пристроїв та високодобротних генераторних схем з тривалими перехідними процесами [6].

1. Бондаренко В. М., Герасымов И. И., Мандзий Б. А., Маранов А. В. Анализ точности и качественного соответствия дискретных моделей электрических цепей. – Киев, 1983. – 44 с. – (Препринт / НАН Украины, Ин-т электродинамики, № 307).
2. Бутенин Н. В., Неймарк Ю. И., Фуфаев Н. А. Введение в теорию нелинейных колебаний. – Москва: Наука, 1987. – 384 с.
3. Васильев В. И., Шевченко А. И. Комбинированный алгоритм оптимальной сложности // Праці Міжнар. конф. “Штучний інтелект”. – Т. 1. – Крим, 2002. – С. 308–310.

4. Заяць В. М. Построение и анализ дискретной модели дискретно-колебательной системы // Кибернетика и системный анализ. – 2000. – № 4. – С. 161–165.
5. Заяць В. М. Аналіз динаміки та умов стійкості дискретних моделей коливних систем // Вісн. НУ “Львівська політехніка”. Інформаційні системи та мережі. – 2004. – № 519. – С. 132–142.
6. Заяць В. М. Ускоренний пошук установившихся режимов в высокочастотных автогенераторах с длительными переходными процессами // Изв. вузов. Радиоэлектроника. – 1993. – № 3. – С. 26–32.
7. Заяць В. М. Побудова комбінованих різницевиx методів другого порядку // Зб. праць наук.-техн. конф. “Обчислювальні методи і системи перетворення інформації”. – Львів, 7–8 жовтня 2011. – ФМІ НАНУ. – 2011. – С. 34–36.
8. Чуа Л. О., Лин П.-М. Машинный анализ электронных схем (алгоритмы и вычислительные методы). – Москва: Энергия, 1980. – 640 с.

НУ “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 07.12.2012

В. М. Заяц

Итерационный подход к минимизации погрешности численных методов второго порядка и их применение к анализу нелинейных динамических систем

Предложен итерационный подход к минимизации погрешности дискретизации численных методов второго порядка, основанный на модификации метода трапеций и установлении момента времени, когда поправки явного и неявного методов Эйлера имеют одинаковый вклад в поправку для следующей точки дискретизации динамической системы. Подтверждена целесообразность его применения к анализу нелинейных динамических систем колебательной природы с высокой добротностью и длительными переходными процессами.

V. M. Zayats

An iteration approach to the minimization of errors for second-order numerical methods and their application to the for analysis of nonlinear dynamical systems

An iteration approach to the minimization discretization errors for second-order numerical methods is proposed. It is based on a modification of the method of trapezoids and on setting the time when the contributions of the explicit and implicit Euler methods to the amendment to the next discretization point of a dynamical system are the same. The expediency of its application to the analysis of nonlinear dynamical systems of the oscillatory nature with a high quality factor and long transient processes is confirmed.

Член-корреспондент НАН Украины Ю. Г. Стоян, А. Н. Панкратов,
Т. Е. Романова, П. И. Стецюк

Методы решения задач кластеризации $2D$ -объектов в круге минимального радиуса

Рассматривается задача оптимальной кластеризации произвольных неориентированных $2D$ -объектов, ограниченных дугами окружностей и отрезками прямых, с учетом минимально допустимых расстояний в круговом контейнере. Строится математическая модель на основе метода ϕ -функций. Предлагаются методы решения с использованием эффективного алгоритма построения стартовых точек и r -алгоритма Шора. Приводятся результаты вычислительных экспериментов.

Задачи размещения относятся к классу NP -трудных задач оптимизации. Для решения обозначенного класса задач в основном предлагаются эвристические подходы, которые базируются на построении No-Fit полигонов, сумм Минковского, или D -функций [1, 2]. Лишь в нескольких публикациях (например, [3]) рассматриваются вопросы моделирования отношений объектов с учетом их непрерывного вращения.

Задача кластеризации $2D$ -объектов. Разместить ограниченные ϕ -объекты A и B в круге Ω минимального радиуса \hat{r} с учетом минимально допустимых расстояний: ρ' — между объектами A и B ; ρ — между каждым из объектов и $fr\Omega$.

ϕ -объекты A и B (рис. 1, а), граница которых формируется дугами окружностей и отрезками прямых, всегда могут быть представлены в виде объединения базовых объектов из семейства $\mathfrak{R} = \{K, D, H, V\}$ (рис. 1, б), т. е. $A = \bigcup_{i=1}^{n_A} A_i$, $B = \bigcup_{j=1}^{n_B} B_j$, $A_i, B_j \in \mathfrak{R}$.

Доказательство этого факта, подробное описание базовых объектов и алгоритм декомпозиции произвольных ϕ -объектов на базовые приведены в [5].

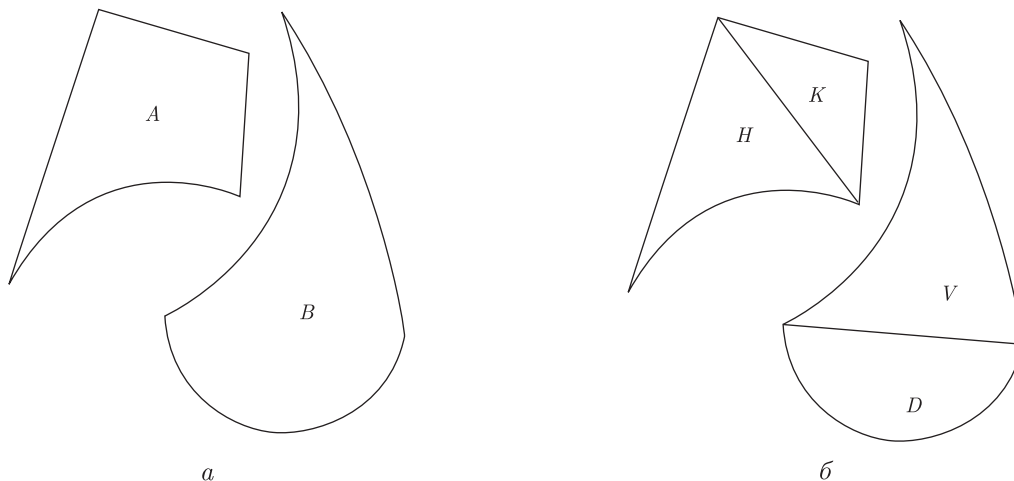


Рис. 1. Объекты A и B (а), декомпозиция объектов A и B на базовые (б)

Пусть $u = (r, x_A, y_A, \theta_A, x_B, y_B, \theta_B) \in R^7$ — вектор переменных, где $r = \hat{r} - \rho > 0$; θ и (x, y) — угол поворота и вектор трансляции объекта; R^7 — арифметическое евклидово пространство.

Математическая модель задачи кластеризации [4] имеет вид

$$\min_{u \in W} F(u), \quad (1)$$

где $F(u) = \hat{r}$, $\hat{r} = r + \rho$, $W = \{u \in R^7: \widehat{\Phi}^{AB} \geq 0, \Phi^{\Omega^*A} \geq 0, \Phi^{\Omega^*B} \geq 0, r \geq 0\}$, $\widehat{\Phi}^{AB}$ — псевдонормализованная phi-функция для A и B [4, 5]; Φ^{Ω^*A} , Φ^{Ω^*B} — phi-функции для $\Omega^* = R^2 \setminus \text{int } \Omega$ и объектов A и B соответственно; $\text{int } \Omega$ — внутренность Ω . При этом

$$\begin{aligned} \Phi^{\Omega^*A} &= \min\{\Phi^{\Omega^*A_i}, i = 1, \dots, n_A\}, & \Phi^{\Omega^*B} &= \min\{\Phi^{\Omega^*B_j}, j = 1, \dots, n_B\}, \\ \widehat{\Phi}^{AB} &= \widehat{\Phi}^{\widehat{A}B} = \min\{\widehat{\Phi}_{ij}^{\widehat{A}B}, i = 1, \dots, n_{\widehat{A}}, j = 1, \dots, n_B\}, \end{aligned}$$

где $\widehat{A} = A \oplus C(\rho')$; $C(\rho')$ — круг радиусом ρ' ; \oplus — символ суммы Минковского; $\widehat{\Phi}_{ij}^{\widehat{A}B}$ — phi-функция $A_i, B_j \in \mathfrak{R}$. Таким образом, для построения W в задаче (1) используется полный класс базовых phi-функций, определенных для всех пар базовых объектов [5]. В общем случае каждая из базовых phi-функций является композицией минимумов и максимумов гладких функций [4, 5], поэтому задача (1) является задачей негладкой оптимизации.

Поскольку [4]

$$W = W_1 \cup \dots \cup W_k \cup \dots \cup W_\eta, \quad (2)$$

то задача (1) может быть сведена к задаче

$$F(u^*) = \min\{F(u^{k*}), k = 1, 2, \dots, \eta\}, \quad (3)$$

$$F(u^{k*}) = \min_{u \in W_k \subset R^7} F(u). \quad (4)$$

Оценим число η . Пусть $\Lambda'(u) = \widehat{\Phi}^{\widehat{A}B}$, $\Lambda''(u) = \min\{\Phi^{\Omega^*A}, \Phi^{\Omega^*B}\}$, $\Lambda(u) = \min\{\Lambda'(u), \Lambda''(u)\}$, тогда $W = \{u \in R^7: \Lambda(u) \geq 0\}$. Сопоставим неравенству $\Lambda(u) \geq 0$ дерево решений \mathfrak{N} , концевым вершинам v_k , $k = 1, 2, \dots, \eta$, которого соответствуют системы неравенств $\{g_{kl}(u) \geq 0, l \in L\}$, описывающие W_k в (4), где $g_{kl}(u)$ — гладкие функции. Мощность индексного множества L зависит от вида phi-функций, формирующих функции $\Lambda'(u)$, $\Lambda''(u)$.

Пусть η' , η'' — число концевых вершин деревьев для $\Lambda'(u) \geq 0$, $\Lambda''(u) \geq 0$, $\eta' = \eta'_1 \cdots \eta'_{n'}$, $\eta'' = \eta''_1 \cdots \eta''_{n''}$, $n' = n_{\widehat{A}} n_B$, $n'' = n_A + n_B$, тогда $\eta = \eta' \eta''$.

Верхние оценки для η' , η'' определяются так:

$$\eta'^* = (\max\{\eta'_k, k = 1, 2, \dots, n'\})^{n'}, \quad \eta''^* = (\max\{\eta''_k, k = 1, 2, \dots, n''\})^{n''}. \quad (5)$$

Поскольку полный класс базовых phi-функций состоит из phi-функций $\{\Phi_t, t = 1, 2, \dots, \dots, 10\}$, формирующих условия непересечения базовых объектов, и phi-функций $\{\Phi_p, p = 1, 2, \dots, 4\}$, описывающих условие принадлежности базовых объектов контейнеру Ω , то оценки (5) примут вид

$$\eta'^* = (\max\{\eta'_t, t = 1, 2, \dots, 10\})^{n'}, \quad \eta''^* = (\max\{\eta''_p, p = 1, 2, \dots, 4\})^{n''}. \quad (6)$$

Согласно формулам базовых ρ -функций [5] и с учетом (6) определим верхнюю оценку числа концевых вершин дерева решений \aleph :

$$\eta^* = 3^{n''} \sigma, \quad (7)$$

где $\sigma = (\max\{385, 2(2m_A^2 + 6m_A + 7), (m_A + m_B)\})^{n'}$ ($m_A \geq m_B$ — число сторон выпуклых многоугольников K_A и K_B).

Для решения задачи (1) предлагается применить следующие методы.

Метод 1. Последовательно генерируются системы неравенств с гладкими функциями, используя дерево \aleph , построенное следующим образом: 0-й уровень соответствует пространству R^7 , на s -уровне добавляется одна из систем неравенств с гладкими функциями, выделенной из неравенства $\Phi_s \geq 0$, $\Phi_s \in \{\Phi_{ij}^{AB}, \Phi_i^{\Omega^*A}, \Phi_j^{\Omega^*B}\}$, $s = 1, \dots, n' + n'' = n$. Число вершин s -уровня дерева \aleph равно $\tau_s = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \dots \cdot \eta_s$, где η_s — число концевых вершин ρ -дерева $\Phi_s \geq 0$. Заметим, что $\tau_n = \eta$, где η — число концевых вершин дерева \aleph задачи (3), (4).

Метод 1 реализует ускоренный перебор систем неравенств, соответствующих вершинам v_{sl} дерева \aleph , $l = 1, \dots, \tau_k$, $s = 1, \dots, n$. Для отсека неперспективных вершин дерева \aleph используется набор правил, основанных на учете верхней оценки значения функции цели, симметрии W и несовместности систем при решении задач нелинейной оптимизации $\min F(u)$ s.t. $u \in V_{sl}$, $V_{sl} = \{u \in R^7: g_{sl} \geq 0, r \geq 0\}$, где $g_{sl} \geq 0$ — система неравенств, соответствующая вершине v_{sl} дерева \aleph . Метод 1 реализуем только для “простых” объектов, так как, согласно формуле (7), число концевых вершин дерева решений стремительно растет с увеличением числа базовых объектов, формирующих A и B .

Метод 2. Формируется N стартовых точек из области W , полученных эвристическим методом (например, [5]). Подставляя каждую стартовую точку в систему ρ -неравенств, описывающих W , выделяется N задач вида (4). Находится локальный минимум для каждой из N задач вида (4). Лучший из N локальных минимумов выбирается как приближенное решение задачи (1). Известная модификация метода 2, изложенная, например, в [4], использует каждый полученный локальный минимум задачи вида (4) в качестве стартовой точки для выделения новой подобласти W_k из (2) и дальнейшей оптимизации до тех пор, пока не будет найден локальный минимум задачи (1).

Метод 3. Строится стартовая точка $u^0 \in W$ с использованием быстрого и эффективного эвристического алгоритма, основанного на поиске решений для дискретных значений параметров размещения объектов A и B . Формируется система неравенств с гладкими функциями, выделенная из $\Lambda(u^0) \geq 0$ и описывающая некоторую область $W^0 \subset W$. Производится процесс поиска локального минимума на W^0 с использованием u^0 в качестве стартовой точки. Для получения локального минимума задачи (1) применяется модификация метода 2.

Метод 4. С помощью негладких штрафов задача (1) сводится к задаче минимизации почти-дифференцируемой негладкой функции вида

$$f(u) = r + P_1 \max\{0, -\Phi^{AB}\} + P_2 \max\{0, -\Phi^{\Omega^*A}\} + P_3 \max\{0, -\Phi^{\Omega^*B}\}, \quad (8)$$

где P_1 , P_2 и P_3 — штрафные коэффициенты. Суть метода состоит в поиске локальных минимумов функции $f(u)$ для заданного набора стартовых точек. Для решения задачи $\min f(u)$ можно использовать алгоритмы минимизации негладких непрерывных функций, в частности, эффективные варианты $r(\alpha)$ -алгоритма Шора для почти-дифференцируемых функций [8]. Наилучший из локальных минимумов функции (8), для которого штрафная

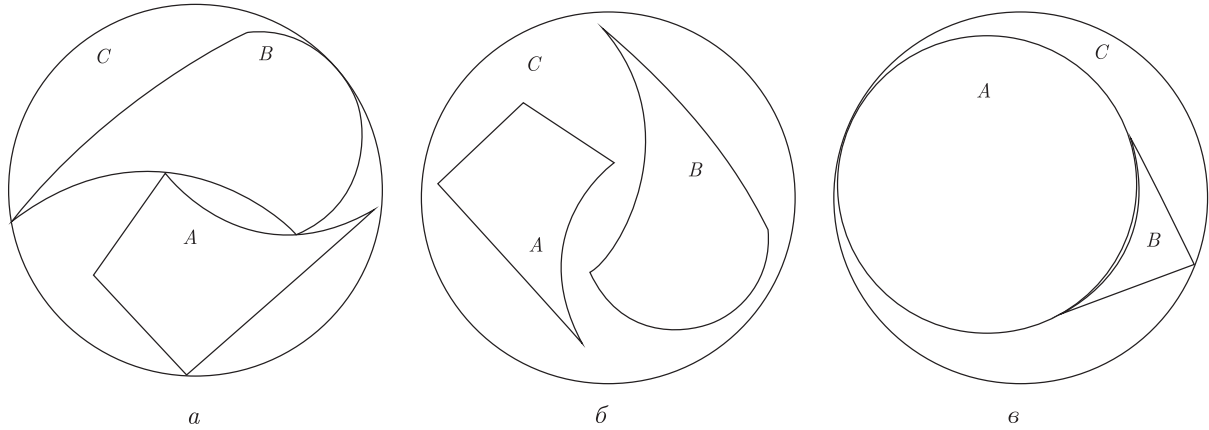


Рис. 2. Кластеризация объектов A и B : a — для примера 1 при $\rho' = 0$, $\rho = 0$; $б$ — для примера 1 при $\rho' = 0,6$, $\rho = 0,3$; $в$ — для примера 2

часть в функции $f(u)$ равна нулю, принимается за решение задачи (1). Формально, метод 4 не требует, чтобы стартовые точки удовлетворяли каким-либо условиям, однако, если $u^0 \in W$, то штрафная часть функции равна нулю уже в точке u^0 .

Для поиска локальных минимумов подзадач (4) в методах 1, 2, 3 применяется программа IPOPT [7]. Для решения задачи минимизации негладкой функции $f(u)$ вида (8) используется r -алгоритм Шора, где предусматривается два способа регулировки шага. Для первого — шаг выбирается из условия минимума функции по направлению [8], для второго — величина шага адаптивно настраивается с помощью ряда параметров [9].

Результаты численных экспериментов рассмотрим на двух тестовых примерах.

Полагаем, что граница объекта задана последовательностью элементов границы l_i , $i \in I_n$ (в порядке обхода против часовой стрелки) кортежем информации $(x_1, y_1, r_1, x_2, y_2, r_2, \dots, \dots, x_n, y_n, r_n)$. При этом x_i, y_i — координаты начала элемента l_i , x_{i+1}, y_{i+1} — координаты его конца. Элемент l_i является отрезком, если $r_i = 0$, “выпуклой” дугой, если $r_i > 0$, и “вогнутой” дугой, если $r_i < 0$ (полагаем, что $(x_{i+1}, y_{i+1}) = (x_1, y_1)$ для $i = n$).

Пример 1. Геометрическая информация об объектах A и B задана следующими кортежами геометрической информации:

$$l_A = (-1,605, -2,125, -2,693, 1,892, -0,804, 0, 2,039, 1,369, 0, -1,605, -2,125, 0);$$

$$l_B = (2,022, -1,281, 1,843, 0,708, 2,133, 12,743, 62,022, -1,281, -3,632).$$

Решение получено методом 3 с использованием программы IPOPT для локальной оптимизации на компьютере с процессором AMD Athlon DualCore 5200:

при $\rho' = 0$, $\rho = 0$ локальный минимум получен за 0,14 с в точке

$$u^* = (3,25985, 0,66871, -1,35562, -2,60781, -0,1071, 0,71267, -6,16301) \quad (\text{рис. 2, } a);$$

при $\rho' = 0,6$, $\rho = 0,3$ локальный минимум получен за 0,485 с в точке

$$u^* = (3,74242, -1,51921, 0,55596, -1,05402, 1,14489, 0,34474, -4,60201) \quad (\text{рис. 2, } б).$$

Пример 2. Метод 4 апробирован на тестовом примере при $\rho' = 0$, $\rho = 0$ с известным решением $r^* = 6,497$ задачи (1) для ρ -объектов A и B , заданных следующими кортежами геометрической информации: $l_A = (0, 0, 5, 3)$ и $l_B = (3,555235, 3,428285, 0, -0,15657, 7,540972, 0, -3,868375, 3,428285, -5)$.

Минимизируемая негладкая функция $f(u)$ зависит от вектора переменных $u = (r, x_A, y_A, x_B, y_B, \theta_B) \in R^6$ (поскольку A — круг). Почти-градиент функции $f(u)$ вычислялся по конечным разностям.

$N = 20$ стартовых точек выбирались следующими: $u_0^i = (i, \dots, i) \in R^6$, $i = 0, 1, \dots, 19$. Старт из точки u_0^{15} привел к глобальному минимуму задачи (1) в точке $u^* = (6,497, -0,502928, 1,196538, -0,509748, 0,808694, -3,539492)$. На рис. 2, в приведено оптимальное размещение объектов A и B , соответствующее точке u^* .

Методы 1, 2 и 4 можно распараллелить для многопроцессорных ЭВМ. Так, например, методы 2 и 4 легко распараллелить на N процессорах, если на каждом из процессоров решать отдельные локальные подзадачи вида (4) (нахождение локального экстремума из одной начальной точки).

Работа выполнена при поддержке Научно-технологического центра в Украине (проект № 5710).

1. Bennell J. A., Oliveira J. F. The geometry of nesting problems: A tutorial // European J. Operational Research. – 2008. – **184**. – P. 397–415.
2. Burke E. K., Hellier R., Kendall G., Whitwell G. Irregular packing using the line and arc no-fit polygon // Operations Research. – 2010. – **58**, No 4. – P. 948–970.
3. Milenkovic V. J., Sacks E. Two approximate Minkowski sum algorithms // Internat. J. Comput. Geometry Appl. – 2010. – **20**, No 4. – P. 485–509.
4. Chernov N., Stoyan Y., Romanova T. Mathematical model and efficient algorithms for object packing problem // Comput. Geometry: Theory Appl. – 2010. – **43**, No 5. – P. 535–553.
5. Chernov N., Stoyan Y., Romanova T., Pankratov A. Phi-functions for 2D Objects formed by line segments and circular arcs // Adv. Operat. Res. – 2012. – Article ID 346358. – 26 p.
6. Pankratov A. V., Stoyan Yu. G. Placement of non-convex polygons with rotations into a non-convex polygon // Proc. of the Workshop on Cutting Stock Problems-Sapientia University of Miercurea-Ciuc. – Romania, 2006. – P. 29–36.
7. Wachter A., Biegler L. T. On the implementation of a primal-dual interior point filter line search algorithm for large-scale nonlinear programming // Math. Programming. – 2006. – **106**. – P. 25–57.
8. Шор Н. З. О классе почти-дифференцируемых функций и одном методе минимизации функций этого класса // Кибернетика. – 1972. – **4**. – С. 65–70.
9. Шор Н. З., Стецюк П. И. Использование модификации r -алгоритма для нахождения глобального минимума полиномиальных функций // Кибернетика и системный анализ. – 1997. – **4**. – С. 28–49.

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

Поступило в редакцию 14.12.2012

Член-корреспондент НАН України **Ю. Г. Стоян, О. В. Панкратов,
Т. Є. Романова, П. І. Стецюк**

Методи розв'язання задач кластеризації 2D-об'єктів у крузі мінімального радіуса

Розглядається задача оптимальної кластеризації довільних неорієнтованих 2D-об'єктів, обмежених дугами кіл та відрізками прямих, з урахуванням мінімально допустимих відстаней у круговому контейнері. Будується математична модель на основі методу phi-функцій. Пропонуються методи розв'язання з використанням ефективного алгоритму побудови стартових точок та r-алгоритму Шора. Наводяться результати обчислювальних експериментів.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. G. Stoyan, A. N. Pankratov,**
T. E. Romanova, P. I. Stetsyuk

Solution methods of clustering 2D-objects into a circle of the minimal radius

The article considers the problem of the optimal clustering of arbitrary non-oriented 2D-objects, bounded by circular arcs and line segments, into a circular container with regard for minimal allowable distances. We provide a mathematical model of the problem based on the phi-function technique and offer a number of solution methods. The methods employ a fast algorithm of generating starting points and Shor's r -algorithm. Computational examples are given.

В. А. Устименко

О K -теории динамических систем, соответствующих графам, и ее применении

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

Определяются некоторые классы зависимых от времени дискретных динамических систем. Определение мотивировано проблемами криптографии, основанной на полиномиальных преобразованиях от многих переменных, в частности, поиском циклических групп полиномиальных преобразований неограниченного порядка, образованных преобразованиями степени, не более 3. Существование определенных аксиомами дискретных динамических систем доказывается методами конструктивной экстремальной теории графов. Некоторые динамические системы определяются по построению новых примеров семейств графов большого охвата суперлинейного размера. В частности, приводится конструкция такого семейства графов без реберно транзитивной группы автоморфизмов. Построены также новые примеры семейств графов с большим цикловым показателем.

О полиномиальной криптографии от многих переменных и стабильных группах преобразований. Поиск специальных дискретных динамических систем, зависящих от времени, мотивирован, в частности, задачами полиномиальной криптографии от многих переменных, в том числе проблемой нахождения последовательностей циклических групп полиномиальных преобразований неограниченного порядка от возрастающего количества переменных, образованных преобразованиями степени меньше 4. Семейства образующих таких последовательностей циклических групп будем называть стабильными. Существование заданных аксиомами динамических систем доказывается методами экстремальной теории графов. В частности, используются новые конструкции простых и ориентированных графов большого охвата и графов с большим цикленным показателем. Известно, что в случае $K = Fq$ наилучший алгоритм отыскания решения системы полиномиальных уравнений $f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = bi, i = 1, 2, \dots, n$, находящейся в “общем положении”, имеет оценку сложности $d^{O(n)}$, где d — максимальная степень полиномов. Алгебраическая задача обращения полиномиального отображения $(x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow (f_1(x_1, x_2, \dots, x_n), f_2(x_1, x_2, \dots, x_n), \dots, f_n(x_1, x_2, \dots, x_n))$ является еще более сложной. Полиномиальная криптография от многих переменных изучает криптосистемы, безопасность которых основывается на сложности приведенных выше задач. Зачастую используется следующая общая схема алгоритма с публичным ключом.

Алиса (собственник ключа) использует набор нелинейных многочленов G_1, G_2, \dots, G_s группы Кремоны $C(K^n)$, для которых вычислены обратные к ним полиномиальные отображения G'_1, G'_2, \dots, G'_s . Она вычисляет $F = T_1 G_1 G_2 \dots G_s T_2$, где T_1 и T_2 — биективные аффинные преобразования свободного модуля K^n . Публичное правило $x_1 \Rightarrow f_1(x_1, x_2, \dots, x_n), x_2 \Rightarrow f_2(x_1, x_2, \dots, x_n), \dots, x_n \Rightarrow f_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$, соответствующее отображению F , предоставляется пользователям. Если степень нелинейного преобразования ограничена константой, а параметр n принят за переменную, то пользователь (Боб) может кодировать за полиномиальное от n время.

Алиса хранит в безопасности отображения G_1, G_2, \dots, G_s и декодирует полученные шифрограммы при помощи $T_2'G_s', G_{s-1}', \dots, G_1'T_1'$. Исторический обзор исследований, начиная от криптосистемы Имаи Мацумото и ее криптоанализа, найденного Я. Патариным, можно найти в [1]. Примеры использования последовательностей стабильных полиномов вместе с небольшим числом быстро вычисляемых многочленов высокой степени, образующих символический ключ, приводится в [2, 3]. Семейство G_n стабильных кубических элементов большого порядка может использоваться для протокола обмена ключами по схеме Диффи–Хеллмана в случае циклической группы $\langle G_n \rangle$ преобразований модуля K^n .

Пользователи (Алиса и Боб) используют посланное по открытому каналу отображение G_n . Они выбирают их персональные ключи K_A (Алиса) и K_B (Боб), являющиеся достаточно большими натуральными числами. После этого пользователи обмениваются кубическими преобразованиями $G_n^{k_a}$ и $G_n^{k_b}$ соответственно. По завершению протокола Алиса и Боб могут использовать общее “публичное правило” $x_1 \Rightarrow g_1(x_1, x_2, \dots, x_n)$, $x_2 \Rightarrow g_2(x_1, x_2, \dots, x_n)$, \dots , $x_n \Rightarrow g_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$, соответствующее отображению $G_n^{k_a k_b}$, в виде списка коэффициентов у стандартном порядке или какой-либо быстровычисляемой хаш-функции от полученного вектора.

Безопасность протокола основывается на трудности проблемы дискретного логарифма для циклической группы с образующей G_n . При определенных условиях возникает задача “скрытого дискретного логарифма” — для вычисления порядка циклической группы не хватает вычислительных ресурсов ([4] и дальнейшие ссылки).

О некоторых классах динамических систем. Пусть K — произвольное коммутативное кольцо. Последовательность элементов кольца t_1, t_2, \dots, t_s называется аддитивно устойчивой, если произведение d элементов $(t_i + t_{i+1})$, не равно нулю. Последовательность элементов кольца t_1, t_2, \dots, t_s назовем циклически антинильпотентной, если элемент $d(t_1 + t_s)$ является антинильпотентным, т. е. для любого натурального x элемент d^x отличен от нуля.

Пусть M — мультипликативное подмножество в K , т. е. замкнутое относительно умножения и не содержащее нуля. Тогда последовательность элементов $t_1 = t, t_2 = -t + m_1, t_3 = t - m_1 + m_2, t_4 = -t + m_1 - m_2 + m_3, \dots, t_s = -t_{s-1} + m_{s-1}$, где m_1, m_2, \dots, m_{s-1} — элементы из M , является аддитивно устойчивой при четном числе элементов. Для циклической нильпотентности достаточно добавить условие принадлежности $t + t_s$ множеству M .

Пусть P_n и L_n — две копии свободного модуля K^n . Семейства обратимых регулярных отображений $D^n t$, где t принадлежит K , алгебраического многообразия $P_n U L_n$ назовем двудольной динамической системой большого обхвата, если

- 1) $x \in P_n \Rightarrow D^n t(x) \in L_n, x \in L_n \Rightarrow D^n t(x) \in P_n$;
- 2) $(D^n t)^{-1} = D^n t'$ для некоторого t' из K , отличного от нуля;
- 3) существует константа $c, c > 0$, такая, что для некоторой линейной функции $a(n) = cn + d$ композиция $D^n t_1 t_2 \dots t_s$ преобразований $D^n t_1, D^n t_2, \dots, D^n t_s$, где $0 < s < a(n)$ и t_1, t_2, \dots, t_s — аддитивно устойчивая последовательность, выполняется условие отличия $D^n t_1 t_2 \dots t_s(x)$ от $D^n r_1 r_2 \dots r_j(x)$, для всех x из K и всех отличных от последовательностей $r_1, r_2, \dots, r_j \in K^j, j < s + 1$;
- 4) пусть t_1, t_2, \dots, t_s — циклически антинильпотентная последовательность, тогда порядок элемента $D^n t_1 t_2 \dots t_s$ стремится к бесконечности с ростом параметра n .

Заметим, что неравенство из условия 3 можно переписать в виде $D^n t_1 t_2 \dots t_s r_j' r_{j-1}' \dots r_1'(x)$ отлично от x . Это означает, что отображения вида $D^n t_1 t_2 \dots t_s r_1 r_2 \dots r_j$, где t_1, t_2, \dots, t_s — аддитивно устойчивая последовательность и r_1, r_2, \dots, r_j не совпадает с $t_s', t_{s-1}', \dots, t_1'$, не имеют неподвижных точек на $P_n U L_n$.

Заменяя в условии 3 определения двудольной динамической системы большого обхвата квантор “для всех” x , $x \in P_n U L_n$ на условие существования x , $x \in P_n U L_n$, получим определение двудольной симметрической динамической системы большого цикленного показателя.

Если D_t такая система, то отображения $D^n t_1 t_2 \dots t_s$ и $D^n r_1 r_2 \dots r_j$, где t_1, t_2, \dots, t_s — аддитивно устойчивая последовательность, а $j < s + 1$ совпадают только при равенстве последовательностей t_1, t_2, \dots, t_s и r_1, r_2, \dots, r_j . Заменяя в приведенных выше определениях алгебраические многообразия $P_n U L_n$ (объединение двух копий свободного модуля K^n) на многообразии K^n , получим определения симметрической динамической системы большого обхвата и симметрической динамической системы с большим цикленным показателем.

Будем говорить, что введенные выше динамические системы являются кубическими, если все нетождественные преобразования вида $D^n t_1 t_2 \dots t_s$ являются полиномиальными отображениями третьей степени. Отметим, что обратные для $D^n t_1 t_2 \dots t_s$ отображения кубической системы также являются кубическими.

Группы G_D^n , порожденные операторами D_t^n , $t \neq 0$, симметрической динамической системы D большого обхвата (большого цикленного индикатора), образуют семейство подгрупп группы Кремоны $C(K^n)$. В случае двудольной динамической системы D возникают группы преобразований ${}^1 G_D^n$ и ${}^2 G_D^n$ многообразия $P_n U L_n$, порожденные $D^n t_1 t_2 \dots t_s$, действующие на P_n и L_n соответственно.

Простые графы и теоремы существования. Элементарные сведения о простых графах приведены в [8]. Напомним, что под обхватом простого графа понимают минимальную длину его цикла. Граф называется регулярным, если каждая его вершина имеет одинаковое количество соседей. Под размером $e(G)$ графа G понимают число его ребер.

Говорят, что бесконечное семейство графов G_i порядка v_i имеет суперлинейный размер если $e(G_i) = O(v_i^t)$, где $t > 1$.

Последовательность простых регулярных графов G_i возрастающего порядка v_i степени k_i и обхвата g_i называется семейством графов большого обхвата, если существует константа c такая, что $g_i > c \log k_i(v_i)$.

Существование таких семейств было установлено П. Эрдешем в конце 50-х годов XX ст. с помощью широко известного вероятностного метода. Известны две конструкции семейств связанных графов большого обхвата и суперлинейного размера (графы Кэли, являющиеся графами Рамануджана [6, 7] и заданные уравнениями графы $CD(n, q)$) [8].

Цикловым показателем вершины простого графа называют минимальную длину проходящего через нее цикла. Цикловым показателем $h(G)$ графа G называют максимальное значение цикловых показателей его вершин.

Последовательность простых k_i регулярных графов возрастающего порядка и циклового показателя h_i называется семейством графов большого циклового показателя, если существует константа c , такая, что $h_i > c \log k_i(v_i)$. Существование такого семейства максимально возможного суперлинейного размера $e(v_i) \Leftrightarrow cv^{1+h_i/2}$ установлено в [4].

Пусть D_t^n , $t \in K$, — двудольная симметрическая динамическая система большого обхвата (или циклового показателя). Рассмотрим простой двудольный граф $\Gamma_D^n(K)$ с долями P_n (множество точек) и L_n (множество прямых), такой, что инцидентность точки p и прямой l определяется условием: существует $t \in K$, такой, что $D_t^n(p) = l$.

Если кольцо K — конечно и $k = K$, то граф $\Gamma_D^n(K)$ имеет порядок $2k^n$ и степень k . Из определения двудольной симметричной динамической системы $D(K)$ большого обхва-

та (большого цикленного показателя) вытекает, что последовательность графов большого обхвата $\Gamma_D^n(K)$ является семейством графов большого обхвата (большого циклового показателя).

Пусть теперь D — симметрическая динамическая система большого обхвата (большого циклового показателя) над кольцом K . Однопараметрическому семейству D_t^n преобразований свободного модуля K^n сопоставим граф $\Gamma_D^n(K)$ с множеством вершин K^n , соответствующем симметричному бинарному отношению: $xIy \Leftrightarrow$ существует $t \in K - \{0\}$, такое, что $D^n t(x) = y$.

Очевидно, что в случае, когда кольцо K является полем, последовательность графов $\Gamma_D^n(K)$ образует семейство графов большого обхвата.

Введенные выше двудольные графы имеют регулярную раскраску ребер: ребро (x, y) , $x \in P_n$, $y \in L_n$, окрашено в цвет t тогда и только тогда, когда $D^n t(x) = y$.

Теорема 1. *Для произвольного коммутативного кольца K существует*

- 1) *двудольная кубическая динамическая система большого обхвата со скоростью роста больше или равно $1/2$;*
- 2) *кубическая динамическая система большого обхвата со скоростью роста больше или равно $1/4$;*
- 3) *двудольная кубическая динамическая система большого цикленного показателя со скоростью роста больше или равно 1 ;*
- 4) *кубическая динамическая система большого цикленного показателя со скоростью роста больше или равно $1/2$.*

Лемма 1. *Пусть $D(K)$ — двудольная симметрическая динамическая система большого обхвата (циклового показателя) над коммутативным кольцом большого обхвата (циклового показателя) над коммутативным кольцом характеристики больше или равно 2. Тогда отображения $D_t^n = D_t^n D_t^n$, $t \geq 0$ образуют динамическую систему большого обхвата (циклового показателя, соответственно).*

Если скорость роста для $D(K)$ превышает c , то скорость роста для $D'(K)$ превышает $c/2$. Будем говорить, что двудольная динамическая система большого обхвата имеет полярность n , если существует автоморфизм n графа $\Gamma_D^n(K)$, такой, что $n^2 = e$, $x \in P_n \Rightarrow n(x) \in L_n$, $x \in L_n \Rightarrow n(x) \in P_n$, переводящий ребро x, y цвета t ребро цвета t' .

Лемма 2. *Пусть $D(K)$ — двудольная симметрическая система большого обхвата с полярностью n , имеющая скорость c . Тогда отображения $D^m = D^n t n$ образуют симметрическую динамическую систему большого обхвата со скоростью, превышающей $c/2$.*

Пусть $D(K)$ — двудольная симметрическая динамическая система большого обхвата (циклового показателя) на последовательности многообразий $P_n U L_n$. Рассмотрим последовательность $P'_n U L'_n$, где P'_n и L'_n изоморфны свободному модулю K^{n+1} . Произвольный элемент $P'_n(L'_n)$ отождествим с парой $((p), D^n t(p))$, $p \in P_n$, $t \in K([l], D^n t(l))$, $l \in L_n$, $t \in K$, соответственно).

Рассмотрим двудольный граф с долями P'_n и L'_n , соответствующий отображению $D'^{n+1}t$, заданному соотношениями $D'^{n+1}t'((p), D^n t(p)) = [D^n t(p), D^n t' - t(D^n t(p))]$; $D'^{n+1}t'([l], D^n t(l)) = [D^n t(l), D^n t' - t(D^n t(l))]$.

Лемма 3. *Отображения $D'^{n+1}t$ на многообразиях $K^{n+1} U K^{n+1}$ образуют двудольную динамическую систему $D'(K)$.*

Пусть n является полярностью двудольной симметрической динамической системы большого обхвата (циклового показателя). Тогда естественное действие n на $K^{n+1} U K^{n+1}$, опре-

деленное соотношениями $n((p), D^n t(p)) = (n(p), n(D^n t(p)))$, $n([l], D^n t[p]) = (n[l], n(D^n t[l]))$, является полярностью системы $D'(K)$.

Лемма 4. Пусть n является полярностью двудольной динамической системы $D(K)$ большого обхвата, определенной на последовательности многообразий $M_n(K)UM_n(K)$. Тогда отображения $D'_t = D_t^n$ определяют динамическую систему на последовательности многообразий $Mn(K)$.

Лемма 5. Пусть $D(K)$ — двудольная симметрическая динамическая система $C(D_t^n)^{-1} = D_{-t}^n$ со скоростью роста c , определенная над полем K , характеристики, отличной от 2.

Тогда семейство операторов $D_t^n D_t^n$, $t \geq 0$ определяет симметрическую динамическую систему со скоростью роста не меньше, чем $c/2$.

Лемма 6. Пусть $D(K)$ — двудольная симметрическая динамическая система с $(D_t^n)^{-1} = D_{-t}^n$ со скоростью роста c , определенная над полем K . Тогда семейство операторов $D'_t = D_o^n D^n t D_o^n$ также образует двудольную динамическую систему с той же скоростью роста, что и $D(K)$.

Конструктивные примеры. Пусть K — конечно коммутативное кольцо. Рассмотрим двудольный граф $A(n, K)$, определенный на множестве точек $P = K^n$ и прямых $L = K^n$ через отношение инцидентности $I: x I y$ для $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ из P и $y = [y_1, y_2, \dots, y_n]$ из L тогда и только тогда, когда выполняются соотношения $x_1 - y_1 = y_1 x_1$, $x_2 - y_2 = x_1 y_2$, $x_3 - y_3 = y_1 x_2$, $x_4 - y_4 = x_1 y_3$, ..., $x_n - y_n = x_1 y_{n-1}$ — при четном n и $x_n - y_n = y_1 x_{n-1}$ — при нечетном значении n . Круглые и квадратные скобки позволяют различать точки и прямые. Определим цвет точки (x_1, x_2, \dots, x_n) и прямой $[y_1, y_2, \dots, y_n]$ как значения первых координат x_1 и y_1 этих векторов. Определенное выше семейство графов было введено в [9]. Его применения в криптографии и теории кодирования рассматривались в [10, 11].

Теорема 2. Пусть $DA^n t(x)$ — оператор вычисления соседа вершины x в графе $A(n, K)$, тогда семейство отображений DA_t^n образует двудольную симметрическую динамическую систему с большим цикленным показателем, удовлетворяющую условию 3 теоремы 1.

Рассмотрим бесконечный двудольный граф $D(K)$, определенный на множестве P точек $x = (x_1, x_2, x_3, x'_3, \dots, x_n, x'_n, \dots)$ и множестве L прямых $y = [y_1, y_2, y_3, y'_3, \dots, y_n, y'_n, \dots]$ через отношение инцидентности $I: x I y$ для x из P и y из L тогда и только тогда, когда выполняются соотношения $x_2 - y_2 = y_1 x_1$, $x_3 - y_3 = x_1 y_2$, $x_4 - y_4 = y_1 x_3$, $x_5 - y_5 = x_1 y_4$, ..., $x_n - y_n = x_1 y_{n-1}$ — при нечетном n и $x_n - y_n = y_1 x_{n-1}$ — при четном значении n , вместе с соотношениями $x'_3 - y'_3 = y_1 x_2$, $x'_4 - y'_4 = x_1 y'_3$, $x_5 - y_5 = y_1 x'_4$, ..., $x'_n - y'_n = y_1 x'_{n-1}$ — при нечетном n и $x'_n - y'_n = x_1 y_{n-1}$ — при четном значении n .

Рассмотрим также двудольный граф $D(n, K)$, определенный на множестве точек $P_n = K^n$ и прямых $L_n = K^n$ следующим образом: векторы x_n и y_n из P_n и L_n , соответственно, отождествляются с проекциями $x \in P$ и $y \in L$ на первые n координат, x_n и y_n связаны ребром тогда и только тогда, когда выполняются первые $n - 1$ соотношений, определяющих инцидентность векторов x и y . Для случая $K = F_q$ семейство графов $D(n, K) = D(n, q)$ было определено в [12]. Индуцированные подграфы $CD(n, q)$ графов $D(n, q)$ были введены в [8], где изучались экстремальные свойства подграфов. В общем случае графы $D(n, K)$ и $CD(n, K)$ впервые введены в [13]. Наиболее общие результаты о связности $CD(n, K)$ получены в [14], динамические системы, соответствующие этим семействам графов, впервые рассматривались в [9]. Если K является коммутативным кольцом характеристики, отличной от 2, то граф $CD(n, K)$ просто совпадает со связной компонентой $D(n, q)$. Множества P_n

и L_n точек и прямых графа $D(n, q)$ отождествляются с K^t , где $t = [3/4n] + 1$ для $n = 0, 2, 3 \pmod 4$ и $t = [3/4n] + 2$ для $n = 1 \pmod 4$.

Теорема 3. Пусть $D^n t(x)$ — оператор вычисления соседа вершины x в графе $D(n, K)$, $CD^n t(x)$ — его ограничение на множество вершин графа $CD(n, K)$. Тогда семейства отображений D_t^n и CD_t^n образуют двудольные симметрические динамические системы $D(K)$ и $CD(K)$ большого обхвата, удовлетворяющие условиям 1 и 2 теоремы 1, соответственно.

Из этого утверждения следуют полученные ранее результаты, опубликованные в [9, 15]. Двудольные симметрические динамические последовательности $D^{2n}(K)$ и $CD^{2n}(K)$ систем $D(K)$ и $CD(K)$, соответственно, большого обхвата теоремы 3 имеют полярность n и скорость роста больше или равно $1/2$ и больше или равно $2/3$. Применение конструкции леммы 3 к этим последовательностям определяет кубическую симметрическую динамическую последовательность $D1^{2n}(K)$ большого обхвата со скоростью роста больше или равно $1/4$ и симметрическую последовательность $CD1^{2n}(K)$ со скоростью роста больше или равно $1/3$.

Семейства графов $\Gamma_1^{2n}(K)$ и $CT_1^{2n}(K)$, соответствующие этим последовательностям, при $K = Fq$ являются семействами $q - 1$ регулярных графов большого обхвата (см. [9]).

Пусть $D(K)$ и $CD(K)$ — двудольная симметрическая динамическая система большого обхвата теоремы 3, определенная над коммутативным кольцом K . Отображения D_{2t}^{n+1} на многообразиях $K^{n+1}UK^{n+1}$, полученные применением построения леммы 4, образуют двудольную кубическую динамическую систему $D_2(K)$ большого обхвата со скоростью больше или равно $1/2$. А отображения $CD_2^{n+1}t$ образуют двудольную динамическую систему $CD_2(K)$. Полярность n двудольной симметрической динамической последовательности $D^{2n}(K)(CD^{2n}(K))$ индуцирует полярность двудольной динамической последовательности $D_2^{2n+1}(K)(CD_2^{2n+1}(K))$, соответственно большого обхвата. Конструкция леммы 5 определяет динамические последовательности $D_3^{2n+1}(K)$ и $CD_3^{2n+1}(K)$ большого обхвата.

Приведенные выше примеры динамических систем определены над произвольным коммутативным кольцом. Пусть $CD(F)$ и $DA(F)$ — введенные выше двудольные симметрические динамические системы большого обхвата и цикленного показателя над полем F характеристики больше или равно 2.

Тогда отображения $CD^m t = CD^n t CD^n t$, t — отлично от 0 и $DA^m t = DA^n t DA^n t$, t — отлично от 0, согласно лемме 1, образуют симметрические динамические системы $CD_4(F)$ и $DA_4(F)$ большого обхвата и циклового показателя соответственно. Обозначим через $\Gamma_4(F)$ и $\Gamma A_4(F)$ семейства простых графов динамических систем $CD_4(F)$ и $DA_4(F)$. Конструкции леммы 2 и леммы 6, примененные к двудольным симметрическим динамическим системам $CD(F)$ и $DA(F)$, определяют новые двудольные симметрические динамические системы $\Gamma_5(F)$ и $\Gamma A_5(F)$ и $\Gamma_6(F)$ и $\Gamma A_6(F)$ соответственно.

Теорема 6. Семейства графов $\Gamma_4(Fq)$, $\text{char } Fq \geq 3$, $\Gamma_5(Fq)$, $\Gamma_6(Fq)$, зависящие от неограниченного параметра q , являются семействами графов большого обхвата, суперлинейного размера без реберно-транзитивной группы автоморфизмов.

Семейства графов $\Gamma A_4(Fq)$, $\text{char } Fq \geq 3$, $\Gamma A_5(Fq)$, $\Gamma A_6(Fq)$ образуют новые суперлинейные семейства простых графов с большим цикловым показателем.

1. Ding J., Gower J. E., Schmidt D. S. Multivariate public key cryptosystems. — Berlin: Springer, 2006. — 260 p.
2. Ustimenko V. Graphs with special arcs and cryptography // Acta Appl. Math. — 2002. — No 2. — P. 117–153.

3. *Ustimenko V.* Maximality of affine group and hidden graph cryptosystems // J. Algebra Discrete Math. – 2005. – **1**. – P. 133–150.
4. *Устименко В. А.* Об экстремальной теории графов и символьных вычислениях // Доп. НАН України. – 2013. – № 2. – С. 42–49.
5. *Bollobas B.* Extremal graph theory. – London: Academic Press, 1978. – 320 p.
6. *Margulis G. A.* Explicit construction of graphs without short cycles and low density codes // Combinatorica. – 1982. – **2**. – P. 71–78.
7. *Lubotsky A., Philips R., Sarnak P.* Ramanujan graphs // J. Comb. Theory. – 1989. – **115**, No 2. – P. 62–89.
8. *Lazebnik F., Ustimenko V. A., Woldar A. J.* New series of dense graphs of high girth // Bull (New Series) of AMS. – 1995. – **32**, No 1. – P. 73–79.
9. *Ustimenko V.* Linguistic Dynamical systems, graphs of large girth and cryptography // J. Math. Sci. – 2007. – **140**, No 3. – P. 412–434.
10. *Romanczuk U., Ustimenko V.* On the key exchange with new cubical maps based on graphs // Annales UMCS Informatica. – 2011. – **4**, No 11. – P. 11–19.
11. *Polak M., Ustimenko V.* On LDPC codes corresponding to infinite family of graphs $A(n, K)$. – Proceedings of Federated Conference on Computer Science and Informations Systems. – September 9–12, 2012. – Wroclaw, Poland. – P. 567–570.
12. *Lazebnik F., Ustimenko V.* Some algebraic constructions of dense graphs of large girth and of large size, DIMACS series // Discrete Mathematics and Theoret. Computer Science. – 1993. – **10**. – P. 75–93.
13. *Ustimenko V.* Coordinatisation of trees and their quotients // Voronoy's Impact on Modern Science. – 1998. – **2**. – P. 125–152.
14. *Ustimenko V.* Algebraic groups and small world graphs of high girth // Albanian J. Math. – 2009. – **3**, No 1. – P. 25–33.
15. *Wroblewska A.* On some applications of graph based public key // Ibid. – 2008. – **2**, No 3. – P. 229–234.

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

Поступило в редакцию 24.12.2012

В. О. Устименко

Про K -теорію динамічних систем, що відповідають графам, та її застосування

Визначаються деякі класи залежних від часу дискретних динамічних систем. Означення мотивовані проблемами криптографії, що базується на поліноміальних перетвореннях від багатьох змінних, зокрема пошуком циклічних груп поліноміальних перетворень необмеженого порядку, утворених перетвореннями степені не більше, ніж 3. Існування визначених аксіомами дискретних динамічних систем доводиться методами конструктивної екстремальної теорії графів. Деякі динамічні системи визначаються за побудовою нових прикладів сімей графів великого обхвату суперлінійного розміру. Зокрема наводиться конструкція такої сім'ї графів без реберно транзитивної групи автоморфізмів. Побудовано також нові приклади сімей графів з великим цикловим показником.

V. A. Ustimenko

On the K -theory of graph-based dynamical systems and its application

Special classes of time-dependent discrete dynamical systems are defined. The definitions are motivated by problems of multivariate cryptography, in particular, by the search for sequences of cyclic groups of polynomial transformations in the increasing number of variables of unbounded order formed by elements of a degree of at most 3. The existence of the dynamical systems defined by axioms is proven by methods of the constructive extremal graph theory. Some dynamical systems are defined by new explicit constructions of the families of simple graphs of large girth with superlinear size. We introduce the construction of such family without edge transitive automorphism group. Some new families of graphs with large cycle indicator are introduced.

Член-корреспондент НАН Украины **А. И. Шевченко, А. С. Миненко, И. А. Сышко**

Моделирование одного класса сложных систем с нечетким управлением

Исследуется одна задача Стефана с учетом конвекции в жидкой фазе. Построено приближенное решение этой задачи с использованием малого параметра. Управление процессом осуществляется с применением нечеткой логики.

Постановка задачи. Рассмотрим следующий вариант кристаллизации металла. Пусть полубесконечный круговой цилиндр $\Omega = \{(x_1, x_2, x_3) : x_1^2 + x_2^2 < R^2, x_3 < 0\}$ заполнен веществом, которое находится в двух фазовых состояниях — твердом и жидком. В рассматриваемой модели теплофизические параметры (свои в каждой фазе) считаются постоянными величинами. Пусть далее Γ_t — достаточно гладкая поверхность, граничные точки которой S лежат на Γ -боковой поверхности цилиндра Ω , т. е. $S \in \Gamma$, и пусть Γ_t отделяет твердую фазу от жидкой. Обозначим через Ω_t^+ область, заполненную жидким веществом, через Ω_t^- — область, занятую твердым веществом, боковые границы этих областей — соответственно через Γ^- и Γ^+ , верхний участок границы цилиндра Ω — через H . Рассмотрим случай, когда каждая фаза Ω_t^\pm представляет собой односвязную область и для каждого момента времени $t > 0$ не является пустым множеством. Двухфазная задача Стефана, при наличии конвективных движений в жидкой фазе, состоит в определении скорости жидкости $\vec{V}(x, t)$, распределения температур $u^+(x, t)$ и $u^-(x, t)$ соответственно в жидкой и твердой фазах, свободной поверхности Γ_t и давления $p(x, t)$ по следующим условиям:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u^+(x, t)}{\partial t} + (\vec{V}\nabla)u^+(x, t) - a_+^2 \nabla^2 u^+(x, t) &= 0, & (x, t) \in D_T^+, \\ \frac{\partial u^-(x, t)}{\partial t} - a_-^2 \nabla^2 u^-(x, t) &= 0, & (x, t) \in D_T^+, \\ \frac{\partial \vec{V}(x, t)}{\partial t} + (\vec{V}\nabla)\vec{V}(x, t) + \nabla p(x, t) &= \frac{1}{\text{Re}} \nabla^2 \vec{V}(x, t) + \vec{f}(u^+), \\ \nabla \vec{V}(x, t) &= 0, & (x, t) \in D_T^+, & u^\pm(x, 0) = A^\pm(x), \\ \frac{\partial u^\pm}{\partial n} + \omega_0^\pm u^\pm &= 0, & (x, t) \in \Gamma^- \cup \Gamma^+, & \vec{V}(x, 0) = \vec{C}(x), & \vec{V}(x, t) = 0, \\ x \in \Gamma^+ \cup H, & \frac{\partial u^+}{\partial x_3}(x, t) = q(x), & (x, t) \in H; & u^\pm(x, t) = 1, \\ \sum_{i=1}^3 \left[k_- \frac{\partial u^-}{\partial x_i} - k_+ \frac{\partial u^+}{\partial x_i} \right] \cos(n \wedge x_i) + k \cos(n \wedge t) &= 0, & (x, t) \in \Gamma_t, \end{aligned} \quad (1)$$

где $D_T^\pm(x, t) : x \in \Omega_t^\pm, t \in (0, T), x = (x_1, x_2, x_3), \omega_0^\pm, \text{Re}, k, k_-, k_+$ — заданные положительные константы; $q(x)$ — известная положительная, достаточно гладкая функция; $\nabla = (\partial/\partial x_1, \partial/\partial x_2, \partial/\partial x_3)$. Здесь также $a_+^2 = \lambda_+/\text{Re}_- \rho_+, a_-^2 = \lambda_-/\text{Re}_- \rho_-$, а $\lambda_\pm, c_\pm, \rho_\pm$ —

известные теплофизические параметры. Предполагается, что $\vec{C}(x) \in H^{2+\alpha}(\overline{\Omega_0^+})$, $A^\pm(x) \in H^{2+\alpha}(\overline{\Omega_0^+})$, $\vec{f}(u^+) \in C^2(R^1)$, $q(x) \in H^{2+\alpha}(H)$, где Ω_0^\pm — области со свободной границей Γ_0 , которые возникают при рассмотрении стационарной задачи без конвекции с теми же условиями из (1) при $\text{Re} = 0$.

Задача (1) моделирует процесс кристаллизации металла при электрошлаковом переплаве с учетом конвективного переноса тепла, реально присутствующем в жидкой фазе. Наконец, разрешимость класса задач типа (1) в пространстве $H^{2+\alpha, (2+\alpha)/2}$ изложена в [1].

Приближенные решения задачи (1). Введем криволинейные координаты $\omega = (\omega_1, \omega_2)$ для точек поверхности Γ_0 и будем искать поверхность Γ_t в следующем виде: $\Gamma_t = \{x(\omega) + \vec{n}\rho(\omega, t)\}$, где $\rho(\omega, t)$ — функция класса $H^{2+\alpha, (2+\alpha)/2}(\Gamma_0 \times [0, T])$, $\rho(\omega, 0) = 0$; $\vec{n}(\omega)$ — нормаль к Γ_0 , направленная внутрь Ω_0^+ , $x(\omega) \in \Gamma_0$ [2, 3].

Предположим, что решения задачи (1) можно разложить в ряд по степеням Re : $u^\pm(x, t, \text{Re}) = \sum_{k=1}^{\infty} (\text{Re})^k u_k^\pm(x, t)$, $p(x, t; \text{Re}) = p_0(x) + \sum_{k=1}^{\infty} (\text{Re})^k p_k(x, t)$, $V_i(x, t, \text{Re}) = V_{i0}(x) + \sum_{k=1}^{\infty} (\text{Re})^k V_{ik}(x, t)$, $\rho(\omega, t; \text{Re}) = \sum_{k=1}^{\infty} (\text{Re})^k \rho_k(\omega, t)$. Справедливы утверждения.

Лемма. Пусть выполнены условия: $\nabla^2 A^\pm(x) = 0$, $x \in \Omega_0^\pm$, $\partial A^+/\partial n + \omega_0^\pm A^\pm = 0$, $x \in \Gamma^- \cup \Gamma^+$, $\partial A^+/\partial x_3 = q(x)$, $x \in H$; $\vec{C}(x) = 0$, $x \in \Omega_0^+$; $A^\pm(x)|_{\Gamma_0} = 0$ и $k_- |\nabla A^-(x)| = k_+ |\nabla A^+(x)|$ на Γ_0 . Тогда в качестве нулевого приближения $u_0^\pm(x)$ можно взять функции $A^\pm(x)$, а свободная поверхность Γ_0 принадлежит классу C^∞ в каждой точке, лежащей внутри цилиндра Ω .

Теорема. Пусть выполнены условия леммы и пусть справедливы соотношения: $\nabla p_0(x) = 0$, $\nabla p_1(x, 0) = 0$, $x \in \Gamma_0$ и $c(k_+ + k_-)T/k < 1$, где c — некоторая постоянная [4, с. 364], тогда существуют первые приближения $u_1^\pm(x, t)$, $\vec{V}_1(x, t)$, $p_1(\omega, t)$ и $u_2^\pm(x, t)$, $\vec{V}_2(x, t)$, $p_2(\omega, t)$ задачи (1), причем функции $u_1^\pm(x, t)$ и $u_2^\pm(x, t)$ принадлежат классу $H^{2+\alpha, (2+\alpha)/2}(\tilde{D}_T^\pm)$, а $p_1(\omega, t)$ и $p_2(\omega, t) \in H^{2+\alpha, (2+\alpha)/2}(\tilde{\Gamma}_T)$. И, кроме того, при малых числах Re и достаточно малых значениях t справедлива формула Γ_t :

$$x = x(\omega) - \text{Re} \vec{n} \frac{u_1^\pm(x(\omega), t)}{|\nabla A^\pm(x(\omega))|} - (\text{Re})^2 \vec{n} \frac{u_2^\pm(x(\omega), t) - f_1^\pm(x(\omega), t)}{|\nabla A^\pm(x(\omega))|} + o((\text{Re})^2),$$

$$x(\omega) \in \Gamma_0.$$

Нечеткое управление процессом кристаллизации. Пусть u^* — температура, которую должна достичь поверхность $\partial\Omega = \Gamma \cup H$. Данная задача возникает в металлургии при отделении выплавленного слитка от стенок кристаллизатора [5]. Эта температура достигается за счет воздействия тепловых потоков мощности w_1 , w_2 , w_3 , причем поток w_3 равномерно распределен в центре H , а два других потока w_1 , w_2 сконцентрированы по краям $\Gamma \cup H$. Далее предлагается метод нечеткого управления в данном классе задач.

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

Для краткости изложения в качестве терм-множества лингвистических переменных x_1, x_2, x_3 , где $x_1 = \{\text{“температура”}\}$, $x_2 = \{\text{“способ нагрева”}\}$, $x_3 = \{\text{“слиток металла”}\}$ будем использовать множества: $T = \{\text{“минимальная”, “средняя”, “максимальная”}\}$, $W =$

= {"минимальный", "средний", "максимальный"}, $L = {"минимальный", "средний", "максимальный"}$.

Таким образом, имеем $x = \{x_1, x_2, x_3\} \rightarrow y \in [\alpha, \beta]$, где α и β — некоторые числа (они выбираются таким образом, чтобы произошло отделение слитка от стенок кристаллизатора [5]), а для выходной лингвистической переменной y (температура поверхности слитка) будет использоваться терм множество $Q = {"минимальная", "средняя", "максимальная"}$. Для численной реализации задачи использовались следующие значения параметров [5]: $400 \text{ мм} \leq L \leq 6000 \text{ мм}$, $2500 \text{ МВт/м}^2 \leq W \leq 5000 \text{ МВт/м}^2$. Численный расчет, позволяющий построить графически нечеткое управление, был осуществлен с помощью стандартного алгоритма Мамдани.

Замечания. Приближенное решения класса задач типа (1) изложено в [6] и [7].

1. Шевченко А. И., Миненко А. С. Методы исследования нелинейных моделей. — Киев: Наук. думка, 2012. — 132 с.
2. Миненко А. С. Вариационные задачи со свободной границей. — Киев: Наук. думка, 2005. — 341 с.
3. Шевченко А. И., Миненко А. С. Задача Стефана при наличии конвекции // Доп. НАН України. — 2012. — № 1. — С. 25–29.
4. Ладыженская О. А., Салонников В. А., Уральцева Н. Н. Линейные и квазилинейные уравнения параболического типа. — Москва: Наука, 1967. — 756 с.
5. Патон Б. Е. Избранные труды. — Киев: Изд. Ин-та электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, 2008. — 893 с.
6. Шевченко А. И., Миненко А. С. Приближенный анализ стационарной конвективной задачи Стефана // Доп. НАН України. — 2010. — № 5. — С. 36–40.
7. Шевченко А. И., Миненко А. С., Золотухина О. А. Численный анализ одной нелинейной математической модели // Там само. — 2012. — № 9. — С. 44–47.

Институт информатики и искусственного интеллекта ДонНТУ, Донецк

Поступило в редакцию 11.02.2013

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

Моделювання одного класу складних систем з нечітким керуванням

Досліджується одна задача Стефана з урахуванням конвекції в рідкій фазі. Побудовано наближений розв'язок цієї задачі з використанням малого параметра. Керування процесом здійснюється за допомогою нечіткої логіки.

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

Modeling of one class of complex systems with fuzzy control

The Stefan problem with convection in the liquid phase is investigated. The approximate solution is constructed, using the method of small parameter. The control over this process with the use of fuzzy logic is realized.



УДК 532.529.6

А. Г. Гирин

Теория дробления капли по механизму градиентной неустойчивости

(Представлено академиком НАН Украины В. Т. Гринченко)

Получено полное аналитическое решение задачи о дроблении капли в скоростном потоке газа. На основе механизма градиентной неустойчивости течения в погранслое на поверхности капли выведены общие дифференциальные уравнения кинетики дробления. Их интегрирование в приближении сферичности капли позволило найти закон изменения ее массы, условия и время ее полного разрушения. С применением эмпирического закона движения капли найдена нестационарная функция распределения количества диспергированных капелек по размерам. Рассчитаны промежуточные и окончательные распределения и описаны общие особенности диспергирования. Для случая, когда эмпирический закон движения капли неизвестен, получено совместное решение системы дифференциальных уравнений кинетики дробления и движения капли и найдена функция распределения капелек по размерам.

1. Исследования разрушения капель и струй жидкости в потоке газа актуальны в связи с разработкой форсунок энергетических установок, определением условий взрывобезопасности проведения технологических процессов в промышленности и др. [1–4]. Кинетические параметры дробления — размеры, количество и периодичность отрыва дочерних капелек — контролируют последующие движение и испарение сорванной массы, уносимой потоком в след родительской капли и образующей там горючую смесь. Необходимыми элементами описания подготовительных для формирования и воспламенения горючей смеси процессов являются закон убыли массы капли (закон абляции) $m(t)$, размеры срывающихся капелек r и распределения их количества n по размерам.

Экспериментальное изучение дробления осложнено быстрым протеканием, большим количеством и малыми размерами капелек, наличием паров, скрывающих процесс от наблюдателя. Поэтому достоверные сведения о законе абляции капли и о распределении капелек по размерам отсутствуют, а поиск закономерностей дробления следует связать с развитием адекватных математических моделей [5].

© А. Г. Гирин, 2013

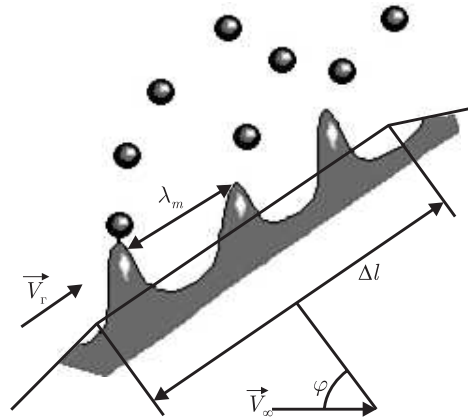


Рис. 1. Диспергирование на произвольной площадке Δl поверхности капли

Исследование устойчивости поверхности капли с учетом непрерывного изменения скорости в сопряженных (газ–жидкость) погранслоях [6, 7] выявило для слабвязких жидкостей новый тип неустойчивости — *градиентную неустойчивость*, которая отлична от классических случаев Кельвина–Гельмгольца и Релея–Тейлора, так как вызвана силами инерции в градиентном ($10^5 - 10^7 \text{ с}^{-1}$) скоростном течении возмущенного погранслоя жидкости. Теория градиентной неустойчивости объясняет разрушение капли по типу “сдир” как квазинепрерывное высокочастотное диспергирование с неустойчивой части ее поверхности [7]. Численная реализация модели градиентной неустойчивости показала ее адекватность явлению при достаточно больших значениях критерия Вебера $We_\infty = \rho_\infty V_\infty^2 2R_0 / \sigma$ и критерия существования градиентной неустойчивости $GN = We_\infty Re_\infty^{-0,5}$, и позволила в замкнутом виде решить основную задачу теории детонации аэрозолей, произведя расчет течения двухфазной пятикомпонентной дробящейся реагирующей смеси в стационарной зоне детонационной волны [8].

Последовательный анализ закономерностей градиентной неустойчивости позволяет развить аналитический подход и получить в настоящей работе дифференциальные уравнения абляции и количества дочерних капелек. Их интегрирование дает возможность найти закон движения дробящейся капли $w(t)$, закон изменения ее массы $m(t)$, условия и время полного разрушения, а также нестационарную функцию распределения сорванных капелек по размерам $f_n(r, t)$.

2. Уравнение производства дочерних капелек. Закономерности диспергирования определены изменением вдоль поверхности капли параметров доминантного возмущения — волнового числа Δ_m и инкремента нарастания амплитуды $\text{Im}(z_m)$, зависящих от “поверхностного” числа Вебера $We_\Pi = \rho_{\text{ж}} V_\Pi^2 \delta_{\text{ж}} / \sigma$ [7]. В скоростных потоках при $GN \gg GN_{\text{кр}} \simeq 0,3$ критическая точка $\varphi_{\text{кр}}(t)$, которая делит поверхность капли на устойчивую и неустойчивую части, расположена вблизи передней точки торможения: $\varphi_{\text{кр}} \ll \pi$ (φ — полярный угол произвольной площадки Δl поверхности капли, рис. 1), поэтому значения Δ_m , $\text{Im}(z_m)$ на большей части поверхности постоянны [7]. Принимая распределение толщины погранслоя в газе вдоль поверхности в форме Рэнджера $\delta_r(\varphi, t) = 2,2R(t) \text{Re}(t)^{-0,5} \Psi(\varphi)$, $\Psi = ((6\varphi - 4 \sin 2\varphi + 0,5 \sin 4\varphi) / \sin^5 \varphi)^{0,5}$ [9] и полагая обтекание капли потенциальным, для скорости на границе раздела V_Π и толщины погранслоя в жидкости $\delta_{\text{ж}}$, имеем: $V_\Pi(\varphi, t) = 1,5(\alpha\mu)^{1/3} (1 + (\alpha\mu)^{1/3})^{-1} (V_\infty - w(t)) \sin \varphi$, $\delta_{\text{ж}}(\varphi, t) = 2,2\alpha^{1/3} \mu^{-2/3} R(t) \text{Re}^{-0,5}(t) \Psi(\varphi)$. То-

где условие существования градиентной неустойчивости $We_{\Pi}(\varphi) > We_{\Pi,кр} = 0,004$ [7] на поверхности капли запишется так:

$$\frac{2,475\alpha}{(1 + (\alpha\mu)^{1/3})^2} \sqrt{\tilde{R}(\tau)(1 - W(\tau))^3} \sin^2 \varphi \Psi(\varphi) GN \geq K, \quad (1)$$

где w, V_{∞} — скорости капли и газового потока; $\rho_{г,ж}, \mu_{г,ж}$ — плотности и вязкости сред; $\alpha = \rho_{г}/\rho_{ж}, \mu = \mu_{г}/\mu_{ж}, W = w/V_{\infty}, \tilde{R} = R/R_0, R_0$ — начальный радиус капли; $\tau = t/t_x, t_x = 2R_0/\alpha^{0,5}V_{\infty}$ — характерное время процесса. Равенство в (1) при $K = We_{\Pi,кр}$ определяет значение $\varphi_{кр}$; при $GN > GN_{кр}$ имеем $\varphi_{кр} < \pi/2$ и часть поверхности, прилегающая к ободку капли, неустойчива к периодическим возмущениям, что определяет возможность диспергирования механизмом градиентной неустойчивости. В интенсивных потоках за ударными и детонационными волнами $GN \gg GN_{кр}$, поэтому $\varphi_{кр} \ll \pi/2$ и большая часть поверхности капли подвержена действию механизма неустойчивости.

Положим значения радиусов капелек, срываемых с произвольной площадки $\Delta l = R(t) \times \Delta \varphi$ (рис. 1), пропорциональными длине волны доминантного возмущения: $r = k_r \lambda_m$, а периодов их отрыва — инкременту нарастания амплитуды: $t_{и} = k_t Im^{-1}(z_m) \delta_{ж}/V_{\Pi}$. В силу осесимметричности обтекания количество неустойчивых волн на площадке определяет количество торов радиуса $R(t) \sin \varphi$, срываемых с соответствующего сферического пояса: $n_{т} = \Delta l/\lambda_m$. Полагая, что тор разрушается в потоке на капельки радиуса r и относя объем всех торов $\Delta v = n_{т} v_{т} = \pi k_r^2 \lambda_m 2\pi R \sin \varphi \Delta l$, срываемых за время $t_{и}$, к объему капельки, получаем уравнение скорости производства капелек \dot{n}' на площадке $\Delta \varphi$:

$$\Delta n(\varphi, \tau) = \dot{n}'(\varphi, \tau) \Delta \varphi \Delta \tau = B_2 \sqrt{\tilde{R}(\tau)(1 - W(\tau))^5} \frac{\sin^2 \varphi}{\Psi^3(\varphi)} \Delta \varphi \Delta \tau; \quad (2)$$

$$\tilde{r}(\varphi, \tau) = B_1 T(\tau) \Psi(\varphi), \quad T(\tau) = \left(\frac{\tilde{R}(\tau)}{1 - W(\tau)} \right)^{0,5}, \quad (3)$$

где точка означает дифференцирование по τ , штрих — по φ ,

$$B_1 = \frac{4,4\pi k_r}{\Delta_m(We_{\Pi})} \frac{\alpha^{1/3}}{\mu^{2/3}(2 Re_{\infty})^{1/2}}, \quad B_2 = \frac{0,21 \Delta_m^2(We_{\Pi}) \operatorname{Im}(z(We_{\Pi})) \mu^{7/3} (2 Re_{\infty}^3)^{1/2}}{\pi k_r k_t (1 + (\alpha\mu)^{1/3}) \alpha^{7/6}}.$$

3. Уравнение абляции капли. Отнеся теперь сорванную массу к периоду ее отрыва $t_{и}$, получим для скорости уноса массы с рассматриваемой площадки:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t}(\varphi, t) = \frac{\rho_{ж} \Delta v(\varphi, t)}{t_{и}(\varphi, t)} = \frac{4\pi^3 k_r^2}{k_t} F(\varphi, t) \rho_{ж} R(t) V_{\Pi}(\varphi, t) \sin \varphi \Delta l. \quad (4)$$

На большей части поверхности величина $F \equiv \operatorname{Im}(z_m)/\Delta_m$ слабо зависит от We_{Π} [7]. В окрестности критической точки значения F резко падают, так что скоростью массеуноса можно пренебречь при $We_{\Pi,кр} < We_{\Pi} < We_{\Pi}(\varphi_{л}) \approx 0,006$. Кроме того, в диапазоне $\varphi_{кр} < \varphi < \varphi_{л}$ длина волны доминантного возмущения больше размера капли, а время его срабатывания — больше времени ее полного разрушения t_b . Возмущения не успевают реализоваться до момента t_b , и диспергирование обусловлено таким значением $\varphi_{л}(t)$, для которого $t_{и}(\varphi_{л}) < t_b, k_r \lambda_m(\varphi_{л}) < R(t)$. Выбрав в качестве среднего значения $F = 0,18$

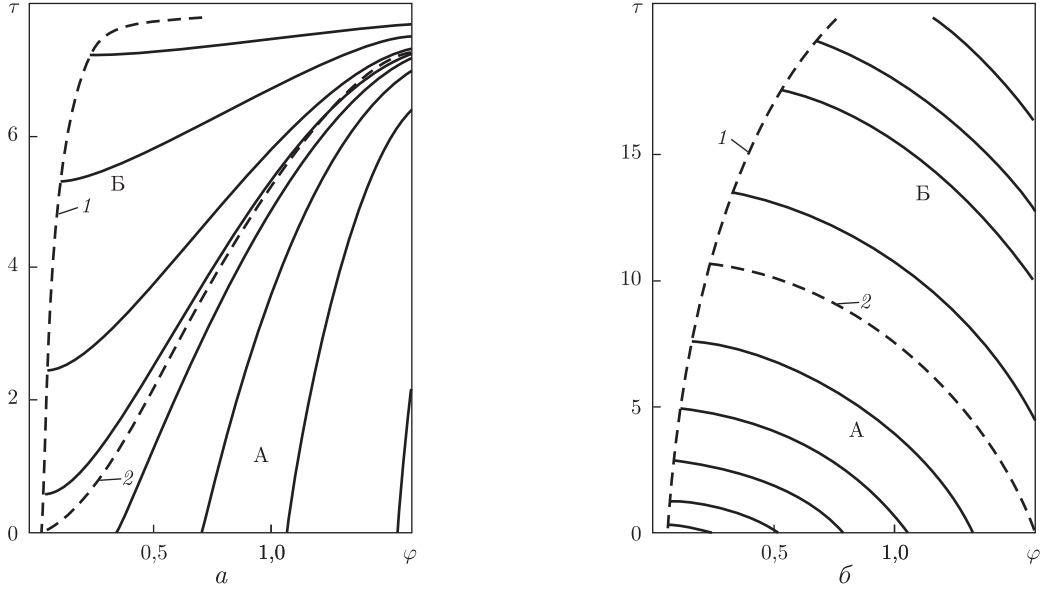


Рис. 2. Семейство кривых $\tilde{r}(\varphi, \tau) = \text{const}$ (сплошные линии) при $h = 1,50$ (а) и при $h = 0,50$ (б); кривая 1 — $\varphi = \varphi_L(\tau)$; кривая 2 — $\tilde{r}(\varphi, \tau) = \tilde{r}_{0L}$ в случае (а) и $\tilde{r}(\varphi, \tau) = \tilde{r}_{0np}$ — в случае (б)

и проинтегрировав в интервале $\varphi_L < \varphi < \pi/2$, получим *уравнение кинетики уноса массы капли*:

$$\frac{dM}{d\tau} = -1,62 \frac{\pi^2 k_r^2}{k_t (1 + (\alpha\mu)^{1/3})} \alpha^{-1/6} \mu^{1/3} \tilde{R}^2(\tau) (1 - W(\tau)) \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\varphi_L(\tau)}{2} + \frac{\sin 2\varphi_L(\tau)}{4} \right), \quad (5)$$

где $M = m/m_0$. Уравнение (5) требует одновременного интегрирования уравнения движения центра масс капли для нахождения $W(\tau)$, и уравнения (1) при $K = 0,006$ — для определения $\varphi_L(t)$. Положим в (5) $(\pi/4 - 0,5\varphi + 0,25 \sin 2\varphi) \approx \pi/4$, поскольку при $GN > 3$ вплоть до момента окончания диспергирования выполняется $\varphi_L(\tau) \ll \pi$, $\sin 2\varphi_L \approx 2\varphi_L$ (кривая 1, рис. 2). Для капли сферической формы $M(\tau) = \tilde{R}^3(\tau)$ получим:

$$\frac{dM}{d\tau} = -AM^{2/3}(\tau)(1 - W(\tau)), \quad A \equiv 0,405 \frac{\pi^3 k_r^2}{k_t (1 + (\alpha\mu)^{1/3})} \alpha^{-1/6} \mu^{1/3}, \quad (6)$$

где A — характерная (начальная) скорость уноса массы. Интегрируя при начальном условии $M(0) = 1$ и учитывая $W = \alpha^{1/2} dX_K/d\tau$, где $X_K = x_K/d_0$, находим:

$$M(\tau) = \left(1 - \frac{A}{3}(\tau - \alpha^{1/2} X_K(\tau)) \right)^3, \quad \tilde{R}(\tau) = 1 - \frac{A}{3}(\tau - \alpha^{1/2} X_K(\tau)). \quad (7)$$

Закон изменения массы капли и закон ее ускорения газовым потоком $X_K(\tau)$ взаимосвязаны. Воспользуемся экспериментальными данными [4], которые можно аппроксимировать в виде $\alpha^{1/2} X_K(\tau) = \tau - (1 - \exp(-H\tau))/H$, где $H = 2\alpha^{1/2}$; тогда получим *закон изменения массы и радиуса капли* в процессе диспергирования

$$M(\tau) = \tilde{R}^3(\tau) = (1 - h(1 - \exp(-H\tau)))^3, \quad W = 1 - \exp(-H\tau). \quad (8)$$

Отметим, что аппроксимация $X_k \sim \tau^2$ [1, 4] также дает возможность получить закон абляции и функцию распределения и приводит к близким результатам [10].

Параметр $h \equiv A/3H$ является ключевым в описании дробления, поскольку характеризует соотношение темпов двух конкурирующих в этом явлении процессов: уноса массы ($\sim A$) и релаксационного выравнивания скоростей фаз ($\sim H$). При опережающем диспергировании $h > 1$ капля дробится полностью за время $\tau_b = \tau_{\text{дис}} = H^{-1} \ln(h/(h-1))$. При $h < 1$ диспергирование прекращается до момента полного разрушения $\tau_{\text{дис}} < \tau_b$, так как опережающее ускорение капли ведет к быстрому уменьшению главного фактора разрушения — относительной скорости; остаток может дробиться иным механизмом, например, неустойчивостью Релея–Тейлора [7]. Анализ показывает, что значения h , несколько большие единицы, отвечают условиям за ударными и детонационными волнами, $h \geq 4$ — дроблению жидких метеороидов, а $h < 1$ — диспергированию капель вязких жидкостей.

Результаты расчета [10] зависимости (8) для условий, близких к эксперименту [4] ($d_0 = 2,05$ мм, $We_0 = 1,18 \cdot 10^3$), согласуются с экспериментальными данными.

4. Уравнение для функции распределения. Интегрирование уравнения (2) во всей области диспергирования $\varphi_{\text{л}}(\tau) < \varphi < \pi/2$, $0 < \tau < \tau_{\text{дис}}$ дает общее число сорванных капелек N . В прикладных задачах необходимо знать распределение капелек по размерам $\Delta n(\tilde{r}) = f_n(\tilde{r})\Delta\tilde{r}$. С целью найти функцию распределения $f_n(\tilde{r})$ исключим $\Psi(\varphi)$ из уравнения (2) с помощью (3):

$$\Delta n = \dot{n}' \Delta\varphi \Delta\tau = B_1^3 B_2 \frac{\tilde{R}^2(\tau)(1-W(\tau))}{\tilde{r}^3} \sin^2 \varphi \Delta\varphi \Delta\tau \quad (9)$$

и проинтегрируем (9) в полосе шириной $\Delta\tilde{r}(\varphi, \tau)$, окружающей линию $\tilde{r}(\varphi, \tau) = \text{const} = \tilde{r}_c$. Вид этих линий различен для $h < 1$, $h > 1$ (рис. 2). При $h > 1$ все кривые имеют положительный наклон к оси φ . Кривая $\tilde{r} = \tilde{r}_{0\text{л}}(\varphi, \tau)$ делит всю область диспергирования на две части: в области А (ниже этой линии) пределами интегрирования являются $\varphi_* = \varphi_0 = \varphi(0)|_{\tilde{r}_c}$, $\varphi^* = \pi/2$, а значение $\varphi_0(\tilde{r}_c)$ находится из уравнения кривой $\tilde{r}(\varphi, \tau) = \tilde{r}_c$ при $\tau = 0$. В области Б (выше этой линии) — $\varphi_* = \varphi_{\text{л}}(\tau_{\text{л}})$, $\varphi^* = \pi/2$, где $\tau_{\text{л}}$ — момент пересечения кривых $\varphi_{\text{л}}(\tau)$ и $\tilde{r} = \tilde{r}_c$. Отметим, что при $h > 1$ в области Б всегда $\tilde{r} < \tilde{r}_{0\text{л}} = B_1 \Psi(\varphi_{\text{л}0}) \approx \sqrt{3,2} B_1$, что следует из (2). При $h < 1$ кривые имеют отрицательный наклон. В области А ниже линии $\tilde{r} = \tilde{r}_{0\text{пр}}(\varphi, \tau)$ пределами интегрирования являются $\varphi_* = \varphi_0$, $\varphi^* = \varphi_{\text{л}}(\tau_{\text{л}})$, а в области Б (выше этой линии) — $\varphi_* = \pi/2$, $\varphi^* = \varphi_{\text{л}}(\tau_{\text{л}})$; эти значения находятся из уравнений (1), (3), причем для области Б всегда $\tilde{r} > \tilde{r}_{0\text{пр}} = B_1 \Psi(\pi/2) = \sqrt{3\pi} B_1$.

Выразим из (3) $\Delta\tilde{r}$ через $\Delta\tau$ и заменим в (9) $\Delta\tau$ на $\Delta\tau = (B_1 \dot{T}(\tau) \Psi(\varphi))^{-1} \Delta\tilde{r}$, где $\dot{T}(\tau) = -(h-1)H/2\sqrt{\tilde{R}(\tau)(1-W(\tau))}$. Проинтегрировав (9) от φ_* до φ^* , получим уравнение для функции распределения $f_n(\tilde{r})$:

$$\Delta n = f_n \Delta\tilde{r} = 2 \frac{B_1^3 B_2}{(h-1)H\tilde{r}^4} \int_{\varphi_*}^{\varphi^*} \tilde{R}^3(\tau(\varphi))(1-W(\tau(\varphi))) \sin^2 \varphi d\varphi \Delta\tilde{r}. \quad (10)$$

Вычисление интеграла в (10) в общем случае затруднительно. Рассмотрим случай, когда это можно сделать точно.

5. Функция распределения при $h = 1$. Случай $h = 1$ характерен тем, что для закона движения капли вида $W = 1 - \exp(-H\tau)$ из (8) следует $\tilde{R}(\tau) = \exp(-H\tau) = 1 - W(\tau)$, тогда $T(\tau) \equiv 1$, поэтому зависимость от τ в (3) исчезает, т. е. линии $\tilde{r} = \text{const}$ параллельны оси τ . В случае $h = 1$ равенства темпов уноса массы и выравнивания скоростей капли и газа,

уменьшение во времени размера срывааемых капелек из-за уменьшения размера родительской капли на каждой фиксированной площадке в точности компенсируется его увеличением за счет уменьшения относительной скорости. Поэтому, несмотря на нестационарность процесса, размер капелек, срывающихся с фиксированной площадки, остается неизменным, и \tilde{r} является функцией только φ_0 , изменяясь в диапазоне $\tilde{r}_{л0} = \tilde{r}(\varphi_{л0}) \leq \tilde{r} \leq \tilde{r}_{пр0} = \tilde{r}(\pi/2)$, а $\tilde{r}(\varphi_0) = B_1\Psi(\varphi_0)$ определяется из (3) при $\tau = 0$.

Заменив в (9) $\Delta\varphi$ на $\Delta\varphi = \Delta\tilde{r}/B_1\Psi'(\varphi)$ и проинтегрировав по τ , получим

$$\Delta n = f_n(\tilde{r})\Delta\tilde{r} = \frac{B_1^2 B_2 \sin^2 \varphi_0(\tilde{r})}{\tilde{r}^3 \Psi'(\varphi_0(\tilde{r}))} \int_0^\tau \tilde{R}^2(\tau)(1 - W(\tau)) d\tau \Delta\tilde{r}. \quad (11)$$

Вычислив $\Psi' = (8 - 2,5\Psi^2 \cos \varphi)/\Psi \sin \varphi$ и $\int_0^\tau \tilde{R}^2(1 - W) d\tau = (1 - \exp(-3H\tau))/A$, найдем распределение количества капелек, сорванных к моменту времени τ :

$$\Delta n(\tilde{r}, \tau) = f_n(\tilde{r}, \tau)\Delta\tilde{r} = \frac{1 - \exp(-3H\tau)}{A\tilde{r}^2} \frac{B_1^3 B_2 \sin^3 \varphi_0(\tilde{r})}{(8B_1^2 - 2,5\tilde{r}^2 \cos \varphi_0(\tilde{r}))} \Delta\tilde{r}. \quad (12)$$

Формула (12) применима в базовом диапазоне $\tilde{r}_{л0} \leq \tilde{r} \leq \tilde{r}_{пр0}$; при $h = 1$ он является полным диапазоном изменения размеров сорванных частичек. Значение модального радиуса $\tilde{r}_{\text{mod}} \approx 2B_1$, соответствующего $\max(\Delta n)$, при $GN > 3,0$ близко к $\tilde{r}_{л0} \approx 1,8B_1$. Общее количество сорванных капелек $N \equiv \sum_{\Delta r} \Delta n$ выражается [10] таким образом:

$$N = 0,047 \frac{B_2}{A} (1 - \exp(-A\tau_{\text{дис}}))(1,45 - 0,76\varphi_{л0} + 0,25 \sin(3,05\varphi_{л0})). \quad (13)$$

Формулы (12), (13) работают в интервале значений $0,85 \lesssim h \lesssim 1,15$, вне которого на границах базового диапазона сказывается отличие наклона кривых $\tilde{r} = \text{const}$ от вертикального.

6. Функция распределения в общем случае. Вычисление интеграла (10) представляет трудности и может быть выполнено приближенно. Аппроксимируем кривые $\tilde{r}(\varphi, \tau) = \tilde{r}_c$ прямыми $\tau - \tau_* = (\varphi - \varphi_*)/a_{\text{эф}}$ с некоторым эффективным значением наклона $a_{\text{эф}}$ и подставим эту зависимость, а также (8) в (10). Используя табличный интеграл, после преобразований получим [11]:

$$\Delta n(\tilde{r}) = f_n(\tilde{r})\Delta\tilde{r} = \frac{B_1^3 B_2}{(h-1)\tilde{r}^4} \frac{a_{\text{эф}}(\tilde{r})}{H^2} \sum_{i=1}^4 A_i [\Phi_{i*}(\tilde{r}) - \Phi_i^*(\tilde{r})] \Delta\tilde{r}, \quad (14)$$

где $\Phi_i(\tilde{r}) = C^i(\tilde{r})(\sin^2 \varphi(\tilde{r}) + \sin^2(\varphi(\tilde{r}) + \theta_i(\tilde{r})))$, $C(\tilde{r}) = (h-1)/(h - (\tilde{r}/B_1\Psi(\varphi))^2)$, $\theta_i = \pi - \arcsin((\nu_i H/a_{\text{эф}})^2 + 1)^{-0,5}$ при $h < 1$ и $\theta_i = \arcsin((\nu_i H/a_{\text{эф}})^2 + 1)^{-0,5}$ при $h > 1$, $A_i = 0,25C_4^i h^{i-1} (1-h)^{4-i}$, $\nu_i = 0,5i$. Анализ поведения кривых $\tilde{r} = \tilde{r}_c(\varphi, \tau)$ позволил найти выражение для $a_{\text{эф}}$, пригодное в широком диапазоне значений h . Так как количество срывааемых капелек убывает со временем (см. (2)), эффективный наклон учитывает большее влияние начальных значений и меньшее — средних $a_{\text{ср}} = (\varphi^* - \varphi_*)/(\tau^* - \tau_*)$. Кроме того, необходимо поставить естественное условие получить при $h \rightarrow 1$ точное выражение (12),

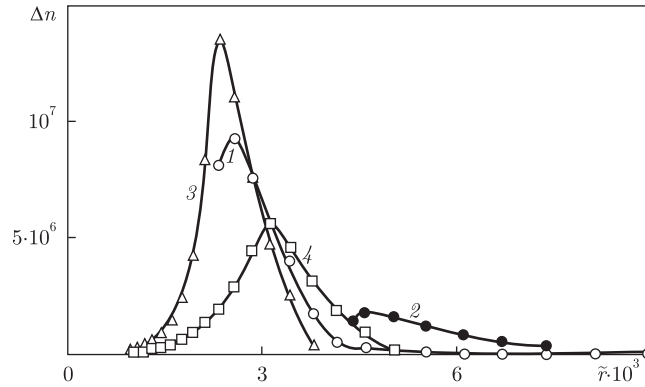


Рис. 3. Распределение $\Delta n(\tilde{r}; h)$ при различных Re_∞ : 1 — $h = 0,70$, $Re_\infty = 1,97 \cdot 10^6$, $B_1 = 1,32 \cdot 10^{-3}$, $R_0 = 5 \cdot 10^{-4} m$; 2 — $h = 1,00$, $Re_\infty = 1,58 \cdot 10^5$, $B_1 = 2,41 \cdot 10^{-3}$, $R_0 = 1 \cdot 10^{-4} m$; 3 — $h = 2,00$, $Re_\infty = 1,12 \cdot 10^5$, $B_1 = 1,26 \cdot 10^{-3}$, $R_0 = 1 \cdot 10^{-4} m$; 4 — $h = 4,03$, $Re_\infty = 3,06 \cdot 10^4$, $B_1 = 1,68 \cdot 10^{-3}$, $R_0 = 1 \cdot 10^{-4} m$

найденное для случая $h = 1$. Выполнив эти требования, получим следующие выражения для $a_{эф}$ в областях А, Б:

$$a_{эф.А} = \frac{(h - 1 + h^{-2} + k(h)|h - 1|^{0,5}h^{-1})a_{ср}a_*}{(h - 1)a_* + h^{-2}a_{ср} + (a_{ср} + a_*)|h - 1|^{0,5}h^{-1}}, \quad (15)$$

$$a_{эф.Б} = \frac{(k_1h + k_2h^{-3})a_{ср}a_*}{ha_* + h^{-3}a_{ср}},$$

где $k(h) = 0,93(2h - 1)h^{-1}$, $k_1 = 1,13$, $k_2 = 0,87$ для $h > 1$ и $k(h) = 1,33h^{-0,5}$, $k_1 = 0,80$, $k_2 = 1,13$ для $h < 1$. Распределения $\Delta n(\tilde{r})$, вычисленные по формулам (12), (14), (15) для различных h , Re_∞ , приведены на рис. 3.

7. Особенности распределения капелек по размерам. Большая часть сорванных капелек образуется в базовом диапазоне $\tilde{r}_{0л} \leq \tilde{r} \leq \tilde{r}_{0пр}$, где скорость их производства \dot{n}' наибольшая. При $h > 1$, подобно распределению Нукиямы–Танасавы для распыла в форсунках, функция $\Delta n(\tilde{r})$ имеет восходящую и нисходящую ветви, образующие характерный максимум вблизи левой границы базового диапазона. Он вызван тем, что слева от линии $\tilde{r}(\varphi, \tau) = \tilde{r}_{mod}$ малой является скорость производства капелек \dot{n}' , а справа — промежуток времени существования условий на поверхности капли для их производства (рис. 2). Общий вид $\Delta n(\tilde{r})$ зависит от значения h (рис. 3), а размеры всей совокупности капелек определены значением параметра $B_1 \sim \alpha^{1/3} \mu^{-2/3} Re_\infty^{-1/2}$, играющего в соответствии с (3) роль характерного масштаба размеров капелек. Аналогично, $B_2 \sim \alpha^{-7/6} \mu^{7/3} Re_\infty^{3/2}$ задает характерный масштаб количества сорванных капелек.

Диспергирование начинается в базовом диапазоне, который соответствует области А. В области Б формируется дополнительный диапазон: при $h < 1$ он примыкает к базовому справа, $\tilde{r}_{0пр} < \tilde{r}$, и образует грубодисперсную часть распыла, а при $h > 1$ — слева, $0 < \tilde{r} < \tilde{r}_{0л}$, и образует его мелкодисперсную часть. При увеличении h доля мелкодисперсной части возрастает, и при $h \simeq 2$ она становится сравнимой с грубодисперсной частью (см. рис. 3).

Формулы (14), (15) позволяют получить не только окончательное распределение всех сорванных к моменту прекращения диспергирования $\tau_{дис}$ капелек, но и сформированное к произвольному моменту времени $\tau_c < \tau_{дис}$. Для этого достаточно определить значения

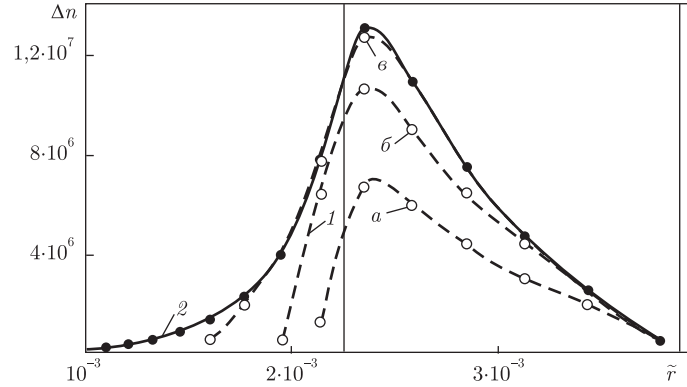


Рис. 4. Распределение количества сорванных капелек $\Delta n(\tilde{r}, \tau)$ по формулам (14), (15) для моментов времени $\tau = 1,0; 2,0; 3,5$ (1, а, б, в) и окончательное распределение для $\tau = \tau_{\text{дис}} = 5,48$ (2); вертикальные линии — границы базового диапазона $\tilde{r}_{\text{пл}} = 2,26 \cdot 10^{-3}$, $\tilde{r}_{\text{пр}} = 3,87 \cdot 10^{-3}$; $h = 2,00$

$\varphi^*(\tilde{r}, \tau_c)$, $a_{\text{эф}}(\tilde{r}, \tau_c)$, $\theta_i(\tilde{r}, \tau_c)$, $C(\tilde{r}, \tau_c)$ для $\forall \tilde{r}$, что осуществляется по той же схеме. Динамика изменения распределения количества сорванных капелек при разрушении капли радиусом $R_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ м в потоке $V_\infty = 1400$ м/с, $\rho_\infty = 4,0$ кг/м³ при $h = 2,0$, $\text{Re}_\infty = 1,12 \cdot 10^5$, $\text{GN} = 64,2$ иллюстрируется зависимостями $\Delta n(\tilde{r}; \tau_c)$ для различных моментов времени, приведенными на рис. 4. В отличие от случая $h = 1$, когда изменение функции распределения во времени автомодельно, при $h > 1$ грубодисперсная фракция быстро формируется в начале процесса, а мелкодисперсная фракция набирается на заключительной стадии дробления, когда размер родительской капли и толщина погранслоя $\delta_{\text{ж}}$ становятся малыми. При $h < 1$ формирование распределения происходит в обратном порядке, начиная с мелкой фракции.

8. Функция распределения в общем случае движения капли. Функция распределения (14) получена на основе эмпирического закона движения капли. С целью исключить произвольное влияние формы этого закона, процедура получения $f_n(\tilde{r})$ была проделана подобным образом, но теперь она была основана на одновременном интегрировании системы (6), (9) и уравнения движения капли, что для натуральных $\eta = 3h/(h - 1)$ привело к соотношениям [12]:

$$f_n(\tilde{r}) = -\frac{3hB_1^3 B_2}{A(h-1)\tilde{r}^4} \left[\frac{1}{b(\eta+1)} P_{\eta+1}(x) + F_\eta(x) \right]_{\varphi_*}^{\varphi^*}, \quad \tilde{R}(\tau) = D^h, \quad W(\tau) = 1 - D, \quad (16)$$

где

$$F_\eta(x) \equiv \frac{\sin 2x}{2} \sum_{k=0}^{E(\eta/2)} (-1)^k \frac{P_\eta^{(2k)}(x)}{2^{2k}} + \frac{\cos 2x}{2} \sum_{k=1}^{E((\eta+1)/2)} (-1)^{k-1} \frac{P_\eta^{(2k-1)}(x)}{2^{2k-1}};$$

$$P_\eta = (a - bx)^\eta;$$

$P_\eta^{(k)}$ — k -я производная; $a = 1 - b(\tau_* a_{\text{эф}} - \varphi_*)$; $b = C(h-1)/a_{\text{эф}}$; $D = (1 - (h-1)C\tau)^{1/(h-1)}$; $C = 3/4\sqrt{\alpha}C_d$, C_d — коэффициент сопротивления. Натуральным $\eta > 3$ отвечает ряд дискретных значений h : $1 < h \leq 4$; целочисленным $\eta < 0$ — значения h из интервала $0,25 \leq h < 1$ режимов неполного дробления; в этом случае $f_n(\tilde{r})$ выражается через интегральные синус и косинус. Указанная совокупность значений η покрывает достаточно плотно весь практически важный диапазон значений h . Случай $h = 1$ вновь приводит к зависимостям $\tilde{R}(\tau)$, $f_n(\tilde{r})$, $W(\tau)$, полученным в п. 5.

Сравнение расчетов, выполненных по формулам (14) и (16), показало [12], что два способа определения закона движения капли, основанные на эмпирическом и теоретическом методах, в результате дают близкие функции распределения. Отсутствие базы экспериментальных данных о зависимости $x_k(t)$ позволяет отдать предпочтение формулам (16), которые могут быть использованы для всего многообразия сочетаний физико-механических свойств систем газ–капли.

Таким образом, в рамках теории диспергирования, основанной на действии механизма градиентной неустойчивости, получены общие дифференциальные уравнения кинетики дробления капли в скоростных потоках и аналитически найдены основные закономерности этого явления. Полученные соотношения дают возможность провести полный анализ влияния свойств системы газ — капли на кинетические параметры дробления и получить количественную информацию, необходимую при решении практических задач. На основе найденных закономерностей построена математическая модель испарительной баллистики аэрозольной массы сорванных капелек и описаны количественно последующие процессы их ускорения, испарения и формирования паровоздушной смеси в следе дробящейся капли [13].

1. Гельфанд Б. Е. Современное состояние и задачи исследований детонации в системе капли жидкости–газ // Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация. – Черногоровка: ИХФ АН СССР, 1977. – С. 28–39.
2. Arai M. Physics behind diesel sprays // Book of abstracts of the 12th ICLASS – 2012. – Heidelberg, Germany, Sept. 2–6. – P. 129.
3. Гурин А. Г. Абляция метеороида диспергированием пленки расплава // Астроном. вестник. – 1992. – **26**, № 5. – С. 85–93.
4. Reinecke W. G., Waldman G. D. Shock layer shattering of cloud drops in reentry flight // AIAA Paper. – 1975. – No 152. – P. 22.
5. Herrmann M. On using detailed simulations to study primary atomization // Book of abstracts of the 12th ICLASS – 2012. – Heidelberg, Germany, Sept. 2–6. – P. 67.
6. Асланов С. К., Гурин А. Г. Об основных факторах гидродинамической неустойчивости при моделировании процесса диспергирования в двухфазной детонации // Докл. АН УССР. Сер. А. – 1981. – № 12. – С. 25–28.
7. Гурин А. Г. Гидродинамическая неустойчивость и режимы дробления капель // Инж.-физ. журн. – 1985. – **48**, № 5. – С. 771–776.
8. Асланов С. К., Гурин А. Г. К определению скорости детонации в аэрозолях // Докл. АН СССР. – 1985. – **282**, № 1. – С. 72–75.
9. Ranger A. A. Shock wave propagation through a two-phase medium // Astron. Acta. – 1972. – **17**, No 4–5. – P. 675–683.
10. Гурин А. Г. Уравнения кинетики дробления капли в скоростном потоке газа // Инж.-физ. журн. – 2011. – **84**, № 2. – С. 248–254.
11. Гурин А. Г. Распределение диспергированных капелек при дроблении капли в скоростном потоке газа // Там же. – 2011. – **84**, № 4. – С. 805–812.
12. Гурин А. Г. О закономерностях дробления капли в скоростном потоке газа // Там же. – 2011. – **84**, № 5. – С. 938–943.
13. Girin A. G. Wake of shattering fuel drop // Combustion science and technology. – 2012. – **184**, No 10–11. – P. 1412–1426.

О. Г. Гірін

Теорія дроблення краплі за механізмом градієнтної нестійкості

Отримано повний аналітичний розв'язок задачі про дроблення краплі у швидкісному потоці газу. На основі механізму градієнтної нестійкості течії в прилеглому шарі на поверхні краплі виведені загальні диференціальні рівняння кінетики дроблення. Їх інтегрування у наближенні сферичності краплі дозволило знайти закон зміни її маси, умови та час її повного руйнування. Із застосуванням емпіричного закону руху краплі знайдено нестационарну функцію розподілу кількості диспергованих крапельок за розмірами. Розраховано проміжні та остаточні розподіли і описано загальні особливості диспергування. Для випадку, коли емпіричний закон руху краплі невідомий, отримано спільний розв'язок системи диференціальних рівнянь кінетики дроблення і руху краплі та знайдено функцію розподілу крапельок за розмірами.

A. G. Girin

Theory of drop shattering by the gradient instability mechanism

The entire analytical solution of the problem of drop shattering in a high-speed gas flow is obtained. The general differential equations of shattering kinetics are derived on a base of the mechanism of gradient instability action in conjugated boundary layers on the drop surface. Their integration in the spherical drop approximation allowed us to find the law of drop mass diminishing and the conditions and the time for the full drop breakup. The transient distribution function for stripped droplets by sizes are obtained with the use of an empirical law of drop motion. Intermediate and final distributions of stripped droplets by sizes are calculated, and some general peculiarities of the dispersion kinetics are described. When the empirical law of drop motion is unknown, the mutual solution of the system of differential equations of shattering kinetics and drop motion is obtained, and the transient distribution function for stripped droplets by sizes is found.

А. Я. Григоренко, Т. Л. Ефимова, Ю. А. Коротких

Численное решение задачи о свободных колебаниях нетонких некруговых цилиндрических оболочек*(Представлено академиком НАН Украины А. А. Мартынюком)*

Рассматривается задача о свободных колебаниях нетонких некруговых цилиндрических оболочек с различными граничными условиями на краях в уточненной постановке с использованием теории Миндлина–Тимошенко. Для расчета частот используется численно-аналитический подход, который основан на применении метода сплайн-аппроксимации, колокации, а также метода дискретной ортогонализации совместно с методом пошагового поиска. Проводится сравнение частот свободных колебаний оболочек эллиптического сечения с различным отношением полуосей для различных граничных условий.

Цилиндрические оболочки с некруговым поперечным сечением находят широкое применение во многих областях современной техники. Важной задачей является определение резонансных частот таких оболочек, причем представление о резонансных частотах вынужденных колебаний дают исследования частот свободных колебаний. Поскольку использование трехмерной модели для исследований свободных колебаний во многих случаях сопряжено со значительными трудностями, то при исследовании динамических характеристик оболочек средней толщины следует применять уточненную теорию оболочек. В научной литературе имеется большое количество работ, посвященных исследованию колебаний круговых цилиндрических оболочек с переменной толщиной на основе различных механических моделей [1, 2] и совсем немного работ, посвященных свободным колебаниям однородных и неоднородных цилиндрических оболочек некругового поперечного сечения с переменной толщиной [3–8].

В данном сообщении для исследования свободных колебаний нетонких цилиндрических оболочек с некруговым поперечным сечением в рамках уточненной теории оболочек Миндлина–Тимошенко предлагается эффективная численно-аналитическая методика, которая базируется на применении сплайн-аппроксимации по одной из координат, а также метода дискретной ортогонализации в сочетании с методом пошагового поиска [1, 2]. Сплайн-аппроксимация в сочетании с методом дискретной ортогонализации применена в работе [3] для расчета напряженно-деформированного состояния нетонких цилиндрических оболочек эллиптического поперечного сечения по уточненной теории оболочек.

Постановка задачи. Основные соотношения. Рассмотрим задачу о свободных колебаниях некруговых цилиндрических оболочек в уточненной постановке, которая базируется на гипотезе прямой линии. В соответствии с принятой гипотезой в системе координат s, t, γ , (s, t, γ — координаты точек оболочки в направлении образующей, направляющей и нормали к срединной поверхности, причем $0 \leq s \leq L, t_1 \leq t \leq t_2, -h/2 \leq \gamma \leq h/2$). Перемещения

можно записать в виде

$$\begin{aligned} u_s(s, t, \gamma, \bar{t}) &= u(s, t, \bar{t}) + \gamma \psi_s(s, t, \bar{t}), \\ u_t(s, t, \gamma, \bar{t}) &= v(s, t, \bar{t}) + \gamma \psi_t(s, t, \bar{t}), \\ u_\gamma(s, t, \gamma, \bar{t}) &= w(s, t, \bar{t}), \end{aligned} \quad (1)$$

где \bar{t} — время; $u(s, t, \bar{t})$, $v(s, t, \bar{t})$, $w(s, t, \bar{t})$ — перемещения координатной поверхности; $\psi_s(s, t, \bar{t})$, $\psi_t(s, t, \bar{t})$ — функции, которые характеризуют полный поворот прямолинейного элемента. В соответствии с (1) выражения для деформаций запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} e_s(s, t, \gamma, \bar{t}) &= \varepsilon_s(s, t, \bar{t}) + \gamma \kappa_s(s, t, \bar{t}), \\ e_t(s, t, \gamma, \bar{t}) &= \varepsilon_t(s, t, \bar{t}) + \gamma \kappa_t(s, t, \bar{t}), \\ e_{st}(s, t, \gamma, \bar{t}) &= \varepsilon_{st}(s, t, \bar{t}) + 2\gamma \kappa_{st}(s, t, \bar{t}), \\ e_{s\gamma}(s, t, \gamma, \bar{t}) &= \gamma_s(s, t, \bar{t}), \quad e_{t\gamma}(s, t, \gamma, \bar{t}) = \gamma_t(s, t, \bar{t}), \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= \frac{\partial u}{\partial s}, \quad \varepsilon_t = \frac{\partial v}{\partial t} + k(t)w, \quad \varepsilon_{st} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial v}{\partial s}, \\ \kappa_s &= \frac{\partial \psi_s}{\partial s}, \quad \kappa_t = \frac{\partial \psi_t}{\partial t} - k(t) \left(\frac{\partial v}{\partial t} + k(t)w \right), \\ 2\kappa_{st} &= \frac{\partial \psi_s}{\partial t} + \frac{\partial \psi_t}{\partial s} - k(t) \frac{\partial u}{\partial t}, \quad \gamma_s = \psi_s + \frac{\partial w}{\partial s}, \quad \gamma_t = \psi_t + \frac{\partial w}{\partial t} - k(t)v. \end{aligned} \quad (3)$$

В (2), (3) ε_s , ε_t , ε_{st} — тангенциальные, κ_s , κ_t , κ_{st} — изгибные деформации координатной поверхности; γ_s , γ_t — углы поворота нормали, обусловленные поперечными сдвигами.

Уравнения движения имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_s}{\partial s} + \frac{\partial N_{st}}{\partial t} &= \rho h \frac{\partial^2 u}{\partial \bar{t}^2}, \\ \frac{\partial N_t}{\partial t} + \frac{\partial N_{st}}{\partial s} + k(t)Q_t &= \rho h \frac{\partial^2 v}{\partial \bar{t}^2}, \\ \frac{\partial Q_s}{\partial s} + \frac{\partial Q_t}{\partial t} - k(t)N_t &= \rho h \frac{\partial^2 w}{\partial \bar{t}^2}, \\ \frac{\partial M_s}{\partial s} + \frac{\partial M_{ts}}{\partial t} - Q_s &= \rho \frac{h^3}{12} \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial \bar{t}^2}, \\ \frac{\partial M_t}{\partial t} + \frac{\partial M_{st}}{\partial s} - Q_t &= \rho \frac{h^3}{12} \frac{\partial^2 \psi_t}{\partial \bar{t}^2}, \end{aligned} \quad (4)$$

причем $N_{st} - k(t)M_{ts} - N_{ts} = 0$.

В (4) N_s , N_t , N_{st} , N_{ts} — тангенциальные усилия; Q_s , Q_t — перерезывающие усилия; M_s , M_t , M_{st} , M_{ts} — изгибные и скручивающие моменты; ρ — плотность материала оболочки; h — толщина оболочки.

Соотношения упругости для ортотропных оболочек симметричной структуры по толщине относительно срединной поверхности запишем в виде

$$\begin{aligned}
 N_s &= C_{11}\varepsilon_s + C_{12}\varepsilon_t, & N_t &= C_{12}\varepsilon_s + C_{22}\varepsilon_t, \\
 N_{ts} &= C_{66}\varepsilon_{ts}, & N_{st} &= C_{66}\varepsilon_{st} + 2k(t)D_{66}\kappa_{st}, \\
 M_s &= D_{11}\kappa_s + D_{12}\kappa_t, & M_t &= D_{11}\kappa_s + D_{22}\kappa_t, \\
 M_{ts} &= M_{st} = 2D_{66}\kappa_{st}, & Q_t &= K_2\gamma_t, & Q_s &= K_1\gamma_s,
 \end{aligned} \tag{5}$$

где

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{5}{6}hG_{13}, & K_2 &= \frac{5}{6}hG_{23}, & C_{ij} &= B_{ij}h, & D_{ij} &= \frac{B_{ij}h^3}{12}, \\
 B_{11} &= \frac{E_1}{1-\nu_1\nu_2}, & B_{22} &= \frac{E_2}{1-\nu_1\nu_2}, & B_{12} &= \frac{\nu_2 E_1}{1-\nu_1\nu_2} = \frac{\nu_1 E_2}{1-\nu_1\nu_2}, & B_{66} &= G_{12}.
 \end{aligned}$$

Здесь G_{13} , G_{23} , G_{12} — модули поперечных сдвигов; E_1 , E_2 — модули упругости; ν_1 , ν_2 — коэффициенты Пуассона.

В случае изотропной оболочки имеем $E_1 = E_2 = E$, $\nu_1 = \nu_2 = \nu$, $G_{12} = G_{23} = G_{13} = G$.

Так как все точки оболочки совершают гармонические колебания с частотой ω , перемещения и полные углы поворота можно представить в виде (далее знак $\widehat{}$ опускается)

$$\begin{aligned}
 u(s, t, \bar{t}) &= \widehat{u}(s, t) \exp(i\omega\bar{t}); & v(s, t, \bar{t}) &= \widehat{v}(s, t) \exp(i\omega\bar{t}); \\
 w(s, t, \bar{t}) &= \widehat{w}(s, t) \exp(i\omega\bar{t}); & \psi_s(s, t, \bar{t}) &= \widehat{\psi}_s(s, t) \exp(i\omega\bar{t}); \\
 \psi_t(s, t, \bar{t}) &= \widehat{\psi}_t(s, t) \exp(i\omega\bar{t}).
 \end{aligned} \tag{6}$$

Выбрав в качестве неизвестных функций компоненты вектора перемещений срединной поверхности и полные углы поворота, разрешающую систему уравнений в частных производных можно записать в виде

$$L_i \bar{g} = 0, \tag{7}$$

где L_i ($i = \overline{1, 5}$) — линейные дифференциальные операторы второго порядка, а $\bar{g} = \{u(s, t), v(s, t), w(s, t), \psi_s(s, t), \psi_t(s, t)\}$.

На криволинейных контурах $s = 0$, L рассмотрим такие граничные условия:

1) жесткое защемление

$$u = v = w = \psi_s = \psi_t = 0;$$

2) шарнирное опирание (контур свободен в направлении образующей)

$$\frac{\partial u}{\partial s} = v = w = \frac{\partial \psi_s}{\partial s} = \psi_t = 0.$$

Для рассмотрения замкнутых оболочек при $t = t_1 = 0$, $t = t_2$ задаются условия симметрии:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = v = \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial \psi_s}{\partial t} = \psi_t = 0.$$

Система уравнений (7) с соответствующими граничными условиями на контурах $s = 0$, L и $t = t_1, t_2$ представляет собой двумерную краевую задачу на собственные значения.

Методика решения. Для оболочек некругового поперечного сечения удобно рассматривать уравнение направляющей для срединной поверхности, заданное либо параметрически $x = f_1(\theta)$, $y = f_2(\theta)$, где θ — параметр направляющей, либо в полярной системе координат — $r = r(\theta)$. Тогда элемент дуги направляющей может быть представлен в виде $dt = n(\theta)dt$, причем в случае параметрического задания направляющей $n(\theta) = \sqrt{(x'(\theta))^2 + (y'(\theta))^2}$, а в случае полярной системы координат $n(\theta) = \sqrt{r^2 + r'^2}$. Производные по дуге выражаются через производные по θ следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} = \frac{1}{n^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{n'}{n^3} \frac{\partial}{\partial \theta}.$$

Тогда уравнения (7) переписутся в виде

$$\overline{L}_i \overline{g}(s, \theta) = 0. \quad (8)$$

Задачу (8) с соответствующими граничными условиями можно решить с применением метода сплайн-коллокации [2, 3]. Разрешающие функции $u(s, \theta)$, $v(s, \theta)$, $w(s, \theta)$, $\psi_s(s, \theta)$, $\psi_\theta(s, \theta)$ представим в виде

$$\begin{aligned} u(s, \theta) &= \sum_{i=0}^N u_i(\theta) \varphi_{1i}(s); & v(s, \theta) &= \sum_{i=0}^N v_i(\theta) \varphi_{2i}(s); \\ w(s, \theta) &= \sum_{i=0}^N w_i(\theta) \varphi_{3i}(s); & \psi_\theta(s, \theta) &= \sum_{i=0}^N \psi_{\theta i}(s) \varphi_{4i}(\theta); \\ \psi_z(s, \theta) &= \sum_{i=0}^N \psi_{zi}(s) \varphi_{5i}(\theta), \end{aligned} \quad (9)$$

где $u(\theta)$, $v(\theta)$, $w(\theta)$, $\psi_\theta(\theta)$, $\psi_z(\theta)$ — искомые функции переменной θ ; $\varphi_{ji}(z)$ ($j = \overline{1, 5}, i = \overline{0, N}$) — линейные комбинации В-сплайнов на равномерной сетке $\Delta: 0 = z_0 < z_1 < \dots < z_N = L$ с учетом граничных условий при $z = 0$ и $z = L$. Подставляя представление (9) в уравнения (8), требуем их удовлетворения в заданных точках коллокации $\xi_k \in [0, L]$, $k = \overline{0, N}$ [2, 3]. В результате получаем одномерную краевую задачу

$$\frac{d\overline{Y}}{d\theta} = A(\theta, \omega) \overline{Y}, \quad (10)$$

$B_1 \overline{Y} = \overline{0}$ при $\theta = \theta_1$, $B_2 \overline{Y} = \overline{0}$ при $\theta = \theta_2$, где $\overline{Y} = \{\overline{u}, \overline{u}', \overline{v}, \overline{v}', \overline{w}, \overline{w}', \overline{\psi}_\theta, \overline{\psi}'_\theta, \overline{\psi}_z, \overline{\psi}'_z\}$, $\overline{u} = \{u_0, u_1, \dots, u_N\}$, $\overline{v} = \{v_0, v_1, \dots, v_N\}$, $\overline{w} = \{w_0, w_1, \dots, w_N\}$, $\overline{\psi}_\theta = \{\psi_{\theta 0}, \psi_{\theta 1}, \dots, \psi_{\theta N}\}$, $\overline{\psi}_z = \{\psi_{z0}, \psi_{z1}, \dots, \psi_{zN}\}$; A — квадратная матрица порядка $10(N+1) \times 10(N+1)$, B_1, B_2 — прямоугольные матрицы граничных условий порядка $5(N+1) \times 10(N+1)$.

Задача на собственные значения для системы обыкновенных дифференциальных уравнений (10) с соответствующими граничными условиями решалась методом дискретной ортогонализации в сочетании с методом пошагового поиска [1].

Решение задачи. Анализ результатов. На основе данной методики были рассчитаны частоты свободных колебаний замкнутых некруговых цилиндрических оболочек с эллиптическим поперечным сечением. Полуоси эллипса выбирались так, чтобы масса эллиптической оболочки и круговой цилиндрической оболочки были одинаковыми. Введем обозначения: R — радиус срединной круговой цилиндрической оболочки; a, b — полуоси эллипса в сечении некруговой цилиндрической оболочки; $\Delta = (b - a)/(b + a)$. Тогда $a = R(1 - \Delta)/f$, $b = R(1 + \Delta)/f$, где $f = 1 + \Delta^2/4 + \Delta^4/64 + \Delta^6/256$. При $\Delta = 0$ некруговая цилиндрическая оболочка вырождается в круговую. В этом частном случае частоты свободных колебаний оболочки, полученные с использованием изложенной выше методики, можно сравнить с уже известными результатами, полученными по трехмерной и уточненной теории [2]. Сравнение первых трех безразмерных частот $\bar{\omega}_i = \omega_i H \sqrt{\rho/G}$, колебаний цилиндрической изотропной оболочки эллиптического поперечного сечения при $\Delta = 0$ проводилось (табл. 1) для случаев: А) замкнутая цилиндрическая оболочка с шарнирным опиранием торцов в рамках уточненной теории (расчеты проводились по данной методике при $\Delta = 0$); В) круговая цилиндрическая оболочка с $k(t) = 1/R$ и условиями симметрии при $\theta_1 = 0$ и $\theta_2 = \pi$ и шарнирным опиранием торцов в рамках теории Миндлина-Тимошенко; С) круговая цилиндрическая оболочка в рамках трехмерной модели [2]. Геометрические параметры оболочки — $H = 2l_0$, $R = 10l_0$, $L = 20l_0$. Коэффициент Пуассона материала оболочки $\nu = 0,3$. При сравнении соответствующих частот наблюдалось их практическое совпадение для оболочек в рамках модели Миндлина-Тимошенко и незначительное расхождение с частотами оболочки в рамках трехмерной теории.

Исследовалось влияние характера изменения поперечного сечения оболочки ($\Delta = 0; 0,1; 0,2; 0,3$) при сохранении массы на частоты $\bar{\omega}_i = \omega_i h_0 \sqrt{\rho/G_0}$ замкнутой оболочки с эллиптическим круговым сечением и шарнирно опертыми торцами при $z = 0, L$ (табл. 2). Геометрические параметры оболочки — ($H = 2, R = 10, L = 20$). Рассматривались граничные условия двух типов: шарнирное опирание (S-S) и жесткое закрепление (C-C) торцов оболочки.

Анализ результатов расчетов показывает незначительное отличие частот колебаний цилиндрических оболочек с эллиптическим сечением для различных отношений полуосей. При этом с возрастанием отношения полуосей частоты колебаний уменьшаются. Предла-

Таблица 1

ω_i	А	В	С
$\bar{\omega}_1$	0,0707	0,0707	0,0694
$\bar{\omega}_2$	0,0939	0,0919	0,0938
$\bar{\omega}_3$	0,0987	0,0987	0,0990

Таблица 2

Тип граничных условий	ω_i	$\Delta = 0$	$\Delta = 0,1$	$\Delta = 0,2$	$\Delta = 0,3$
S-S	$\bar{\omega}_1$	0,0707	0,0683	0,0645	0,0584
	$\bar{\omega}_2$	0,0939	0,0923	0,0907	0,0876
	$\bar{\omega}_3$	0,0987	0,0962	0,0903	0,0870
C-C	$\bar{\omega}_1$	0,0890	0,0876	0,0854	0,0832
	$\bar{\omega}_2$	0,1221	0,1200	0,1186	0,1174
	$\bar{\omega}_3$	0,1432	0,1387	0,1375	0,1356

гаемая в работе методика позволяет производить расчеты частот свободных колебаний некруговых цилиндрических оболочек переменной толщины.

1. Григоренко Я. М., Беспалова Е. И., Китайгородский А. Б., Шинкарь А. И. Свободные колебания элементов оболочечных конструкций. – Киев: Наук. думка, 1986. – 172 с.
2. Григоренко А. Я., Ефимова Т. Л., Соколова Л. В. Свободные колебания круговых цилиндрических оболочек переменной толщины в уточненной постановке // Теорет. и прикл. механика. – 2008. – Вып. 43. – С. 111–117.
3. Grigorenko Ya. M., Yaremchenko S. N. Influence of orthotropy on displacements and stresses in nonthin cylindrical shells with elliptic cross section // Int. Appl. Mech. – 2007. – **43**, Is. 6. – P. 654–661.
4. Kumar V., Singh A. V. Vibration analysis of non-circular cylindrical shells with elliptic cross section // J. Sound and Vibr. – 1993. – **161**, Is. 2. – P. 333–354.
5. Soldatos K. Z. Mechanics of shells with non-circular cross section // Appl. Mech. Rev. – 1999. – **52**, Is. 8. – P. 297–274.
6. Srinivasan R. S., Robby W. Free vibration of non-circular cylindrical shell panels // J. Sound and Vibr. – 1976. – **46**, Is. 1. – P. 117–126.
7. Suzuki K., Leissa A. W. Exact solution for free vibrations of open cylindrical shells with circumferentially varying curvature and thickness // Ibid. – 1986. – **107**, Is. 1. – P. 1–15.
8. Yamada G., Irie T., Tagawa Y. Free vibration of non-circular cylindrical shells with variable circumferential profile // Ibid. – 1984. – **95**, Is. 1. – P. 117–126.

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

Поступило в редакцию 21.01.2013

О. Я. Григоренко, Т. Л. Єфімова, Ю. А. Коротких

Числове розв'язання задачі про вільні коливання нетонких некругових циліндричних оболонок

Розглядається задача про вільні коливання нетонких некругових циліндричних оболонок з різними граничними умовами на краях в уточненій постановці з використанням теорії Міндліна–Тимошенка. Для розрахунку частот використовується чисельно-аналітичний підхід, який базується на застосуванні сплайн-апроксимації, колокації та методу дискретної ортогоналізації разом з методом покрокового пошуку. Проводиться порівняння частот вільних коливань оболонок еліптичного перерізу з різним відношенням півосей для різних граничних умов.

A. Ya. Grigorenko, T. L. Efimova, Yu. A. Korotkih

Free vibrations of nonthin noncircular cylindrical shells

A problem of natural vibrations of nonthin noncircular cylindrical shells under various boundary conditions of its endfaces within the framework of the Mindlin–Timoshenko theory is considered. Using the spline-approximation, the problem is solved by the steady-state numerical method of discrete orthogonalization with incremental search. The comparison of the frequencies of open cylindrical shells with different ratios of semiaxes for different boundary conditions is performed.

УДК 539.3

Д. М. Ли́ла

Условия текучести в задаче о неустойчивости быстровращающихся дисков

(Представлено академиком НАН Украины А. А. Мартынюком)

Развит способ исследования методом малого параметра возможной потери устойчивости вращающегося плоского сплошного кругового диска. На основании условия текучести Мизеса получено в первом приближении характеристическое уравнение относительно критического радиуса пластической зоны. Численно найдены значения критической угловой скорости вращения при различных параметрах диска.

Напряженное состояние равномерно вращающихся круговых дисков является осесимметричным. В круговой пластической зоне, появляющейся в диске при достаточно большой скорости вращения, решение задачи о плоском напряженном состоянии имеет замкнутый вид или приводит к интегрированию обыкновенного нелинейного дифференциального уравнения. В первом случае это позволяет с помощью приближенного аналитического метода малого параметра [1] применить решение плоской упруго-пластической задачи в исследовании устойчивости диска. Параметр нагрузки, соответствующий критическим усилиям, определяется при этом из характеристического уравнения [2], существенно более простого, чем основные уравнения теории устойчивости деформируемых тел [3]. Вместе с этим попытка использовать вместо условия текучести Сен-Венана [4] условие текучести из теории постоянства интенсивности напряжений [5] предполагает применение разностной схемы во втором из указанных выше случаев. Как это согласуется с аналитическим методом возмущения формы границы [6] и насколько позволяет уточнить значения критического радиуса пластической зоны и критической угловой скорости — основные вопросы, освещенные в данной работе.

Постановка задачи. Объектом исследования является упругий однородный и изотропный плоский сплошной круговой диск радиусом b (рис. 1). Предел текучести материала диска обозначен σ_s , модуль упругости — E , плотность — γ , коэффициент Пуассона — ν . Постоянная угловая скорость вращения равна ω , текущий радиус пластической зоны невозмущенного диска — r_0 . Предмет исследования составляют характерные критические величины самоуравновешенной формы потери устойчивости диска, когда уравнение внешней его границы с точностью до бесконечно малых первого порядка представлено в виде

$$r = b + d \cos n\theta, \quad d = \text{const},$$

или

$$\rho = 1 + \delta \cos n\theta, \tag{1}$$

где $\rho = r/b$ — безразмерный текущий радиус; δ — малый параметр; $n \in \{2, 3, \dots\}$; θ — полярный угол. Круговая область $0 \leq r < r_{0*}$ диска пластическая, тогда как кольцевая его область $r_{0*} < r \leq b$ в момент потери устойчивости пребывает в упругом состоянии.

© Д. М. Ли́ла, 2013

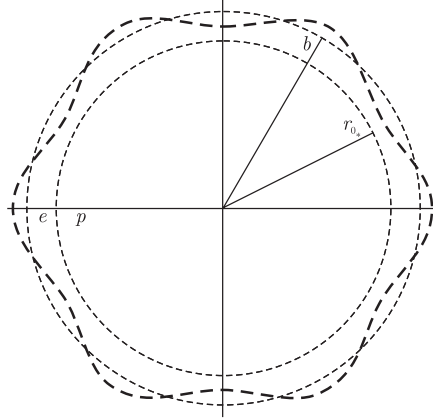


Рис. 1

Требуется получить в первом приближении характеристическое уравнение относительно критического радиуса пластической зоны $r_0 = r_{0*}$ и определить соответствующую величину критической угловой скорости вращения $\omega = \omega_*$. Напомним [1, 6], что для этого нужно установить условие существования нетривиальных решений системы линейных однородных уравнений

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} + \frac{d\sigma_{rr}^0}{dr}u &= 0 \quad \text{при} \quad r = b, \\ \sigma_{r\theta} - \frac{\sigma_{\theta\theta}^0 - \sigma_{rr}^0}{b} \frac{du}{d\theta} &= 0 \quad \text{при} \quad r = b, \\ \sigma_{rr} &= 0 \quad \text{при} \quad r = r_0, \\ \sigma_{r\theta} &= 0 \quad \text{при} \quad r = r_0 \end{aligned}$$

относительно произвольных постоянных, входящих в выражения для компонент напряжений и перемещений σ_{rr} , $\sigma_{r\theta}$ и u , определяющих возмущенное напряженно-деформированное состояние вращающегося диска [7]. Указанные линеаризованные возмущения первого порядка малости удовлетворяют дифференциальному уравнению равновесия плоской задачи и уравнениям связи между напряжениями и перемещениями [6, 8] в частных производных, тогда как невозмущенное напряженное состояние (обозначено верхним индексом 0) определено обыкновенным дифференциальным уравнением квазистатического равновесия [4]

$$\frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} = -\frac{\sigma}{b^2}r, \quad \sigma = \gamma b^2 \omega^2, \quad (2)$$

и уравнениями связи в упругой зоне или условием текучести

$$\sigma_{rr}^2 - \sigma_{rr}\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\theta\theta}^2 = \sigma_s^2 \quad (3)$$

в пластической зоне.

Характеристическое уравнение. Перейдем в уравнении (2) к безразмерным напряжениям и радиусу и рассмотрим с учетом (3) распределение напряжений в пластической зоне [4]:

$$\frac{d\sigma_{rr}}{d\rho} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{\rho} = -\frac{\sigma}{\sigma_s}\rho, \quad (4)$$

$$\left. \begin{array}{l} \sigma_{rr} \\ \sigma_{\theta\theta} \end{array} \right\} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cos\left(w \pm \frac{\pi}{6}\right). \quad (5)$$

Здесь переменная w со значениями на $[0, \pi]$ определена соотношением

$$\operatorname{tg} w = \sqrt{3} \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}}. \quad (6)$$

Учитывая (5), уравнение (4) в переменных $\rho - w$ можно представить в виде

$$\rho \sin\left(w + \frac{\pi}{6}\right) \frac{dw}{d\rho} + \sin w = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sigma}{\sigma_s} \rho^2. \quad (7)$$

Производя в уравнении (7) замену независимой переменной

$$z^2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sigma}{\sigma_s} \rho^2, \quad (8)$$

а также принимая во внимание условие в центре диска $\sigma_{rr}(0) = \sigma_{\theta\theta}(0)$ и равенство (6), приходим в переменных $z - w$ к начальной задаче

$$\frac{dw}{dz} = \frac{z^2 - \sin w}{z \sin\left(w + \frac{\pi}{6}\right)} \equiv f(z, w), \quad w(0) = 0. \quad (9)$$

При этом $f(0 + 0, 0 + 0) = -2$.

Предположим далее, что нелинейное дифференциальное уравнение (9) проинтегрировано на отрезке $[0, \bar{z} + \Delta z]$, где Δz — некоторое положительное число, а \bar{z} — правая часть в оценке

$$z = \frac{\sqrt[4]{3}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sigma}{\sigma_s}} \rho < \frac{\omega_*}{q}.$$

Здесь через ω_*/q обозначено относительную критическую угловую скорость, рассчитанную методом малого параметра на основании условия текучести $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_s$, а $q = b^{-1} \sqrt{\sigma_s/\gamma}$.

Пусть $\beta_0 := r_0/b$ и $w(\beta_0) = w_0$. Тогда в соответствии с (5)

$$\left. \begin{array}{l} R := \sigma_{rr}(\beta_0) \\ \Theta := \sigma_{\theta\theta}(\beta_0) \end{array} \right\} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cos\left(w_0 \pm \frac{\pi}{6}\right). \quad (10)$$

Поскольку распределение напряжений в упругой зоне диска имеет вид

$$\sigma_{rr}^{0e} = C \left(1 - \frac{1}{\rho^2}\right) + \frac{\nu + 3}{8} \frac{\sigma}{\sigma_s} (1 - \rho^2), \quad (11)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{0e} = C \left(1 + \frac{1}{\rho^2}\right) + \frac{1}{8} \frac{\sigma}{\sigma_s} (\nu + 3 - (3\nu + 1)\rho^2), \quad (12)$$

связать постоянные C и ω с радиусом пластической зоны β_0 можно из условия непрерывности радиального усилия и радиального смещения на упруго-пластической границе [8]. Сопряжение решений дает систему уравнений

$$R = \sigma_{rr}^{0e}(\beta_0), \quad \Theta = \sigma_{\theta\theta}^{0e}(\beta_0),$$

из которой с учетом соотношений (10)–(12) находим

$$C = \frac{\beta_0^2 \{ \Theta(\nu + 3)(1 - \beta_0^2) - R(\nu + 3 - (3\nu + 1)\beta_0^2) \}}{2\{\nu + 3 - (2(1 + \nu) + (1 - \nu)\beta_0^2)\beta_0^2\}}, \quad (13)$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = \frac{\omega^2}{q^2} = \frac{4(R(1 + \beta_0^2) + \Theta(1 - \beta_0^2))}{(1 - \beta_0^2)(\nu + 3 + (1 - \nu)\beta_0^2)}. \quad (14)$$

Принимая во внимание выражения (13), (14), получаем

$$A_1 := \frac{d\sigma_{rr}^{0e}(1)}{d\rho} = 2C - \frac{\nu + 3}{4} \frac{\sigma}{\sigma_s}, \quad A_2 := \sigma_{\theta\theta}^{0e}(1) - \sigma_{rr}^{0e}(1) = A_1 + \frac{\sigma}{\sigma_s}. \quad (15)$$

Таким образом, в характеристическом уравнении [1, 2, 9, 10]

$$\det A(\beta_0) = 0 \quad (16)$$

все члены определены:

$$\begin{aligned} a_{11} &= n + A_1 \frac{\sigma_s (\nu + 1)n}{E (n - 1)}, & a_{12} &= n - A_1 \frac{\sigma_s (\nu + 1)n}{E (n + 1)}, \\ a_{13} &= n - 2 + A_1 \frac{\sigma_s (n - 2 + \nu(n + 2))}{E (n + 1)}, & a_{14} &= n + 2 - A_1 \frac{\sigma_s (n + 2 + \nu(n - 2))}{E (n - 1)}, \\ a_{21} &= -1 + A_2 \frac{\sigma_s (\nu + 1)n}{E (n - 1)}, & a_{22} &= 1 - A_2 \frac{\sigma_s (\nu + 1)n}{E (n + 1)}, \\ a_{23} &= -1 + A_2 \frac{\sigma_s (n - 2 + \nu(n + 2))}{E (n + 1)}, & a_{24} &= 1 - A_2 \frac{\sigma_s (n + 2 + \nu(n - 2))}{E (n - 1)}, \\ a_{31} &= n\beta_0^{n-2}, & a_{32} &= n\beta_0^{-n-2}, & a_{33} &= (n - 2)\beta_0^n, & a_{34} &= (n + 2)\beta_0^{-n}, \\ a_{41} &= -\beta_0^{n-2}, & a_{42} &= \beta_0^{-n-2}, & a_{43} &= -\beta_0^n, & a_{44} &= \beta_0^{-n}. \end{aligned}$$

Схема метода, пример, обсуждение. Применяя к уравнению (9) разностную схему с некоторым шагом $(\bar{z} + \Delta z)/N$, строим массив значений (z_k, w_k) , $k = 0, 1, \dots, N$. Перебирая элементы этого массива, вычисляем по формуле (10) с $w_0 := w_k$ потенциально возможные значения R и Θ . Далее на основе соотношений (8) и (14) с $z := z_0 := z_k$ получаем биквадратное уравнение относительно β_0 :

$$c_1 \beta_0^4 + c_2 \beta_0^2 + c_3 = 0,$$

где

$$c_1 = R - \Theta + \frac{(1 - \nu)z^2}{2\sqrt{3}}, \quad c_2 = R + \Theta + \frac{(1 + \nu)z^2}{\sqrt{3}}, \quad c_3 = -\frac{(\nu + 3)z^2}{2\sqrt{3}}.$$

Решив это уравнение, вычисляем C , σ/σ_s , A_1 , A_2 (см. (13)–(15)) и проверяем выполнение тождества $\det A(\beta_0) \equiv 0$ (см. (16)). В случае положительного результата полагаем $\beta_{0*} := \beta_0$, $\omega_*/q := \sqrt{\sigma/\sigma_s}$.

В табл. 1 приведены решения задачи о потере устойчивости диска из несжимаемого материала ($\nu = 1/2$) для различных n и $\sigma_s/E = 0,01$. Численное интегрирование задачи

Таблиця 1. Значення критического радіуса и относительной критической скорости в зависимости от n

n	2	3	4	5	6
β_{0*}	0,7073	0,8392	0,8935	0,9225	0,9403
ω_*/q	1,7466	1,7875	1,7975	1,8011	1,8027

Коши (9) осуществлялось по методу Рунге — Кутта четвертого порядка на отрезке $[0, 2]$ с шагом $2 \cdot 10^{-7}$. Сравнение полученных с одинаковой погрешностью “точного” (табл. 1) и “приближенного” [1, 9] решений дает максимальное расхождение относительной критической скорости в 4,4%. Такой результат можно считать удовлетворительным, чтобы использовать приближенные решения для контроля расчетов, упрощенных оценок и обоснования результатов применения численных методов.

Примечательно также, что в случае $\beta_{0*} = 0$ “первая критическая скорость”, при которой диск может потерять устойчивость по эксцентричной форме, вычисляется одинаково как для условия текучести Сен-Венана [1, 2, 11], так и для условия текучести Мизеса (см. (9), (10), (14)):

$$\frac{\omega_*}{q} = \sqrt{\frac{8}{\nu + 3}}$$

1. *Ивлев Д. Д., Ершов Л. В.* Метод возмущений в теории упругопластического тела. – Москва: Наука, 1978. – 208 с.
2. *Ивлев Д. Д.* Механика пластических сред. Т. 2. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 448 с.
3. *Гузь А. Н., Бабич И. Ю.* Трехмерная теория устойчивости деформируемых тел. – Киев: Наук. думка, 1985. – 280 с.
4. *Соколовский В. В.* Теория пластичности. – Москва: Высш. шк., 1969. – 608 с.
5. *Надаи А.* Пластичность и разрушение твердых тел. В 2 т. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1954. – Т. 1. – 648 с.
6. *Гузь А. Н., Немеш Ю. Н.* Метод возмущения формы границы в механике сплошных сред. – Киев: Выща шк., 1989. – 352 с.
7. *Бицено К. Б., Граммель Р.* Техническая динамика. Т. 1. – Москва; Ленинград: ГИТТЛ, 1950. – 900 с.
8. *Бицено К. Б., Граммель Р.* Техническая динамика. Т. 2. – Москва; Ленинград: ГИТТЛ, 1952. – 640 с.
9. *Лиля Д. М., Мартынюк А. А.* О потере устойчивости вращающегося упруго-пластического кругового диска // Доп. НАН України. – 2011. – № 1. – С. 44–51.
10. *Lila D. M., Martyniuk A. A.* Stability loss of rotating elastoplastic discs of the specific form // Appl. Math. – 2011. – 2, No 5. – P. 579–585.
11. *Лиля Д. М.* Эксцентричная форма потери устойчивости вращающегося упруго-пластического диска // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С. 49–53.

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

Поступило в редакцию 25.12.2012

Д. М. Лиля

Умови текучості в задачі про нестійкість дисків, які швидко обертаються

Розвинуто спосіб дослідження методом малого параметра можливої втрати стійкості плоского суцільного кругового диска, що обертається. На підставі умови текучості Мизеса одержано у першому наближенні характеристичне рівняння відносно критичного радіуса пластичної зони. Чисельно знайдено значення критичної кутової швидкості обертання при різних параметрах диска.

D. M. Lila

The conditions of fluidity in the problem of instability of quickly rotating disks

Possible losses of stability of a rotating plane solid circular disk are studied by means of the small parameter method. Proceeding from the Mises condition of fluidity, the characteristic equation is obtained in the first approximation in respect to the critical radius of the plastic zone. The values of critical angular speed of rotation for different disk parameters are determined numerically.



УДК 539.1,621.039.5,537.57

Академік НАН України Л. А. Булавін, Ю. О. Плевачук,
В. М. Склярчук, член-кореспондент НАН України А. О. Омельчук,
Н. В. Файдюк, Р. М. Савчук, І. І. Штаблавий, В. М. Вус

Концентраційна залежність фізичних властивостей розплаву NaF-LiF-NdF_3

У широкому температурному інтервалі, включаючи температуру плавлення, досліджено температурну залежність в'язкості та термоелектрорушійної сили розплавів NaF-LiF-NdF_3 евтектичного та перитектичного складу. Показано, що незначна зміна концентрації компонентів іонної рідинної системи приводить до істотних змін в'язкості та термоелектрорушійної сили.

Унікальні властивості низки матеріалів на основі фторидів лужних та рідкісноземельних металів стали основою для створення новітніх технологій, пов'язаних із виготовленням матриць для квантових генераторів, твердих електролітів, штучних люмінофорів [1], а також для створення сучасних технологій отримання рідкісноземельних елементів та сплавів на їхній основі [2]. Одним з основних методів отримання рідкісноземельних елементів є електроліз багатоконпонентних систем галогенідів лужних та рідкісноземельних металів [3], які в розплавленому стані утворюють іонні рідини [4]. На сьогодні фізичні властивості таких розплавів практично не досліджені. Є окремі публікації, що містять інформацію про в'язкість, електропровідність та термоелектрорушійну силу евтектичних складів потрійних систем NaF-LiF-LaF_3 [5] та NaF-LiF-NdF_3 [6] у розплавленому стані, а також про рентгеноструктурні дослідження вказаних розплавів [7].

Методами диференціально-термічного, хімічного та рентгенофазового аналізу встановлено [8], що в потрійній системі NaF-LiF-NdF_3 утворюються подвійні сполуки NaNdF_4 та $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$, які плавляться інконгруентно.

Потрійна евтектика (E) відповідає складу (% (мол.)): NaF (33,0)– LiF (53,0)– NdF_3 (14,0) і має температуру плавлення (853 ± 2) К. Перша перитектика (P_1), що характеризує утворення сполуки NaNdF_4 , має температуру плавлення (868 ± 2) К і відповідає складу (% (мол.)): NaF (39,0)– LiF (45,0)– NdF_3 (16,0). Друга перитектика (P_2) має температуру плавлення (883 ± 2) К і відповідає складу % (мол.): NaF (41,0)– LiF (44,0)– NdF_3 (15,0).

© Л. А. Булавін, Ю. О. Плевачук, В. М. Склярчук, А. О. Омельчук, Н. В. Файдюк, Р. М. Савчук,
І. І. Штаблавий, В. М. Вус, 2013

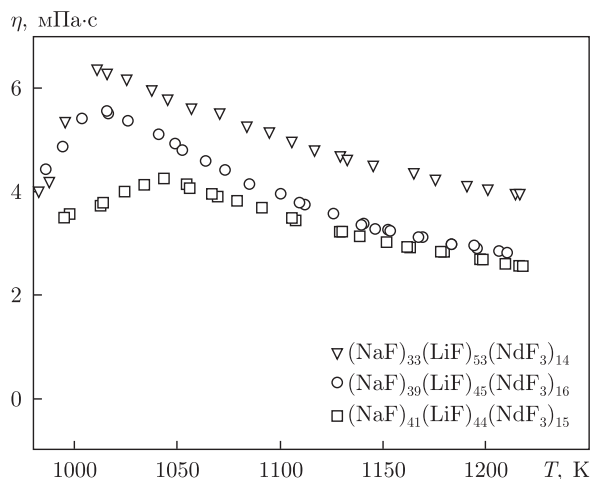


Рис. 1. Температурна залежність в'язкості розплавлених зразків евтектичного та перитектичного складів потрійної системи NaF–LiF–NdF₃

Метою даної роботи є дослідження впливу концентрації компонентів розплаву на в'язкість та термоелектрорушійну силу евтектичного та перитектичних складів потрійної системи NaF–LiF–NdF₃.

Для досліджень нами використані зразки зазначених вище складів, які виготовлені з відповідних ретельно зневоднених реактивів кваліфікації “ч. д. а.” або “х. ч.” у платинових тиглях в атмосфері аргону шляхом їх плавлення при температурі 1100 К.

Температурну залежність в'язкості досліджували методом згасаючих крутильних коливань за методикою Швидковського [9] на установці, описаній в [10]. Досліджувані зразки по черзі вміщували в контейнер установки та нагрівали до максимальної температури експерименту $T_{\max} = 1300$ К. Далі за умов термостатування зразки охолоджували. Знайдені значення в'язкості як функції температури для всіх трьох зразків наведено на рис. 1.

З даних на рис. 1 видно, що для кожного із досліджених зразків існує певна температура, нижче якої знайдене експериментально значення в'язкості не збільшується зі зменшенням температури. Для зразка E вона становить $T_E^\eta = (1005 \pm 5)$ К, для зразка P_1 — $T_{P_1}^\eta = (1010 \pm 5)$ К і, нарешті, для зразка P_2 вона дорівнює $T_{P_2}^\eta = (1045 \pm 5)$ К. Слід зазначити, що різниця між виявленими характеристичними температурами та температурами плавлення досліджених зразків E , P_1 та P_2 в межах похибки експерименту приблизно однакова. Наявність таких особливих точок, які розташовані вище температур плавлення зразків приблизно на (150–160) К, легко пояснити тим, що нижче вказаних температур розплав у разі охолодження перестає бути однорідним. Розплав знаходиться в нерівноважному стані, який обумовлений динамікою розкладу подвійних сполук NaNdF_4 та $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$. Подібні аномальні температурні залежності в'язкості спостерігалися [11] раніше і для інших неоднорідних рідинних систем. У цьому випадку формули, які дозволяють знайти в'язкість за допомогою методу згасаючих коливань циліндра, що заповнений однорідною рідиною за методикою Швидковського [10], не є правомірними.

Зауважимо, що при будь-якій температурі в'язкість розчину евтектичного складу більша за в'язкість розчину першого перитектичного складу, яка, в свою чергу, більша за в'яз-

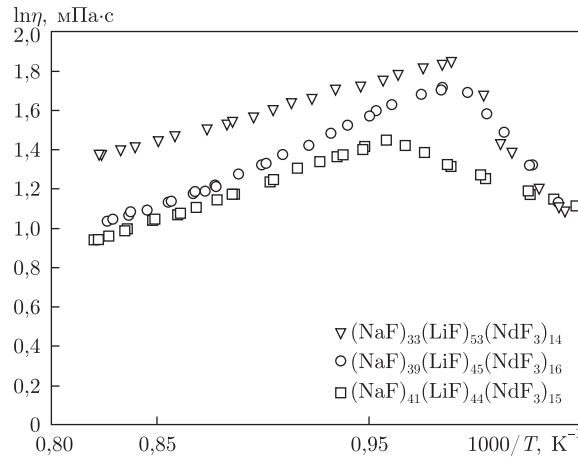


Рис. 2. Температурна залежність в'язкості розплавів NaF–LiF–NdF₃ за Ареніусом

кість розчину другого перитектичного складу. Вище вказаних температур T_E^η , $T_{P_1}^\eta$, $T_{P_2}^\eta$ температурна залежність в'язкості відповідних зразків апроксимувалася рівнянням Ареніуса

$$\eta = \eta_0 e^{Q/RT}, \quad (1)$$

де Q — енергія активації в'язкої течії розплаву.

На рис. 2 наведено температурну залежність в'язкості досліджених розплавів у логарифмічному масштабі. Обробка експериментальних даних методом найменших квадратів дала такі енергії активації в'язкої течії досліджених зразків: $Q_1 = 21 \pm 3$ кДж/моль — для евтектичного складу, $Q_2 = 37 \pm 3$ кДж/моль — для складу першої перитектики, $Q_3 = 32 \pm 3$ кДж/моль для складу другої перитектики.

Аналіз температурної залежності в'язкості досліджених зразків показав, що склад досліджених зразків істотно впливає на в'язкість іонного розплаву даної потрійної системи в усьому дослідженому інтервалі температур. Причому навіть незначна зміна концентрації фторидів неодиму та літію (приблизно в межах декількох мольних процентів) приводить до зміни в'язкості в 1,5 раза.

Вимірювання термоелектрорушійної сили виконано нами за стандартною методикою [12] шляхом створення різниці температур (10–20) К вздовж зразка. Температуру та електроорушійну силу визначали за допомогою вольфрам-ренієвих термопар WRe 5/20.

Залежність коефіцієнта термоелектрорушійної сили S від температури для трьох досліджених зразків наведено на рис. 3. Для кожного зразка при нагріванні від температури плавлення на (50–70) К термоелектрорушійна сила зменшується від величини $S \approx 1000$ мкВ/К до нуля, потім стає величиною від'ємною і при подальшому нагріванні (приблизно через 50 К) досягає мінімального значення $\sim (-1000$ мкВ/К), після чого починає плавно зростати. На відміну від системи NaF–LiF–LaF₃ [5], далі у всьому досліджуваному інтервалі температур $S(T)$ залишається від'ємною величиною.

Зауважимо, що незначні зміни концентрації ($\sim 1\%$) відповідних компонент рідинної системи приводять до досить значної зміни в залежностях $S(T)$. Так, перехід від однієї перитектики до іншої приводить до зміщення мінімуму температурної залежності термоелектрорушійної сили приблизно на 50 К.

Аналіз рис. 3 показує, що на залежностях $S(T)$ існують особливі точки, при яких змінюється знак температурної похідної dS/dt — це точки мінімуму $S(T)$ при температурах

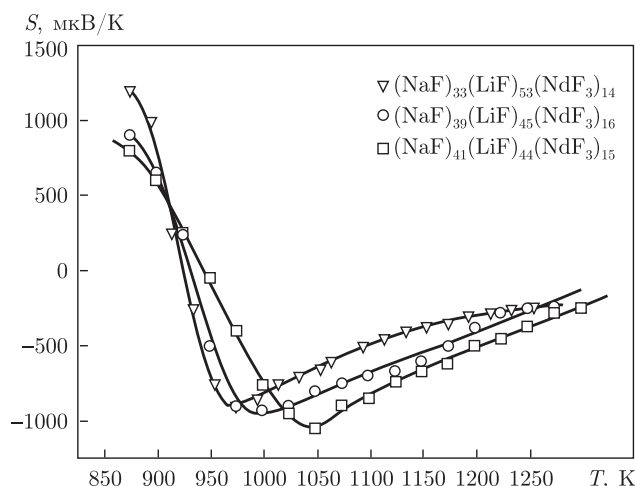


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта термоелектрорушійної сили розплавлених зразків евтектичного та перитектичного складів потрійної системи NaF–LiF–NdF₃

$T_1^S = (970 \pm 5)$ K, $T_2^S = (990 \pm 5)$ K, $T_3^S = (1040 \pm 5)$ K, відповідно для зразка евтектичного складу та двох зразків перитектичного складу.

На нашу думку, однією з причин особливої поведінки і великих абсолютних значень термо-ЕРС (~ 1000 мкВ/К) порівняно з аналогічними величинами для розплавлених металів (~ 10 мкВ/К) і напівпровідників (~ 100 – 200 мкВ/К) є перенос тепла іонами, що може давати істотний внесок в термо-ЕРС. Цей внесок може бути чутливим до іонно-молекулярної структури досліджених сольових розплавів [13].

Зауважимо, що досліджені іонні рідинні системи є полігенними розчинами і містять цілий набір частинок та атомів різного сорту. Значення термо-ЕРС $S(T)$ в таких іонних рідинних системах може бути проаналізовано за формулою, яку легко отримати з [13]

$$S = \frac{1}{e_0 T} \sum \frac{Q_i^+}{z_i} t_i^+ - \frac{1}{e_0 T} \sum \frac{Q_i^-}{z_i} t_i^- - \frac{Q_e^-}{e_0 T} t_e + A, \quad (2)$$

де e_0 — заряд електрона; Q_i^+ — теплота переносу i -го позитивного іона; Q_i^- — теплота переносу i -го негативного іона; Q_e^- — теплота переносу електрона; z_i — зарядове число іона; t_i^+ — парціальний внесок в перенесений заряд i -го типу позитивного іона; t_i^- — парціальний внесок в перенесений заряд i -го типу негативного іона; t_e — парціальний внесок електронів у перенесений заряд; A — константа для даної іонної рідинної системи, якої можна позбутися, записавши різницю рівнянь для двох зразків з різною, але близькою концентрацією компонентів дослідженого розплаву.

Як випливає з формули (2), знак термо-ЕРС для кожної температури визначається як величиною теплоти переносу заряджених частинок, так і парціальним внеском певної зарядженої частинки в перенесений заряд. Формула (2) дозволяє проаналізувати поведінку термо-ЕРС в особливих точках, а саме: при $S = 0$ та при $dS/dT = 0$.

Таким чином, проведені дослідження температурних залежностей в'язкості та термоелектрорушійної сили рідинної іонної системи NaF–LiF–NdF₃ для зразків евтектичного та перитектичних складів в інтервалі від температур плавлення $\sim (850 \div 880)$ K до температури ~ 1300 K показали, що для різних концентрацій компонент системи залежності $S(T)$ і $\eta(T)$ мають подібну форму, але значно відрізняються за ве-

личною. Так, зміна концентрації розплаву від перитектичного складу P_2 до евтектичного E веде до зміни в'язкості іонної рідинної системи в 1,5 раза. Для вказаних трьох зразків знайдено температури, при яких відбувається зміна знака похідної від термо-ЕРС за температурою, — точки мінімуму $S(T)$. Показано, що в межах похибки експерименту знайдені температури збігаються з температурами, нижче яких рідинні іонні системи NaF-LiF-NdF_3 евтектичного та перитектичного складів перестають бути однорідними рідинними системами. На нашу думку, існування температурного інтервалу неоднорідності (130–160) К дослідженої рідинної системи може бути пояснено динамікою інконгруентного розкладу подвійних сполук NaNdF_4 та $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$.

1. Кузнецов С. В., Осико В. В., Ткаченко Е. А., Федоров П. П. Неорганические нанокториды и наноккомпозиты на их основе // Усп. химии. – 2006. – **75**, № 12. – С. 1193–1211.
2. Редкоземельные элементы. Технология и применение / Под ред. Ф. Виллани / Пер. с англ. – Москва: Металлургия, 1985. – 376 с.
3. Ковалевский В. А., Шимаков В. И. Электропроводность расплавленных смесей эвтектики LiCl-KCl с хлоридами редкоземельных элементов // Журн. физ. химии. – 2011. – **85**, № 1. – С. 141–145.
4. Булавін Л. А. Нейтронна діагностика рідкого стану. – Чорнобиль: Ін-т проблем безпеки АЕС, 2012. – 532 с.
5. Плевачук Ю. О., Склярчук В. М., Штаблавий І. І. та ін. Фізичні властивості рідинної системи, що утворилась після плавлення евтектики NaF-LiF-LaF_3 // Ядерна фізика та енергетика. – 2012. – **13**, № 2. – С. 153–159.
6. Bulavin L., Plevachuk Yu., Sklyarchuk V. et al. Physical properties of liquid NaF-LiF-LaF_3 and NaF-LiF-NdF_3 eutectic alloys // J. Nuclear Materials. – 2013. – **433**, Iss. 1–3. – P. 329–333.
7. Сокольский В. Э., Роик А. С., Казимиров В. П. и др. Структура эвтектики NaF-LiF-LaF_3 в твердом и расплавленном состоянии // Неорган. материалы. – 2012. – **48**, № 4. – С. 416–422.
8. Faidyuk N. V., Savchuk R. M., Fedorov Ia. V. Interaction in the system NaF-LiF-NdF_3 // Book of poster abstracts 24-th EUCHEM 2012. – Molten Salts and Ionic Liquids Conference. – August 5–10, 2012. – Newport, UK. – 2012. – P. 95.
9. Шведковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – Москва: Гостехиздат, 1955. – 312 с.
10. Булавін Л. А., Плевачук Ю. О., Склярчук В. М. Критичні явища розшарування в рідинах на Землі та в Космосі. – Київ: Наук. думка, 2011. – 280 с.
11. Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. – Москва: Наука, 1980. – 294 с.
12. Булавін Л. А., Соколовський Б. І., Плевачук Ю. О., Склярчук В. М. Перехід метал-неметал в іонно-електронних рідинах. – Київ: АСМІ, 2008. – 320 с.
13. Катлер М. Жидкие полупроводники. – Москва: Мир, 1980. – 256 с.
14. Белащенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. – Москва: Атомиздат, 1970. – 396 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Львівський національний університет
ім. Івана Франка
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшло до редакції 01.04.2013

Академик НАН Украины Л. А. Булавин, Ю. А. Плевачук, В. М. Склярчук,
член-корреспондент НАН Украины А. О. Омельчук, Н. В. Файдюк,
Р. Н. Савчук, І. І. Штаблавий, В. М. Вус

**Концентрационная зависимость физических свойств расплава
NaF–LiF–NdF₃**

В широком температурном интервале, включая температуру плавления, исследована температурная зависимость вязкости и термоэлектродвижущей силы расплавов NaF–LiF–NdF₃ эвтектического и перитектического составов. Показано, что незначительное изменение концентрации компонентов ионной жидкостной системы приводит к существенным изменениям вязкости и термоэлектродвижущей силы.

Academician of the NAS of Ukraine L. A. Bulavin, Yu. A. Plevachuk,
V. M. Sklyarchuk, Corresponding Member of the NAS of Ukraine A. O. Omelchuk,
N. V. Faidiuk, R. M. Savchuk, I. I. Shtablavyj, V. M. Vus

**Concentration dependence of physical properties of NaF–LiF–NdF₃
melt**

The temperature dependence of the viscosity and the thermoelectromotive force of NaF–LiF–NdF₃ melts in eutectic and peritectic compositions has been investigated in a wide range of temperatures including the melting temperature. It has been shown that a small variation of concentrations of ionic liquid system components leads to substantial changes of the viscosity and the thermoelectromotive force.

Д. А. Гаврюшенко

Вплив радіаційного опромінення на характеристики фазових переходів у рідинних системах

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

Показано, що дія радіаційного опромінення на рідинну систему призводить до зменшення конфігураційної ентропії, що, в свою чергу, викликає зміни хімічних потенціалів компонентів рідкої системи, а також хімічних потенціалів співіснуючих з нею фаз. Продемонстровано, що зміна термодинамічних потенціалів під дією радіаційного опромінення з необхідністю призводить до зсуву точок фазових переходів першого роду. Наведено оцінки цих зсувів.

Створення ядерних енергетичних установок нового покоління вимагає подальшого розвитку радіаційної фізики й радіаційного матеріалознавства. Насамперед, це зумовлено фізичними процесами, що відбуваються в таких установках, і, як наслідок, використанням якісно інших конструкційних матеріалів. Особливе місце серед ядерних реакторів нового покоління займають рідкосольові ядерні реактори, паливом для яких є радіоактивний розплав, а саме: хімічні сполуки радіоактивного елемента (урану або плутонію) із фтором, розчинені в розплаві неорганічних солей (Li, Na, KF й ін.) [1].

У рідкосольових ядерних реакторах тепло генерується прямо в розплавленій солі, яка одночасно є і паливом, і теплоносієм, тому важливо детально дослідити особливості процесів теплопередачі та інших процесів переносу в таких системах як у штатних, так і нештатних режимах роботи реактора, адже одною з головних переваг таких систем повинна бути повільна реакція на зростання температури. Також важливо знати тиск парів розплавлених солей та їх радіаційну стабільність [2].

Крім того, часто радіаційному опроміненню піддаються різні біологічні системи. Протягом багатьох років вивчається вплив іонізуючого опромінення на живі організми, тканини, клітини тощо. Проте в цих дослідженнях не приділяється достатньої уваги впливу радіаційного опромінення саме на рідини, які містяться в біологічних об'єктах, хоча цей вплив може бути істотним.

Оскільки радіаційне опромінення призводить до зміни термодинамічних властивостей рідини, а саме до зміни хімічного потенціалу рідини та її компонентів під дією опромінення, то воно повинно призвести також до зміни характеристик фазових переходів першого роду в таких системах під дією радіаційного опромінення, зокрема до зсуву температури та тиску фазових переходів у випадку врахування ентропійного фактора в хімічному потенціалі системи. Крім того, зміна хімічних потенціалів в цьому випадку з необхідністю повинна призвести до відповідної зміни розчинності твердих тіл у рідині.

Зміна характеристик фазово-структурних перетворень під опроміненням із необхідністю проявляється в зміні термодинамічних характеристик речовини. Саме ця зміна та деякі її наслідки буде розглянуто нижче.

Стан речовини, що знаходиться під опроміненням, не є рівноважним, опромінення викликає систематичне відхилення від рівноваги. З ростом швидкості генерації квазічастинок,

яка характеризує дію опромінення, це відхилення зростає. При цьому рівноважний стан, що реалізується при відсутності опромінення, змінюється і утворює сукупність станів, які називають термодинамічною гілкою. У скінченному околі рівноважного стану термодинамічна гілка є стійкою, при великих відхиленнях стають значними нелінійні зворотні взаємозв'язки і термодинамічна гілка перестає бути стійкою. В області стійкості термодинамічної гілки, використовуючи гіпотезу про існування локальної рівноваги, можливо однозначно ввести локальні термодинамічні функції і розглядати фазові переходи в рамках співвідношень термодинаміки [3].

Розглянемо вплив опромінення на протікання можливих фазових переходів першого роду в рідинах, таких як кипіння і кристалізація. Температура T_0 та тиск p_0 відповідного фазового переходу визначаються умовами термодинамічної рівноваги, які набувають вигляду рівняння для кипіння

$$\mu_l(T_0, p_0) = \mu_g(T_0, p_0) \quad (1)$$

та рівняння для кристалізації

$$\mu_l(T_0, p_0) = \mu_s(T_0, p_0), \quad (2)$$

де $\mu_l(T_0, p_0)$, $\mu_g(T_0, p_0)$ та $\mu_s(T_0, p_0)$ — хімічні потенціали рідини, газу та твердого тіла в точці фазового переходу відповідно.

Нехай під дією постійного в часі та однорідного в просторі джерела опромінення генерується один вид нових квазічастинок (збуджених молекул, точкових дефектів тощо). Залежність хімічного потенціалу незбуджених молекул $\mu_l(T, p, x_l)$ від концентрації останніх x_l має вигляд

$$\mu_l(T, p, x_l) = \mu_{l0}(T, p) + kT \ln[\gamma_l(T, p, x_l)x_l], \quad (3)$$

де $\mu_{l0}(T, p)$ — хімічний потенціал “чистої” рідини (тобто рідини при відсутності радіаційного опромінення); $\gamma_l(T, p, x_l)$ — коефіцієнт активності системи незбуджених молекул. Зауважимо, що формулу (3) записано для випадку, коли під дією радіаційного опромінення генерується лише один вид квазічастинок, але її можна узагальнити і на більш складні випадки.

Враховуючи очевидне співвідношення $x_l + x_{ex} = 1$, де x_{ex} — концентрація квазічастинок, перепишемо формулу (3) у вигляді

$$\mu_l(T, p, x_{ex}) = \mu_{l0}(T, p) + kT \ln \gamma_l(T, p, x_l) + kT \ln(1 - x_{ex}). \quad (4)$$

Для спрощення подальших розрахунків вважатимемо бінарний розчин “незбуджені частинки — збуджені частинки” ідеальним, тобто покладемо $\gamma_l(T, p, x_l) \equiv 1$, що можна зробити, якщо компоненти розчину є досить схожими як щодо їх форми і розміру молекул, так і щодо їх взаємодії. В нашому випадку збуджені і незбуджені молекули не відрізняються формою та розміром, проте їх взаємодія може бути різною, тому далі розглядатимемо випадок малих концентрацій збуджених молекул $x_{ex} \ll 1$. Тоді вираз (4) набуває вигляду

$$\mu_l(T, p, x_{ex}) = \mu_{l0}(T, p) - kT x_{ex}. \quad (5)$$

Аналіз формули (5) вказує на те, що при наявності збуджених молекул з малою концентрацією x_{ex} крива температурної залежності хімічного потенціалу (термодинамічного потенціала

лу Гіббса) рідини завжди зсувається вниз на величину kT_0x_{ex} , що описує відповідне зменшення хімічного потенціалу. Таке ж зменшення хімічного потенціалу при малих значеннях kT_0x_{ex} можна отримати при підвищенні температури на величину δT . Справді,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p, x_{ex}} \delta T = kT_0x_{ex} \quad (6)$$

або

$$\delta T = \frac{kT_0}{s(T_0, p_0)}x_{ex}, \quad (7)$$

де s — ентропія, розрахована на одну молекулу. Таким чином, можна ввести ефективну температуру фазового переходу T_{ref} [4]:

$$T_{\text{ref}} = T_0 + \frac{kT_0}{s(T_0, p_0)}x_{ex}. \quad (8)$$

Термодинамічний підхід, розвинутий вище, справедливий для системи, що знаходиться в ізотермічних умовах. Якщо розглядати систему в ізобаричних умовах, то поява збуджених молекул призводить до зміни тиску δp , величина якого задається таким виразом:

$$\delta p = -\frac{kTx_{ex}}{v_l}, \quad (9)$$

де v_l — об'єм, розрахований на одну молекулу. Отже, в цьому випадку можна ввести ефективний тиск фазового переходу p_{ref} :

$$p_{\text{ref}} = p_0 - \frac{kTx_{ex}}{v_l}. \quad (10)$$

Отримані результати щодо зміни значення хімічних потенціалів під дією радіаційного опромінення дозволяють дослідити вплив радіаційного опромінення на явища фізико-хімічної природи, характер протікання яких визначається співвідношеннями між відповідними хімічними потенціалами, а саме: фазові переходи, розчинність, хімічні реакції та просторовий розподіл речовини поблизу твердої поверхні, властивості якої також змінюються під дією опромінення.

Розглянемо зміну характеристик фазових переходів під дією радіаційного опромінення. Як було зазначено вище, умовою фазової рівноваги під час фазового переходу є рівність хімічних потенціалів речовин в обох фазах. При дії радіаційного опромінення при сталому тиску її необхідно переписати у вигляді

$$\begin{aligned} \mu_{10}(T_{\text{ref}}) + kT_{\text{ref}} \ln[\gamma_1(T_{\text{ref}}, (x_{ex})_1)(1 - (x_{ex})_1)] = \\ = \mu_{20}(T_{\text{ref}}) + kT_{\text{ref}} \ln[\gamma_2(T_{\text{ref}}, (x_{ex})_2)(1 - (x_{ex})_2)], \end{aligned} \quad (11)$$

де T_{ref} є новою температурою фазового переходу (в загальному випадку $T_{\text{ref}} \neq T_0$), а індекси один та два відносяться до різних фаз. У випадку, коли $x_{ex} \ll 1$, розчин можна розглядати як ідеальний (тобто вважати, що $\gamma \equiv 1$), і, враховуючи, що $k\delta T = k(T_{\text{ref}} - T_0)$ є величиною одного порядку малості з kT_0x_{ex} , для температурного зсуву отримуємо такий вираз:

$$\delta T = \frac{kT_0^2}{q(T_0, p_0)}[(x_{ex})_2 - (x_{ex})_1], \quad (12)$$

де $q(T_0, p_0)$ — питома прихована теплота фазового переходу.

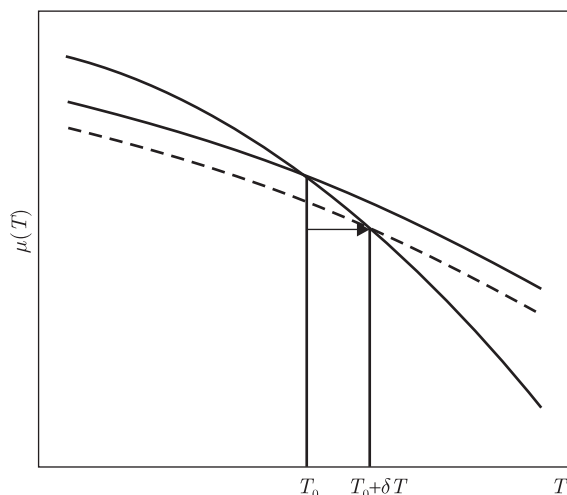


Рис. 1. Зсув температури фазового переходу при сталому тиску, обумовлений ентропійними ефектами при радіаційному опроміненні

Розглянемо випадок фазової рівноваги рідина — пара. Нехай в цьому випадку індекс 2 відноситься до рідкої фази, а індекс 1 — до пари.

Величина концентрації квазічастинок (збуджених молекул) залежить від швидкості їх генерації та швидкості розпаду (тобто часу їх життя). Швидкість генерації збуджених молекул пропорційна густині речовини і перерізу збудження молекул.

У випадку фазової рівноваги “рідина — пара” густина рідини більше густини пари, але час життя збудженого стану молекул пари може бути значно більшим за час життя збудженого стану молекул рідини, наприклад, якщо він визначається зіткненням молекул. Тому для однокомпонентної речовини у випадку, коли час життя збудженого стану молекул пари не перевершує часу життя збудженого стану молекул рідини, виконується співвідношення $(x_{ex})_l > (x_{ex})_g$, тобто температура кипіння збільшується (див. рис. 1). У протилежному випадку може виконуватися співвідношення $(x_{ex})_l < (x_{ex})_g$. Тоді температура кипіння буде зменшуватися.

У випадку багатокомпонентних рідин переріз збудження частинок різних компонентів може бути різним. Тому, якщо випаровуються в основному частинки, які мають більше значення перерізу збудження, може виконуватись умова $(x_{ex})_l < (x_{ex})_g$, і температура кипіння зменшується. Зазначимо, що можливе існування екзотичного випадку $T = T_0$, який реалізується при очевидній умові $(x_{ex})_l = (x_{ex})_g$.

Розглянемо випадок фазової рівноваги “рідина — тверде тіло”. Нехай тепер індекс 2 відноситься до твердого тіла, а індекс 1 — до рідини.

Густини рідкої і твердої фаз речовини та перерізи збудження молекул рідкої і твердої фази практично однакові, але час життя збудженого стану молекул твердої фази, зазвичай, значно менший за час життя збудженого стану молекул рідини. Це пов’язано з тим, що енергія збудження однієї молекули в кристалі може швидко перерозподілятися між іншими молекулами кристала.

Отже, зазвичай, $(x_{ex})_s < (x_{ex})_l$ і тому температура плавлення зменшується. Але, якщо внаслідок деяких причин має місце протилежний випадок, — температура плавлення буде збільшуватися. Також можливе існування випадку $T_{ref} = T_0$, який реалізується при умові $(x_{ex})_s = (x_{ex})_l$.

Нарешті, розглянемо випадок фазової рівноваги “газ — тверде тіло”. Тепер індекс 2 відноситься до твердого тіла, а індекс 1 — до газу.

Перерізи збудження молекул однокомпонентної речовини у газовій і твердій фазах практично однакові. Густина твердої фази значно перевищує густину газової фази, але час життя збудженого стану молекул твердої фази зазвичай значно менший за час життя збудженого стану молекул газу.

Тому для однокомпонентної речовини, залежно від конкретних значень швидкості генерації збуджених молекул та швидкості їх розпаду у газовій і твердій фазах, можливі різні співвідношення між кількістю збуджених молекул у цих фазах. Тоді, якщо $(x_{ex})_s > (x_{ex})_g$, то температура сублімації збільшується, а в протилежному випадку — зменшується.

У випадку багатокомпонентних рідин, коли перерізи збудження частинок різних компонент відрізняються, співвідношення між концентраціями збуджених молекул у газовій і твердій фазах для різних компонент також може бути різним. Це дає можливість розділу компонент речовини за допомогою її сублімації під опроміненням.

Умову фазової рівноваги під час фазового переходу під дією радіаційного опромінення при сталій температурі можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \mu_{10}(p_{\text{ref}}) + kT_0 \ln[\gamma_1(p_{\text{ref}}, (x_{ex})_1)(1 - (x_{ex})_1)] = \\ = \mu_{20}(p_{\text{ref}}) + kT_0 \ln[\gamma_2(p_{\text{ref}}, (x_{ex})_2)(1 - (x_{ex})_2)], \end{aligned} \quad (13)$$

де p_{ref} є новим ефективним тиском фазового переходу (в загальному випадку $p_{\text{ref}} \neq p_0$), а індекси 1 та 2 відносяться до різних фаз. Виконуючи описану вище процедуру у випадку, коли $e_{ex} \ll 1$, для зсуву тиску отримаємо такий вираз:

$$\delta p = -\frac{kT_0}{v_2 - v_1} [(x_{ex})_2 - (x_{ex})_1], \quad (14)$$

де v_1 та v_2 — об’єм, що припадає на одну частинку фази 1 та 2 відповідно.

На рис. 2 зображено відповідний зсув тиску фазового переходу першого роду за умови сталої температури.

Якщо індекс 2 відноситься до твердого тіла, а індекс 1 — до рідини (випадок фазової рівноваги рідина — тверде тіло), то тиск плавлення залежно від знака $[(x_{ex})_s - (x_{ex})_l]$, тобто залежно від густини речовини в різних фазах, перерізу збудження молекул різних фаз та часу їх життя, може зменшуватися, збільшуватися або залишатися незмінним.

У випадку фазової рівноваги рідина — пара індекс 2 відноситься до рідкої фази, а індекс 1 — до пари. Тоді, якщо $(x_{ex})_l < (x_{ex})_g$, то тиск кипіння зменшується, а в протилежному випадку — збільшується. Випадок $p_{\text{ref}} = p_0$ реалізується при умові $(x_{ex})_l = (x_{ex})_g$.

Нарешті, розглянемо випадок фазової рівноваги газ — тверде тіло. Нехай в цьому випадку індекс 2 відноситься до твердого тіла, а індекс 1 — до газу. Тоді, якщо $(x_{ex})_s < (x_{ex})_g$, то тиск сублімації зменшується, а в протилежному випадку — збільшується.

У випадку багатокомпонентної речовини знак і величина зміни тиску для різних компонент можуть бути різними, що дає можливість поділу багатокомпонентної речовини на її окремі компоненти.

Підкреслимо, що викликана радіаційним опроміненням зміна температури (при сталому тиску) та тиску (при сталій температурі) в даному випадку призводить і до відповідних структурних змін у речовині, зокрема, до зміни функцій розподілу за координатами в ізобарично-ізотермічному ансамблі [5].

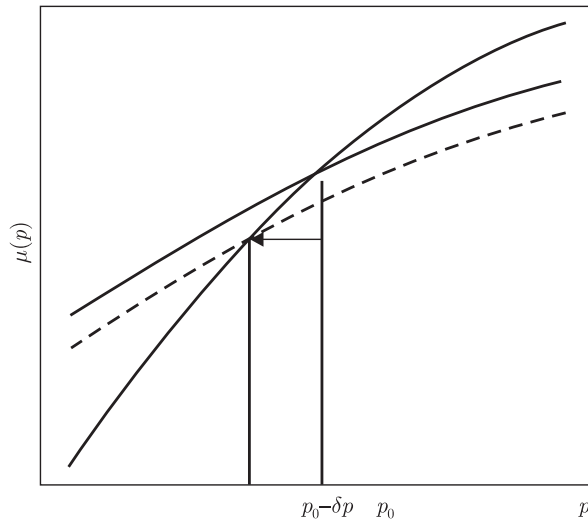


Рис. 2. Зсув тиску фазового переходу при сталій температурі, обумовлений ентропійними ефектами при радіаційному опроміненні

Таким чином, одержані результати дозволяють зробити такі висновки.

1. Дія радіаційного опромінення на рідинну систему призводить до зменшення кофігураційної ентропії, що, в свою чергу, викликає зміни хімічних потенціалів компонентів рідкої системи, а також хімічних потенціалів співіснуючих з нею фаз.

2. Дія радіаційного опромінення призводить до збудження частини молекул різних фаз, що призводить до зменшення хімічних потенціалів.

3. Зміна хімічних потенціалів під дією радіаційного опромінення з необхідністю призводить до зсуву точок фазових переходів першого роду.

4. Залежно від властивостей речовини в різних фазах (густини, перерізу розсіяння та збудження, часу життя збудженої молекули тощо) і характеристик опромінення (типу частинок опромінення, їх спектра, густини потоку та флюенсу) можливий зсув як температури фазового перетворення при сталому тиску, так і відповідного тиску переходу при сталій температурі.

1. Новиков В. М., Игнатъев В. В., Федулов В. И., Чередников В. Н. Жидкосольевые ЯЭУ: перспективы и проблемы. – Москва: Энергоатомиздат, 1990. – 192 с.
2. Бзнуни С. А., Барашенков В. С., Жамкочян В. М. и др. Перспективные электроядерные системы // Физика ЭЧАЯ. – 2003. – 34, № 4. – С. 977–1032.
3. Климонтович Ю. Л. Статистическая теория открытых систем. – Москва: ТОО “Янус”, 1995. – 624 с.
4. Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Kulish M. P. et al. Influence of radiation on fluid system physical properties // Physics of liquid matter: modern problems: Proc. 4th Int. conf., Kyiv, 2008. – Kyiv, 2008. – P. 238.
5. Сысоев В. М. Молекулярные функции распределения в изотермическом-изобарическом ансамбле // Физика жидкого состояния. – 1986. – Вып. 14. – С. 84–89.

Д. А. Гаврюшенко

Влияние радиационного излучения на характеристики фазовых переходов в жидкостных системах

Показано, что воздействие радиационного излучения на жидкостную систему приводит к уменьшению конфигурационной энтропии, что, в свою очередь, вызывает изменения химических потенциалов жидкостной системы, а также сосуществующих с ней фаз. Продемонстрировано, что изменение термодинамических потенциалов системы под воздействием радиационного излучения с необходимостью приводит к сдвигу точек фазовых переходов первого рода. Приведены оценки таких сдвигов.

D. A. Gavryushenko

The influence of irradiation on phase transition properties in fluid systems

It is shown that the irradiation decreases the configuration entropy of a fluid system and changes its chemical potentials and those of the coexisting phases. It is demonstrated that a change of the thermodynamic potentials under the action of irradiation results in a change of the points of first-kind phase transitions.



УДК 536,7;541.122

М. І. Іванов, В. В. Березуцький, М. О. Шевченко, В. Г. Кудін,
В. С. Судавцова

Взаємодія в сплавах систем, що містять європій

(Представлено членом-кореспондентом НАН України А. В. Рагулею)

Методом калориметрії вивчено термохімічні властивості розплавів Eu–Pd(Pt) при 1300 K ($0 < x_{Pd} < 0,37$ і $0 < x_{Pt} < 0,36$), Al–Eu при 1300 K ($0,59 < x_{Eu} < 1$) та 1473 K ($0 < x_{Eu} < 0,21$), Eu–Sn при 1300 K ($0 < x_{Sn} < 0,16$) та 1250 K ($0,7 < x_{Sn} < 1$), Cu–Eu при 1480 K ($0 < x_{Eu} < 0,23$ і $0,43 < x_{Eu} < 1$), Ag–Eu при 1473 K ($0 < x_{Eu} < 0,37$) та 1300 K ($0,41 < x_{Eu} < 1$). За допомогою моделі ідеальних асоційованих розчинів (IAP) розраховано ентальпії і ентропії утворення сполук у рідких і твердих сплавах, активності компонентів і асоціатів, енергії Гіббса та ентропії змішування розплавів цих систем та зроблено критичний аналіз їх діаграм стану. Більшість згаданих систем характеризуються інтенсивною міжкомпонентною взаємодією. Оцінено термодинамічні властивості потрібних розплавів Al–Eu–метал.

Рідкісноземельні елементи (Ln) широко використовуються як легуючі добавки до різних металів, в тому числі алюмінію, олова, міді та срібла. Наприклад, сплави алюмінію з Ln знаходять застосування в металургійній промисловості як розкиснювачі, десульфуратори та модифікатори сталі. Паладій, платина і матеріали на їх основі використовуються як каталізатори в ряді важливих хімічних процесів. Для дослідження шляхів покращення їх каталітичних властивостей необхідно знати характер взаємодії Pd і Pt з різними хімічними елементами, в тому числі Ln і Al. Однак термодинамічні характеристики таких сплавів і тип взаємодії з багатьма з лантаноїдів не вивчені, а деякі спроби їх оцінки викликають сумніви.

Незважаючи на важкодоступність європію та ітербію, ці елементи мають нетипову для інших лантаноїдів електронну структуру атомів, відповідно їх сплави з Pd і Pt можуть мати деякі особливі властивості. Експериментальне дослідження таких сплавів є дуже складним навіть у порівнянні з аналогічними системами Pd(Pt)–Ln внаслідок вкрай невігідного поєднання леткості Eu і Yb і тугоплавкості Pd і Pt. Слід відзначити, що гомогенні рідкі фази системи Eu–Pt взагалі не існують при жодних температурах для значного інтервалу складів $x_{Pt} > 0,5$. У зв'язку з цим нами вперше методом калориметрії вивчені термохімічні властивості розплавів Eu–Pd(Pt) при 1300 K в концентраційних інтервалах $0 < x_{Pd} < 0,37$

© М. І. Іванов, В. В. Березуцький, М. О. Шевченко, В. Г. Кудін, В. С. Судавцова, 2013

і $0 < x_{Pt} < 0,36$. Ентальпії змішування розплавів Al–Eu визначено при 1300 К з боку Європію ($0,59 < x_{Eu} < 1$) та при 1473 К з боку алюмінію ($0 < x_{Eu} < 0,21$). Розплави Eu–Sn досліджували в інтервалах концентрацій $0 < x_{Sn} < 0,16$ при 1300 К і $0,7 < x_{Sn} < 1$ при 1250 К. Розплави Cu–Eu вивчено при 1480 К в інтервалах $0 < x_{Eu} < 0,23$ та $0,43 < x_{Eu} < 1$. Розплави Ag–Eu вивчено при 1473 К для $0 < x_{Eu} < 0,37$ і при 1300 К для $0,41 < x_{Eu} < 1$.

Термодинамічні властивості сплавів усіх розглянутих систем Eu–Me (Me = Al, Sn, Pd, Pt, Cu, Ag) розраховано за моделлю ідеальних асоційованих розчинів (IAP) у повному концентраційно-температурному інтервалі, що дозволило також залучити відомості про діаграми стану цих систем, а у випадку їх відсутності або неповноти — оцінити їх.

Нами експериментально визначено ентальпії змішування розплавів системи Eu–Me методом ізопериметричної калориметрії за методикою, викладеною в роботах [1, 2]. Досліди проводилися в атмосфері очищеного гелію при надлишковому тиску 10^5 Па з метою уникнути випаровування Eu (при 1300 К тиск пари рідкого Eu становить близько 10^4 Па [3]). В ході експериментів втрати маси розплаву за рахунок випаровування Європію не перевищували 5% і враховувалися при обчисленні фактичної концентрації розплавів. Досліди проводилися в тиглях з оксиду цирконію та молібдену. Останній використовували лише у випадку розплавів, багатих Eu.

Калібрування калориметра здійснювали металом-розчинником (на початку дослідів) та вольфрамом (в кінці дослідів), який практично не взаємодіє з компонентами розплавів при 1300–1600 К [2]. Початкова маса металу в тиглі становила 1–3 г, а зразки, що вводили в калориметричну ванну, мали маси в межах 0,02–0,05 г.

Тепловий ефект розчинення металу в розплаві розраховували за термічними кривими (графіки залежності зміни температури розплаву ΔT з часом t) методом чисельного інтегрування — знаходження площі фігури теплообміну: $s = \int \Delta T(t) dt$. Сумарне рівняння теплового балансу при розчиненні металу в розплаві виглядає так:

$$-ks = \Delta H_i^T + \Delta \bar{H}_i, \quad (1)$$

де ΔH_i^T — ентальпія нагрівання 1 моль i -го металу від 298 К до температури розплаву T , яку брали з [4]; $\Delta \bar{H}_i$ — невідома парціальна молярна ентальпія змішування i -го компонента; t — час завершення процесу розчинення; k — молярний коефіцієнт теплообміну, що визначається калібруванням. Мінус в лівій частині (1) вказує на екзотермічний характер процесів розчинення в системах Eu–Me. Парціальні ентальпії змішування для обох компонентів розраховувалися за рівнянням (1).

Згідно з методикою [1, 2], сукупність експериментальних величин $\Delta \bar{H}_{Eu}$ та $\Delta \bar{H}_{Me}$ представляли у вигляді парціальних α -функцій ($\alpha_i = \Delta \bar{H}_i(1 - x_i)^{-2}$) для подальшої статистичної обробки. Методика розрахунків, що базується на інтегруванні рівняння Гіббса-Дюгема, дозволяє отримати згладжені значення $\Delta \bar{H}_i$ обох компонентів та інтегральних ентальпій змішування ΔH з довірчими інтервалами, які дорівнюють двом середньоквадратичним відхиленням α -функції. Для отримання узгоджених значень ентальпій змішування в повному концентраційному інтервалі використовували процедуру інтерполяції за допомогою інтегральної α -функції ($\alpha = \Delta H x^{-1}(1 - x)^{-1}$). Так, дві гілки цієї функції, отримані в експериментах, з обох боків обробляли спільно з використанням серії ітераційних процедур для інтегральної α -функції з урахуванням згладжених значень $k(x)$ для всієї концентраційної області.

Для одержання значень ентальпій змішування розплавів у повному інтервалі концентрацій, а також для розрахунків термодинамічних активностей, енергій Гіббса ΔG та ен-

тропій змішування ΔS використовувалася модель ідеального асоційованого розчину (IAP), згідно з методикою [5]. Модель ідеальних асоційованих розчинів пов'язує від'ємні відхилення термодинамічних властивостей розплаву від ідеальних розчинів з утворенням у ньому асоціатів різнойменних атомів $A_i B_j$. При цьому розчин $A-B$ розглядають як суміш мономерів A_1, B_1 і асоціатів $A_i B_j$, що утворюються з них. Рівноважний склад такого розчину характеризується перебігом N оборотних реакцій типу



і може бути знайдений розв'язуванням системи, складеної з N рівнянь, згідно з законом діючих мас

$$K_n = \frac{x_n}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}}, \quad (3)$$

де K_n — константа рівноваги реакції утворення n -го асоціату; x_n — мольна частка n -го асоціату; x_{A_1}, x_{B_1} — мольні частки мономерів у розплаві.

Температурна залежність константи рівноваги реакції асоціації пов'язана з термодинамічними характеристиками асоціату:

$$K_n = e^{\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}}, \quad (4)$$

де ΔS_n і ΔH_n — відповідно ентропія та ентальпія утворення n -го асоціату; T — температура.

У цьому випадку модель термодинамічних властивостей розплаву являє собою систему нелінійних рівнянь, параметрами якої є число і склад асоціатів, ΔS_n і ΔH_n :

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}\right) a_A^{i_n} a_B^{j_n}, \quad (5)$$

$$a_A = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N i_n x_n, \quad (6)$$

$$a_B = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N j_n x_n, \quad (7)$$

$$a_A + a_B + \sum_{n=1}^N x_n = 1, \quad (8)$$

$$\Delta H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta H_n x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n}. \quad (9)$$

Фізичні умови при взаємодії компонентів у розплавах накладають на розв'язок системи рівнянь моделі ряд додаткових умов: $0 < a_B < 1$, $0 < a_A < 1$, $0 < x_n < 1$, $\Delta H < 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta S < 0$. При проведенні розрахунків враховувалися також дані щодо ліквідусу [6] та величини ентальпії утворення твердих сполук [7]. В результаті проведених розрахунків були

отримані дані щодо ентальпій змішування, активностей компонентів та асоціатів, енергій Гіббса та ентропій змішування в усьому діапазоні концентрацій.

Цікаво було оцінити термодинамічні властивості розплавів потрійних систем Al–Eu–Sn (Pd, Pt), які можуть мати вагоме теоретичне і практичне значення. Зокрема, алюміній дуже інтенсивно взаємодіє з платиною і помірно — з європієм. Це повинно приводити до розширення концентраційної області співіснування Eu і Pt в розплавах у присутності Al. Ми взяли термодинамічні властивості систем Al–Sn(Pd, Pt) з літератури [8–10]. Для оцінки ентальпій та надлишкових енергій Гіббса змішування розплавів Al–Eu–Sn(Pd, Pt) ми використали рівняння Колера:

$$\Delta H = \sum_A \sum_{B \neq A} (\Delta H_{AB})_{\frac{x_A}{x_B}} (x_A + x_B)^2, \quad \Delta G^{ex} = \sum_A \sum_{B \neq A} (\Delta G_{AB}^{ex})_{\frac{x_A}{x_B}} (x_A + x_B)^2,$$

де A, B — усі компоненти потрійної системи.

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів Eu–Al(Sn, Cu, Ag) апроксимовані поліноміальними залежностями:

Al–Eu, 1573 K:

$$\Delta \bar{H}_{Eu} = (1 - x_{Eu})^2 (-97,5 - 205,7x_{Eu} + 1041,9x_{Eu}^2 - 807,8x_{Eu}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{Al} = x_{Eu}^2 (5,3 - 900,3x_{Eu} + 1647,8x_{Eu}^2 - 807,8x_{Eu}^3);$$

$$\Delta H = x_{Eu}(1 - x_{Eu})(-97,5 - 102,8x_{Eu} + 347,3x_{Eu}^2 - 202,0x_{Eu}^3);$$

Eu–Sn, 1300 K:

$$\Delta \bar{H}_{Sn} = (1 - x_{Sn})^2 (-209,2 - 790,9x_{Sn} + 2477,2x_{Sn}^2 - 1534,3x_{Sn}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{Eu} = x_{Sn}^2 (186,2 - 2442,3x_{Sn} + 3627,9x_{Sn}^2 - 1534,3x_{Sn}^3);$$

$$\Delta H = x_{Sn}(1 - x_{Sn})(-209,2 - 395,4x_{Sn} + 825,7x_{Sn}^2 - 383,6x_{Sn}^3);$$

Cu–Eu, 1480 K:

$$\Delta \bar{H}_{Eu} = (1 - x_{Eu})^2 (-36,4 + 140,8x_{Eu} - 174,7x_{Eu}^2 + 37,0x_{Eu}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu} = x_{Eu}^2 (-106,8 + 257,3x_{Eu} - 202,4x_{Eu}^2 + 37,0x_{Eu}^3);$$

$$\Delta H = x_{Eu}(1 - x_{Eu})(-36,4 + 70,4x_{Eu} - 58,2x_{Eu}^2 + 9,2x_{Eu}^3);$$

Ag–Eu, 1300 K:

$$\Delta \bar{H}_{Eu} = (1 - x_{Eu})^2 (-84,2 - 92,4x_{Eu} + 654,6x_{Eu}^2 - 537,4x_{Eu}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{Ag} = x_{Eu}^2 (-38,0 - 528,8x_{Eu} + 1057,6x_{Eu}^2 - 537,4x_{Eu}^3);$$

$$\Delta H = x_{Eu}(1 - x_{Eu})(-84,2 - 46,2x_{Eu} + 218,2x_{Eu}^2 - 134,3x_{Eu}^3).$$

Згладжені значення ентальпій змішування розплавів Eu–Me (для стандартного стану чистих рідких металів) наведені в табл. 1 та на рис. 1 разом з експериментальними величинами парціальних мольних ентальпій компонентів.

Параметри асоціатів у рідких і твердих сплавах наведені в табл. 2. Активності компонентів і асоціатів для деяких із розглянутих подвійних систем наведено на рис. 2.

Ентальпії змішування рідких сплавів системи Al–Eu вказують на значні екзотермічні ефекти, які, в першу чергу, пов’язані зі значною різницею електронегативностей алюмінію та європію, яка становить 0,46 eV [11]. Проте ентальпії змішування в системі Al–Eu істотно менші за абсолютною величиною порівняно з відповідними даними для більшості розплавів алюмінію з тривалентними Ln: мінімум інтегральних ентальпій в таких системах становить

Таблиця 1. Ентальпії змішування (кДж/моль) рідких сплавів Eu–Me

Al–Eu				Eu–Sn			
x_{Eu}	$-\Delta H$	$-\Delta \overline{H}_{Eu}$	$-\Delta \overline{H}_{Al}$	x_{Sn}	$-\Delta H$	$-\Delta \overline{H}_{Eu}$	$-\Delta \overline{H}_{Sn}$
0	0	99,1 ± 5,4	0	0	0	0	215,6 ± 10,6
0,1	9,4 ± 0,3	88,1 ± 2,8	0,6 ± 0,04	0,1	21,2 ± 0,2	0,4	208,4 ± 10,2
0,2	17,1 ± 0,8	68,2 ± 2,9	4,3 ± 0,3	0,2	41,2	4,0	190,2
0,3	21,8 ± 1,6	42,2 ± 3,5	13,1 ± 0,8	0,3	57,0	23,9	134,1
0,4	23,0 ± 2,2	21,0 ± 3,6	24,4 ± 1,2	0,4	62,6	57,7	69,9
0,5	21,4 ± 2,3	9,1 ± 3,1	33,8 ± 1,5	0,5	60,8	80,9	40,7
0,6	18,3 ± 2,0	4,0 ± 2,2	39,7 ± 1,7	0,6	54,9	101,5	23,8
0,7	14,4 ± 1,4	1,8 ± 1,2	43,7 ± 1,8	0,7	45,1 ± 0,5	129,2 ± 6,1	9,0
0,8	10,0 ± 0,7	0,7 ± 0,4	47,5 ± 2,2	0,8	31,3 ± 0,3	149,7 ± 7,1	1,7
0,9	5,1 ± 0,3	0,2 ± 0,05	50,0 ± 2,6	0,9	15,9 ± 0,2	157,5 ± 7,4	0,2
1,0	0	0	53,0 ± 2,8	1	0	161,2 ± 7,6	0

Eu–Pd						
x_{Pd}	1300 K			1700 K		
	$-\Delta H$	$\Delta \overline{H}_{Eu}$	$\Delta \overline{H}_{Pd}$	$-\Delta H$	$\Delta \overline{H}_{Eu}$	$\Delta \overline{H}_{Pd}$
0	0	0	158,4 ± 3,3	0	0	125,7
0,1	15,0 ± 0,2	0,8	142,9 ± 1,8	12,1	0,3	117,9
0,2	28,5 ± 0,4	2,9	131,1 ± 1,7	23,6	0,9	114,4
0,3	40,7 ± 0,6	5,7	122,4 ± 1,3	34,8	1,9	111,5
0,4	51,9 ± 1,0	9,1	116,1 ± 2,4	45,5	3,6	108,4
0,5	62,2	13,0	111,4	55,6	7,6	103,7
0,6	71,5	20,1	105,7	64,2	23,3	91,5
0,7	73,3	129,2	49,3	65,5	111,6	45,8
0,8	64,8	145,9	44,5	53,2	188,0	19,5
0,9	39,4	385,5	0,9	30,9	280,9	3,1
1	0	397,4	0	0	328,7	0

Eu–Pt						
x_{Pt}	1300 K			1873 K		
	$-\Delta H$	$\Delta \overline{H}_{Eu}$	$\Delta \overline{H}_{Pt}$	$-\Delta H$	$\Delta \overline{H}_{Eu}$	$\Delta \overline{H}_{Pt}$
0	0	0	171,1 ± 3,3	0	0	125,7
0,1	16,6 ± 0,2	0,5	161,4 ± 1,8	11,9	0,06	117,9
0,2	32,1 ± 0,4	2,5	150,3 ± 1,7	23,6	0,4	114,4
0,3	46,2 ± 0,6	6,0	139,9 ± 1,3	35,1	1,3	111,5
0,4	58,9 ± 1,0	10,2	132,0 ± 2,4	46,0	3,8	108,4
0,5	70,6	14,8	126,4	56,1	9,3	103,7
0,6	81,2	21,2	121,3	64,5	22,0	91,5
0,7	90,0	68,6	99,2	69,7	53,3	45,8
0,8	77,8	295,4	23,4	67,2	163,4	19,5
0,9	41,6	411,2	0,5	40,4	378,2	3,1
1	0	416,7	0	0	409,6	0

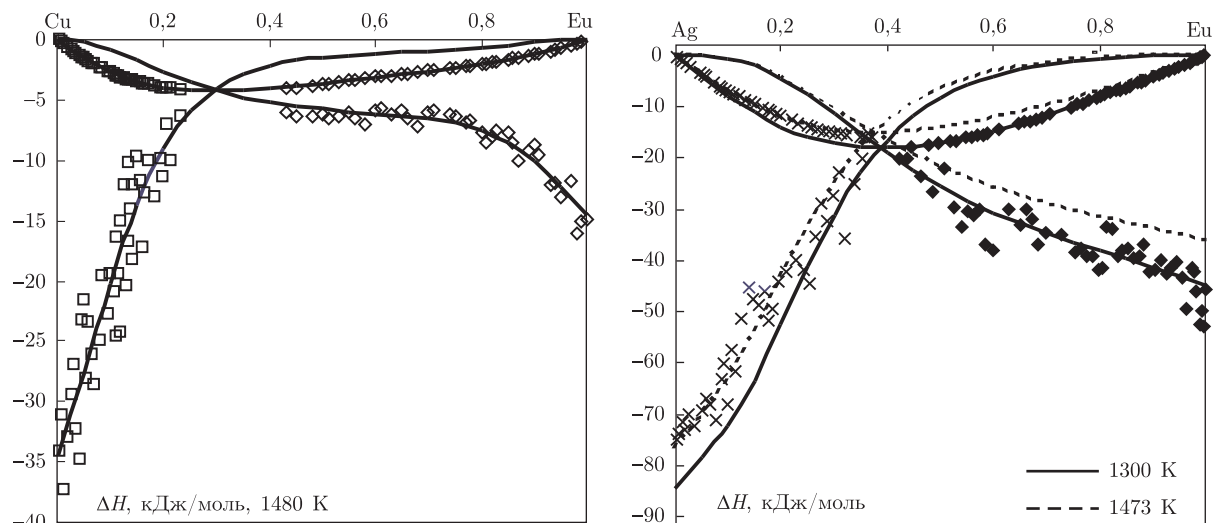


Рис. 1. Ентальпії змішування розплавів подвійних систем Cu(Ag)-Eu

близько -40 кДж /моль [12, 13]. Подібне спостерігається і для стандартних ентальпій утворення твердих сполук, зокрема, для найбільш стабільних фаз типу Al_2Ln . Так, якщо для Al_2Eu $\Delta_f H = -36$ кДж /моль, то для інших сполук алюмінію з РЗМ ці величини визначені в межах від -50 до -60 кДж/моль [3, 7, 14]. Отже, можна припустити, що європій у розплавах з алюмінієм має валентність $+2$.

З підвищенням температури теплові ефекти змішування розплавів Eu-Sn дещо зменшуються: при 1630 К $\Delta H^{extr} = -58,5$ кДж/моль; $\Delta \bar{H}_{Sn}^{\infty} = -188$ кДж/моль; $\Delta \bar{H}_{Eu}^{\infty} = -154$ кДж/моль. В [15] отримано значення першої парціальної ентальпії змішування Eu в Sn при 957 К, яке становить $-178,3$ кДж/моль. Це також свідчить про достовірність

Таблиця 2. Ентальпії (кДж/моль) та ентропії (Дж/моль/К) утворення асоціатів у розплаві (рід.) та інтерметалідів (тв.) у системах Eu-Me, що відповідають оптимізованій моделі IAP

Сполука	$\Delta_f H^{pid}$	$\Delta_f S^{pid}$	$\Delta_f H^{tv}$	$\Delta_f S^{tv}$	Сполука	$\Delta_f H^{pid}$	$\Delta_f S^{pid}$	$\Delta_f H^{tv}$	$\Delta_f S^{tv}$
Al_4Eu	-23,8	-11,1	-24,0	-5,6	Eu_5Pt_2			-41,2	-15,9
Al_2Eu	-31,9	-13,0	-36,1	-7,9	Eu_2Pt	-64,6	-36,2		
$AlEu$	-32,9	-15,0	-37,9	-15,2	Eu_3Pt_2			-54,9	-21,1
Eu_3Sn	-59,7	-26,2			Eu_5Pt_4			-59,6	-22,9
Eu_2Sn	-69,4	-26,3	-72,9	-19,1	$EuPt$	-77,2	-37,8	-65,7	-28,8
Eu_5Sn_3			-72,3	-18,0	$EuPt_2$	-90,5	-40,5	-82,6	-33,1
$EuSn$	-61,8	-15,1	-69,2	-13,8	$EuPd_3$	-94,0	-41,5		
Eu_3Sn_5			-60,6	-11,7	Eu_2Pt_7			-84,3	-34,3
$EuSn_2$	-54,8	-16,8			Cu_5Eu	-13,7	-9,7	-4,8	-0,13
$EuSn_3$	-44,2	-17,1	-51,9	-13,4	Cu_2Eu	-14,8	-11,9	-5,2	-0,26
Eu_5Pd_2			-42,2	-19,3	$CuEu$	-12,6	-11,8	-5,0	-0,40
Eu_2Pd	-62,6	-36,6			$CuEu_2$			-3,5	-0,48
Eu_3Pd_2			-54,8	-23,6	$CuEu_5$	-8,4	-7,5		
$EuPd$	-69,9	-35,0	-65,7	-28,8	Ag_5Eu			-13,2	-5,0
$EuPd_2$	-78,0	-32,3	-69,9	-26,0	Ag_4Eu	-19,7	-11,4	-14,9	-5,2
$EuPd_3$	-72,1	-34,6	-71,9	-28,3	Ag_2Eu	-25,8	-14,4	-19,7	-6,0
$EuPd_5$	-67,0	-32,0	-58,6	-26,4	$AgEu$	-30,1	-18,8	-19,7	-6,8
Eu_9Pt			-14,4	-5,5	Ag_2Eu_3			-17,5	-6,6

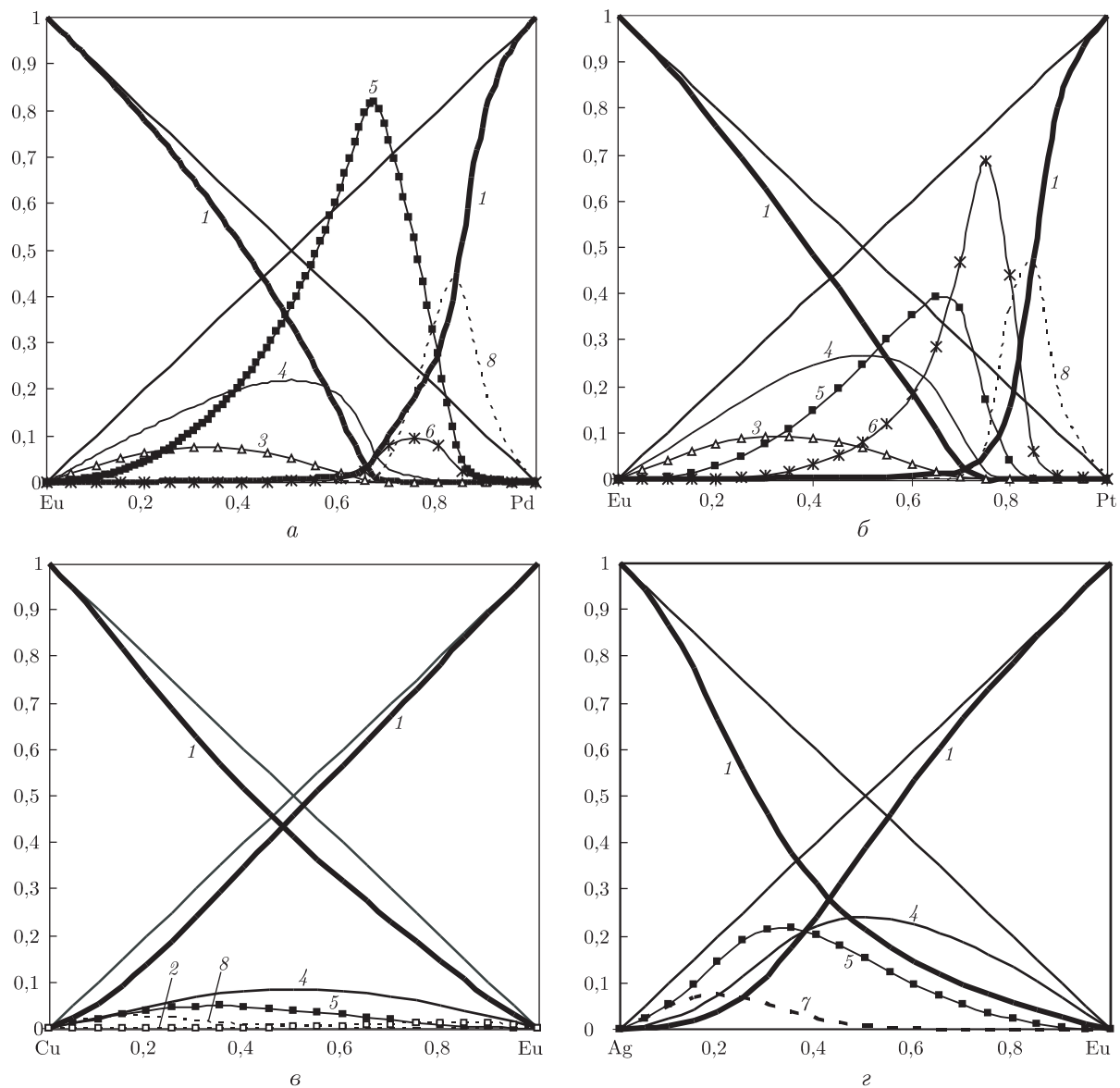


Рис. 2. Активності чистих компонентів і асоціатів у рідких або переохолоджених сплавах подвійних систем Eu–Pd(Pt, Ag) (1300 K), Cu–Eu (1480 K): 1 – чисті компоненти, 2 – Eu_5Me , 3 – Eu_2Me , 4 – EuMe , 5 – EuMe_2 , 6 – EuMe_3 , 7 – EuMe_4 , 8 – EuMe_5

одержаних нами значень. Незважаючи на збільшення розмірного фактора в системі Eu–Sn у порівнянні з іншими системами Eu–Ln(Y), здатність Європію проявляти валентність 2 приводить до утворення вельми стійкої сполуки Eu_2Sn . У зв'язку з цим ентальпії змішування розплавів Eu–Sn лише ненабагато менш екзотермічні, ніж у середньому для інших систем Sn–Ln.

Дані для систем Eu–Pd(Pt) не збігаються з літературними оцінками, однак узгодження діаграми стану системи Eu–Pd з експериментом (рис. 3), а також підтвердження можливості застосування моделі ІАР до аналогічних систем Ln–Pd вказує на достовірність отриманої термодинамічної моделі. Порівняння показало, що інтенсивність взаємодії паладію

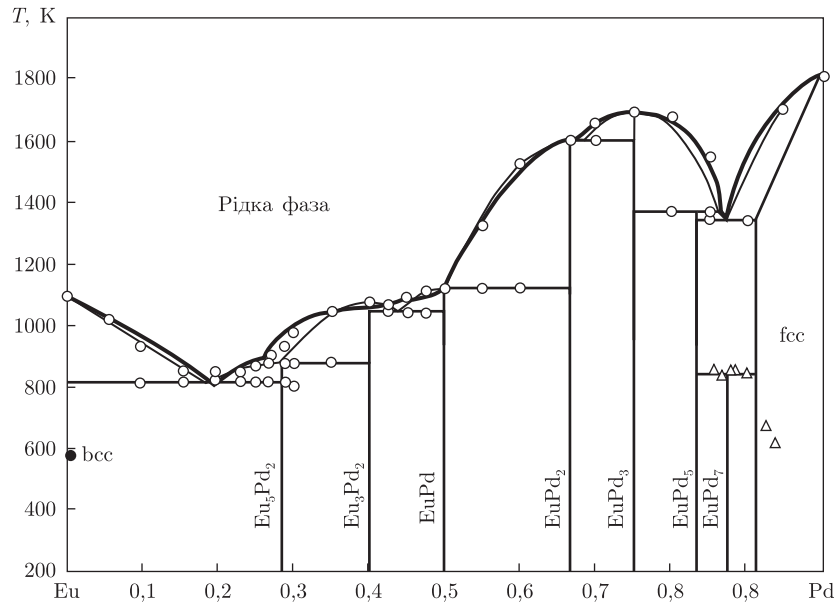


Рис. 3. Лінія ліквідус діаграми стану системи Eu–Pd (темна крива), що відповідає моделі ІАР, у порівнянні з літературними даними

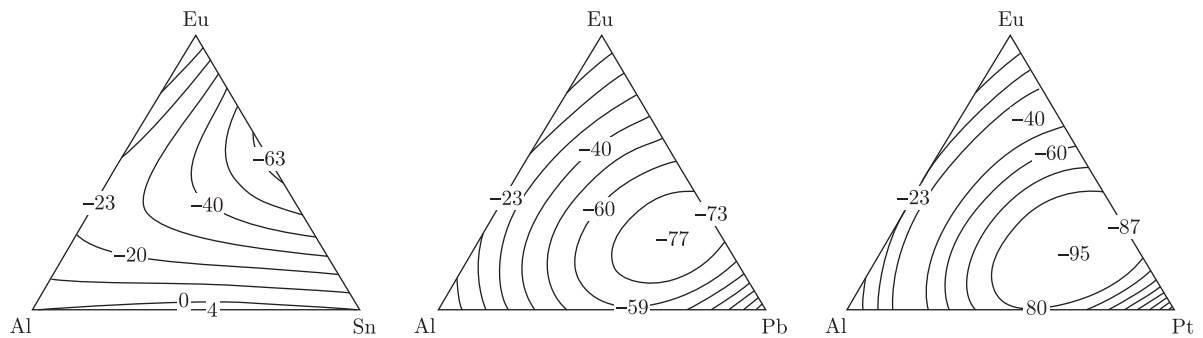


Рис. 4. Ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем Al–Eu–Sn(Pd, Pt) (кДж/моль), розраховані з даних для подвійних граничних систем за рівнянням Колера

з європієм при одній і тій самій температурі є менш інтенсивним, ніж з іншими лантаноїдами та ітрієм. Це пов'язано з великими розмірними факторами, а також з електронною структурою атома Eu.

З табл. 1, 2, рис. 1, 2 можна зробити висновок, що інтенсивність взаємодії європію з *d*-металами збільшується при переході до важких металів, адже при цьому як електрохімічний, так і розмірний фактори стають більш сприятливими.

Результати розрахунку за моделлю Колера термодімічних властивостей деяких потрійних систем, що містять європій, наведені на рис. 4. Так, для розплавів Al–Eu–Sn найбільш інтенсивна взаємодія передбачається для подвійної підсистеми Eu–Sn, а для Al–Eu–Pd(Pt) – в області потрійних сплавів, збагачених благородними металами. В районі мінімумів інтегральних ентальпій та енергій Гіббса змішування не виключене утворення стійких потрійних інтерметалідів.

1. Usenko N. I., Ivanov M. I., Beresutski V. V. Mixing enthalpies of liquid Co–Ce and Co–Sm alloys // J. All. Comp. – 2002. – **346**, No 1. – P. L7-L10.
2. Березуцкий В. В., Иванов М. И. Энтальпии смешения в расплавах самария с переходными металлами // Порошк. металлургия. – 2009. – № 7–8. – С. 111–119.
3. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. – Москва: Изд-во АН СССР, 1961. – 396 с.
4. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements // CALPHAD. – 1991. – **15**, No 4. – P. 319–427.
5. Судавацова В. С., Макара В. А., Кудин В. Г. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 3. Сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей. – Київ: Логос, 2005. – 216 с.
6. Gschneidner K. A., jr., Calderwood F. W. The Al–Eu (aluminium-europium) system // Bull. Alloys Phase Diagrams – 1988. – **9**, No 6. – P. 679.
7. Meshel S. V., Kleppa O. J. Thermochemistry of alloys of transition metals and lanthanide metals with some IIIA and IVA elements in the periodic table // J. Alloys Comp. – 2001. – **321**, No 1. – P. 183–200.
8. Судавацова В. С., Макара В. А., Галинич В. І. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 1. Сплави на основі заліза та алюмінію. – Київ: Логос, 2005. – 191 с.
9. Du Z. M., He Y. T. Thermodynamic assessment of the Eu–Pd system // J. of alloys and compounds. – 2001. – **327**. – P. 127–131.
10. Wu K. S., Jin Z. P. Thermodynamic assessment of the Al–Pt binary system // J. of Phase Equilibria. – 2000. – **21**, No 3. – P. 221–226.
11. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. – Москва: Химия, 1976. – 568 с.
12. Есин Ю. О., Колесников С. П., Баев В. М. и др. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов алюминия и олова с лантаном // Журн. физ. химии. – 1981. – **55**, № 6. – С. 1587–1588.
13. Есин Ю. О., Рысс Г. М., Гельд П. В. Энтальпии образования жидких сплавов церия с алюминием // Там же. – 1979. – **53**, № 9. – С. 2380–2381.
14. Colinet C. The thermodynamic properties of rare earth metallic systems // J. Alloys Comp. – 1995. – **225**, No 2. – P. 409–422.
15. Лебедев В. А., Кобер В. И., Ямщиков Л. Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Справочник. – Челябинск: Металлургия, 1989.

Институт проблем металловедения
НАН Украины, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 08.08.2012

**М. И. Иванов, В. В. Березуцкий, М. А. Шевченко, В. Г. Кудин,
В. С. Судавацова**

Взаимодействие в сплавах систем, содержащих европий

Методом калориметрии изучены термохимические свойства расплавов Eu–Pd(Pt) при 1300 K ($0 < x_{Pd} < 0,37$ и $0 < x_{Pt} < 0,36$), Al–Eu при 1300 K ($0,59 < x_{Eu} < 1$) и 1473 K ($0 < x_{Eu} < 0,21$), Eu–Sn при 1300 K ($0 < x_{Sn} < 0,16$) и 1250 K ($0,7 < x_{Sn} < 1$), Cu–Eu при 1480 K ($0 < x_{Eu} < 0,23$ и $0,43 < x_{Eu} < 1$), Ag–Eu при 1473 K ($0 < x_{Eu} < 0,37$) и 1300 K ($0,41 < x_{Eu} < 1$). При помощи модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР) рассчитаны энтальпии и энтропии образования соединений в жидких и твердых сплавах, активности компонентов и ассоциатов, энергии Гиббса и энтропии смешения расплавов этих систем, и сделан критический анализ их диаграмм состояния. Большинство перечисленных систем характеризуются интенсивным межкомпонентным взаимодействием. Оценены термодинамические свойства тройных расплавов Al–Eu–металл.

M. I. Ivanov, V. V. Berezutski, M. O. Shevchenko, V. G. Kudin,
V. S. Sudavtsova

Interaction in the alloy systems containing europium

Thermochemical properties of melts Eu–Pd(Pt) at 1300 K ($0 < x_{\text{Pd}} < 0.37$ and $0 < x_{\text{Pt}} < 0.36$), Al–Eu at 1300 K ($0.59 < x_{\text{Eu}} < 1$) and 1473 K ($0 < x_{\text{Eu}} < 0.21$), Eu–Sn at 1300 K ($0 < x_{\text{Sn}} < 0.16$) and 1250 K ($0.7 < x_{\text{Sn}} < 1$), Cu–Eu at 1480 K ($0 < x_{\text{Eu}} < 0.23$ and $0.43 < x_{\text{Eu}} < 1$), Ag–Eu at 1473 K ($0 < x_{\text{Eu}} < 0.37$) and 1300 K ($0.41 < x_{\text{Eu}} < 1$) are studied by the calorimetry method. Using the ideal associated solution (IAS) model, the enthalpies and entropies of formation of compounds in liquid and solid alloys, the activities of components and associates, mixing Gibbs energies, and entropies of these systems are calculated, and the critical analysis of their phase diagrams is conducted. The majority of these systems are characterized by an intensive interaction between the components. The thermodynamic properties of ternary Al–Eu–metal melts are estimated.



УДК 551.351(262.5)

**Ю. Н. Горячкин, академик НАН Украины В. А. Иванов,
Л. В. Харитонова**

Новый остров в Черном море?

Рассмотрена динамика береговой линии в районе Бакальской косы (северо-западный Крым). В последние 200 лет к востоку и западу от Бакальской косы отмечалось отступление береговой линии, параллельно проходил процесс закрытия заливов пересыпями. Динамика аккумулятивных образований в районе Бакальской косы зависит от режима волнения и уровня моря, в связи с чем периоды преобладания аккумуляции сменяются периодами преобладания размыва. В нулевых годах 21 в. наблюдался процесс отделения дистальной части от тела косы. Начиная с осени 2010 г. и по настоящее время дистальная часть косы представляет собой остров, площадь которого в Черном море уступает только о. Джарылгач.

Песчаная Бакальская коса, расположенная в северо-западном Крыму, простирается в Каркинитский залив у пос. Стерегущее (Раздольненский район АР Крым). Территория косы входит в состав регионального ландшафтного парка “Бакальская коса” площадью 1520 га. С августа 2012 г. акватория Черного моря площадью 385 км², прилегающая к косе с востока и севера, в соответствии с указом Президента Украины объявлена ботаническим заказником общегосударственного значения “Малое филофорное поле”. В 20 в. на косе существовали соляные промыслы, рыбный завод, также осуществлялся выпас отар овец.

Коса представляет собой свободную двойную аккумулятивную форму длиной около 8 км (рис. 1). Термин “свободная” означает, что оконечность косы выдвинута на расстояние большее, чем ее основание. Обе ее ветви своей корневой частью примыкают к интенсивно размываемому клифу, сложенному толщей бурых плиоценовых и четвертичных глин. Длина береговой линии Бакальской косы составляет около 19 км. Ширина западной пересыпи Бакальского озера равна в настоящее время 60–80 м, а восточной — 1200–2000 м.

К северу, на продолжении оконечности косы, почти через весь Каркинитский залив (на расстояние в 40 км) тянется узкая подводная отмель — Бакальская банка аккумулятивной формы, образованной в результате поперечного перемещения наносов по дну Каркинитского залива с запада на восток.

Западная ветвь косы своим основанием непосредственно примыкает к активному клифу и вытянута почти прямолинейно на его продолжении. Пересыпь состоит из мощного берегового вала высотой не более 1,5 м и постепенно понижающейся к лагуне поверхности. В теле

© Ю. Н. Горячкин, В. А. Иванов, Л. В. Харитонова, 2013



Рис. 1. Изменения конфигурации Бакальской косы по данным спутника LANDSAT (обозначения на врезке) на фоне топографической карты 1989 г.

вала имеются следы промоин, переходящие в русла, которые открываются в лагуну. Эти промоины образуются в сильные штормы, когда в лагуну прорываются крупные волны.

Бакальская коса относится к району с активной динамикой побережья, дистальная ее часть за последние 40 лет 20 в. размывалась с западной стороны со средней линейной скоростью 6 м/год. Об этом свидетельствует тот факт, что маяк, стоявший в 1960 г. в середине дистальной части косы, в 2000 г. уже находился в 20 м от ее западного края, а в 2001 г. оказался в море [1]. В восточной части скорость отступления берега в период 1972–1988 гг. в районе пос. Аврора составляла 2,8 м/год. В 40-х гг. 20 в. скорость отступления коренного берега у точки примыкания к нему западной части определялась величиной не менее 1 м/год (согласно данным В. П. Зенковича, 1958).

Сделанный нами анализ старинных карт показал, что в последние 200 лет к востоку и западу от Бакальской косы отмечалось отступление береговой линии, параллельно шел процесс закрытия заливов пересыпями [2]. Некогда существовавший пос. Сергеевка (в 8 км северо-восточнее нынешнего пос. Стерегущее) в настоящее время находится под водой в 200 м от береговой линии. Море поглотило его в 40-х гг. прошлого столетия; на карте 1938 г. он еще показан на урезе берега. По нашим данным, на глубине 1,5 м до сих пор лежат блоки известняка-ракушечника размывтых построек. В 80-х гг. под воду ушел пос. Андреевка, находившийся на пересыпи, отделяющей Андреевский лиман от моря, неподалеку от пос. Портовое. На картах хорошо прослеживается отступление выдвинутого в акваторию Каркинитского залива низкого берега у пос. Портовое. В последнее десятилетие в устье р. Самарчик море поглотило пограничную заставу и детский оздоровительный лагерь. В целом, по историческим картам прослеживается выдвигание Бакальской косы в сторону моря и увеличение площади ее дистальной части.

Динамика аккумулятивных образований в районе Бакальской косы в условиях дефицита биогенных наносов в акватории зависит от режима волнения и уровня моря, в связи с чем периоды преобладания аккумуляции сменяются периодами преобладания размыва. Согласно имеющимся данным, в 60–70-е гг. и до середины 80-х гг. 20 в. здесь происходил размыв, а в последующее время — рост аккумулятивных форм.

Проведенное численное моделирование стационарных полей течений и движения наносов показало, что преобладающим является вдольбереговое направление движения наносов. По нашему мнению, в районе Бакальской косы действуют два основных процесса:

перемещение наносов к оконечности косы по ее западному краю (штормовые юго-западные и западные ветры);

перемещение наносов от оконечности косы к югу вдоль ее восточного края (штормовые ветры северо-западных и северных румбов).

Результат взаимодействия этих процессов и определяет за данный конкретный период времени темп нарастания или отступления косы. При постоянстве метеорологических условий этот результат зависит от того количества материала, которое могут получить в свое распоряжение волны западных румбов, причем емкость этого потока наносов несравненно больше, чем восточного. Поэтому, если западный поток будет насыщен в достаточной степени, коса будет нарастать, а при дефиците его нагрузки восточный поток, хотя и меньшей емкости, будет способствовать размыву косы. Вместе с тем необходимо учитывать имеющийся дефицит наносов. Добыча песка на Бакальской банке может привести к нарушению равновесия и к непредсказуемым последствиям.

Выполненный нами анализ снимков со спутников серии LANDSAT в период 1986–2009 гг. [3] позволил сделать следующие выводы:

дистальная часть косы за этот период выдвинулась в акваторию Каркинитского залива в северо-восточном направлении на 300 м, при этом положение корневой части было относительно стабильным;

наблюдалось уменьшение ширины косы в районе перешейка, соединяющего основное тело косы с дистальной частью, и смещение ее к востоку. В этом же направлении смещалась и сама дистальная часть косы, которая неоднократно отделялась от основного тела косы промоинами шириной до 50–100 м;

западный берег косы в 90-х гг. прошлого столетия оставался относительно стабильным; после 2004 г. произошла активизация его размыва. Хорошо прослеживалось надвигание пересыпи, отделяющей море от Бакальского озера, на его акваторию. За рассматриваемый период пересыпь сместилась на 150 м; современный урез моря располагается на месте, где в 1986 г. была лагуна, на что указывают и геоморфологические данные (начиная с 2007 г., после штормов нами на урезе западной части косы наблюдались обнажения иловых отложений озера).

С началом 21 в., видимо, наступила новая фаза размыва. Так, в последней декаде января 2007 г. сильный продолжительный шторм привел к интенсивному размыву берега западной части Бакальской косы и намыву с восточной стороны. Всего за два дня берег отступил на 50 м, уничтожив часть существовавшей дороги, при этом железобетонные столбы линии электропередачи были повалены в море. Выполняемые Морским гидрофизическим институтом НАН Украины с 2007 г. ежегодные высокоточные GPS-съемки также подтверждают перечисленные выше процессы.

Наиболее примечательный факт в динамике Бакальской косы отмечен в период 2010–2012 гг. Ранее неоднократно наблюдаемый процесс обособления и соединения дистальной части с телом косы, по-видимому, достиг своего логического развития. В течение 2007–2010 гг. несколько раз было зафиксировано отделение дистальной части косы. Впоследствии после каждого отделения перешеек образовывался вновь, однако с каждым разом его ширина уменьшалась. К лету 2010 г. ширина перешейка составляла всего 10–12 м, а сам он принял S-образную форму, осенью — произошло отделение дистальной части с образо-

ванием промоины шириной более 600 м. К лету 2012 г. максимальная глубина в промоине достигла 3 м. Образовавшийся остров в настоящее время имеет площадь около 0,6 км² (это второй по площади остров в Черном море после о. Джарылгач; для сравнения, площадь о. Змеиный в Черном море около 0,2 км²).

Как показывают текущие космические снимки (октябрь 2012 г.), впервые остров существует уже в течение двух лет (см. рис. 1). Не исключено, что Бакальская коса повторит судьбу косы Тузла в Керченском проливе. Как известно, до 1925 г. она существовала как единое целое с Таманским полуостровом. В ноябре 1925 г. во время сильного шторма юго-западного румба произошел прорыв в корневой части косы. Образовалась промоина шириной до 300 м, которая уже к 1926 г. выросла до 960 м [4]. Размыв косы продолжался вплоть до 2003 г., до начала строительства защитной дамбы с российской стороны.

Таким образом, отделение от Бакальской косы ее дистальной части осенью 2010 г. обусловлено общей тенденцией развития Бакальской косы, подробно рассмотренной нами в [5], аномально высоким уровнем моря в этот период в сочетании с активной штормовой деятельностью. Существенно, что в течение 2005–2010 гг. отмечалось возрастание повторяемости штормовых западных и юго-западных ветров при существенном уменьшении повторяемости ветров северо-западных и северных румбов. Не исключено также и влияние добычи песка в районе Бакальской банки, которая, по нашим данным, проводилась в течение 2009–2012 гг. Объем и точное место добычи нам установить не удалось.

1. Клюкин А. А. Экстремальные проявления экзогенных процессов в XX веке в Крыму // Понтида, 2001. – № 2. – С. 28–34.
2. Горячкин Ю. Н., Харитонова Л. В., Долотов В. В. Изменчивость береговой линии северо-западного Крыма // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009. – Вып. 20. – С. 18–26.
3. Горячкин Ю. Н., Харитонова Л. В. Изменения береговой линии Крыма по спутниковым данным // Причерномор. екол. бюл. – 2010. – Вып. № 1(35). – С. 122–129.
4. Иванов В. А., Игнатов Е. И., Чистов С. В. Происхождение, история развития и динамика косы Тузла // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2004. – Вып. 10. – С. 198–206.
5. Горячкин Ю. Н., Удовик В. Ф., Харитонова Л. В. Оценки параметров потока наносов у западного берега Бакальской косы при прохождении сильных штормов в 2007 г. // Мор. гидрофиз. журн. – 2010. – № 5. – С. 40–49.

Морской гидрофизический институт
НАН Украины, Севастополь

Поступило в редакцию 25.02.2013

Ю. М. Горячкин, академик НАН Украины В. О. Иванов, Л. В. Харитонова

Новий острів у Чорному морі?

Розглянуто динаміку берегової лінії в районі Бакальської коси (північно-західний Крим). В останні 200 років на схід і захід від Бакальської коси відзначалось відступання берегової лінії, паралельно відбувався процес закриття заток пересипами. Динаміка акумулятивних утворень в районі Бакальської коси залежить від режиму хвилювання та рівня моря, у зв'язку з чим періоди переважаної акумуляції змінюються періодами переважання розмиву. В нульових роках 21 в. спостерігався процес відділення дистальної частини від тіла коси. Починаючи з осені 2010 р. і по теперішній час дистальною частиною коси є острів, площа якого у Чорному морі поступається тільки о. Джарылгач.

Yu. N. Goryachkin, Academician of the NAS of Ukraine **V. A. Ivanov**,
L. V. Kharitonova

Is a new island in the Black Sea?

The dynamics of the coastline in the Bakal Spit area (north-western Crimea) is researched. In the past 200 years, to the east and the west of the Bakal Spit, the shoreline retreat accompanied by the closing of bays by bay-bars is noted. The dynamics of accumulative formations in the Bakal Spit depends on waves and the sea level. Therefore, the periods of accumulation are followed by the periods of dominating erosion. In the beginning of the XXI century, the separation of the distal part of the spit from its body was noted. Beginning from the autumn of 2010 till the present time, the distal part of the spit is an island with its area of the Black Sea, being the second only to the Dzharylgach island.

В. А. Коваленко

Остракоды из конкских отложений Восточного Причерноморья

(Представлено академиком НАН Украины П. Ф. Гожиком)

Проанализированы комплексы конкских остракод в Восточном Причерноморье из скважин, пробуренных при проведении геолого-съёмочных работ (ГДП-200) на листах L-36-XI “Веселое” и L-36-XII “Мелитополь” (Запорожская и Херсонская области). В вертикальном распространении конкских остракод наблюдается чередование: морского (комплекс № 1), солоноватоводного (комплекс № 2), эвригалинного (комплекс № 3) и смешанного (комплексы № 1, 2) их комплексов. В одних разрезах скважин комплексы остракод более представительны, в других — менее представительны. Состав остракодовой фауны меняется при смене фациальных обстановок. Небольшая мощность прослоев с конкской фауной остракод в изученных разрезах скважин, а также чередование вверх по разрезам скважин их комплексов с разной экологической характеристикой не даёт оснований проследить по остракодам этапность развития конкского бассейна Восточного Причерноморья.

Как уже ранее отмечалось [1–5 и др.], в разрезах конкского регионаруса различных регионов Восточного Паратетиса выделено различное количество слоёв как по преобладанию какого-либо одного таксона (эврилиевые, фоладовые, спадиодонтелловые), так и по характеру бассейна, реконструированного по палеонтологическим данным. В Восточном Причерноморье они выходят только у с. Веселянки на левом берегу р. Конки, где были установлены Н. А. Соколовым [6]. На остальной территории конкские отложения лежат ниже базиса эрозии и вскрыты многочисленными скважинами на различных глубинах.

Конкские отложения с фауной остракод в Восточном Причерноморье были вскрыты скважинами при проведении геолого-съёмочных работ (ГДП-200) на листах L-36-XI “Веселое” и L-36-XII “Мелитополь” (Запорожская и Херсонская области) — скв. 8 (северо-восточная окраина г. Мелитополь; скв. 6 (с. Соловьёвка, Запорожская обл.); скв. 9 (с. Тимашовка, Запорожская обл.), а также скв. 8-з (с. Догмаровка, Херсонская обл.) (рис. 1, 2).

Наиболее полная ассоциация конкских остракод была выделена с конкских отложений скв. 8-з (с. Догмаровка, Херсонская обл.) в интервале 84,3–88,5 м [1]. В конкском разрезе скв. 8-з выделяются два комплекса остракод (снизу–вверх) [табл. 1]:

1. Комплекс № 1 (морской).
2. Комплекс № 2 (солоноватоводный).

1.1. Остракоды “морского” комплекса № 1 представлены преимущественно морскими видами — *Loxosconcha spongiosa* (Luljev); *L. carinata* (Lienenklaus); *L. carinata alata* (Schneider); *L. curiosa* (Schneider); *L. ex gr. turgida* (Stancheva); *L. aff. laevatulata* (Liventan); *L. complicata* (Schneider); *Leptocythere parvula* (Schneider); *L. distenta* (Schneider); *L. stabilis* (Schneider); *L. ex gr. levis* (Schneider); *Amnicythere mironovi mironovi* (Schneider); *Amn. distincta* (Schneider); *Euxinocythere naviculata* (Schneider); *Cytherura filicata* (Schneider); *C. insinuata* (Schneider); *C. complanata* (Schnei-



Рис. 1. Схема расположения скважин

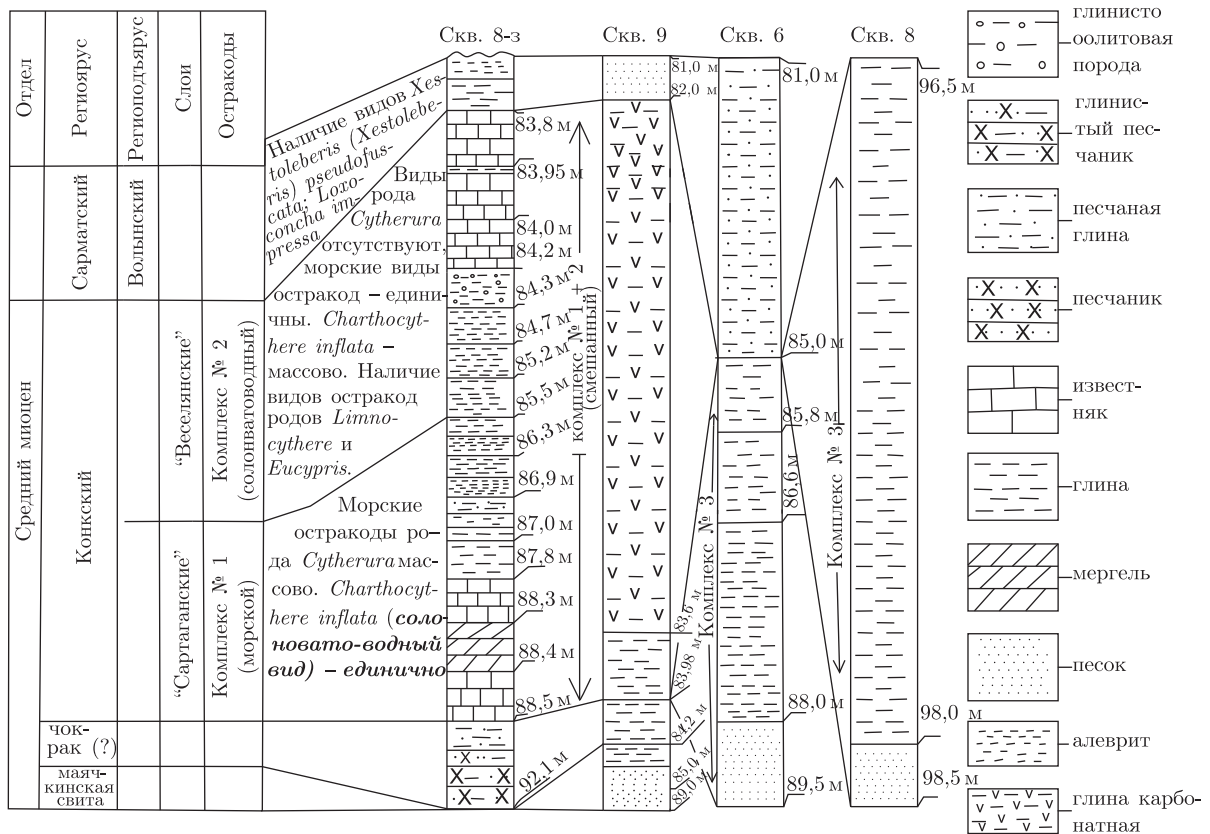


Рис. 2. Распределение комплексов конкских остракодов в скважинах, пробуренных в Восточном Причерноморье

Таблица 1. Распространение средне-позднемиоценовых остракод Восточного Причерноморья

Остракоды	Скв. 8-3			Скв. 9			Скв. 6		Скв. 8		
	Чок- рак	Конка		Ниж- ний сар- мат	Чок- рак	Конка		Ниж- ний сар- мат	Конка	Ниж- ний сар- мат	Конка
		комп- лекс № 1 (морской)	комплекс № 2 (солонатово- водный)			комплекс № 1 + № 2 (смешанный)	комп- лекс № 3				
chk	kn		N1S1	chk	kn	N1S1	kn	N1S1	kn		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Нижний сармат											
<i>Euxinocythere naviculata</i> (Schneider)							+				
<i>Amnicythere mironovi mironovi</i> (Schneider)								+			
<i>Aurila mehesi</i> (Zalanyi)				+			+				
<i>A. aff. levis</i> (Schneider)							+				
<i>A. notata</i> (Reuss)									+		
<i>A. kolesnikovi</i> (Schneider)									+		
<i>A. hungarica</i> (Mehes)				+					+		
<i>A. angularis</i> (Schneider)				+					+		
<i>Loxoconcha turgida</i> (Stancheva)									+		
<i>Lox. impressa</i> (Brady)				+							
<i>Xestoleberis (Xestoleberis) fuscata</i> (Schneider)									+		
<i>X.(X.) pseudofuscata</i> (Stancheva)			•	+							
Комплекс №2 (солонатоводный)											
<i>Chartocythere inflata</i> (Schneider) Stancheva			•			+		+		+	
<i>Eucypris inflata</i> (Sars)			+								
<i>Cyprinotus baturini</i> (Schneider)			+								
<i>Limnocythere ex gr. iliensis</i> (Bodina)			+								
<i>Limn. muschketovi</i> (Bodina)										+	
<i>Candona</i> (Candona) ex gr. <i>candida</i> (Müller)								+			
<i>Paracytherois tenerum</i> (Brady, Grosskey and Robertson)						+		+			
<i>Aglajocypris konkensis</i> (Schneider)									•		
<i>Cytheridea müellerii</i> (Münster)						+		+		+	
<i>Cytherois gracilis</i> (Schneider)										+	
<i>Aurila mehesi</i> (Zalanyi)										+	

Таблица 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Trachyleberis golubjatnikovi</i> (Schneider)			+							
<i>Tr. semiornata</i> (Luljev)			+							
<i>Amnicythere distincta</i> (Schneider)			+			+				
<i>Leptocythere stabilis</i> Schneider			+			+				
<i>L. distenta</i> (Schneider)			+							
<i>Euxinocythere naviculata</i> (Schneider)			+							
<i>Xestoleberis</i> (<i>Xestoleberis</i>) <i>fuscata</i> Schneider и др.			+			+				
Переотложение										
<i>Cytherura complanata</i> (Schneider)	● →					+				
<i>Cyth. filicata</i> (Schneider)	● →									
<i>Cyth. insinuata</i> (Schneider)	● →									
<i>Loxoconcha curiosa</i> (Schneider)						+				
Комплекс №1 (морской)										
<i>Chartocythere inflata</i> (Schneider) — единич.			+					+		
<i>Pontocypris suzini</i> (Schneider)			+							
<i>Loxoconcha spongiosa</i> (Luljev)			+							
<i>Lox. carinata</i> (Lienenklaus)			+							
<i>Aurila similis</i> (Reuss)			+							
<i>Trachyleberis</i> aff. <i>laskarevi</i> (Schneider)			+							
<i>Tr. semiornata</i> (Luljev)			+							
<i>Tr. aff. expunctata</i> (Zalanyi)			+							
<i>Leptocythere parvula</i> (Schneider)			+							
<i>Amnicythere distincta</i> (Schneider) и др.			+					+		

Примечание. Условные обозначения: ● — массово; ● → — переотложение; + — наличие.

der); *Pontocypris suzini* (Schneider); *Trachyleberis* aff. *laskarevi* (Schneider); *Tr. semiornata* (Luljev); *Tr. aff. expunctata* (Zalanyi); *Aurila* aff. *mehesi* (Zalanyi); *A. similis* (Reuss); *Charthocythere inflata* (Schneider) Stancheva; *Cytherois kalizkii* (Schneider); *C. gracilis* (Schneider); *Aglaioocypris konkensis* (Schneider); *Xestoleberis fuscata* (Schneider); *X. lutrae* (Schneider), juv; *Pontocypris suzini* (Schneider); *Ylyocypris* ex gr. *vassoevichi* (Schneider); *Cyprinotus vialovi* (Schneider); *Cyprideis torosa littoralis* (Brady).

Солоноватоводные виды остракод *Charthocythere inflata* (Schneider) Stancheva и *Cyprideis torosa littoralis* (Brady), а также их пресноводные виды — *Ilyocypris* ex gr. *vassoevichi* (Schneider); *Darwinula stevensoni* (Brady et Robertson) и *Cyprinotus vialovi* (Schneider) представлены в единичном количестве.

Следует отметить значительное преобладание в количественном отношении в комплексе № 1 (морском) раковин остракод рода *CYTHERURA* S A R S, 1865. Также встречены более древние виды остракод: томаковские — *Cytherura* ex gr. *pennata* (Luljev); чокракские — *Loxococoncha complicata* (Schneider); *L. curiosa* (Schneider); *Cytherois kalizkii* (Schneider); *Cytherura complanata* (Schneider); *C. insinuata* (Schneider); *C. filicata* (Schneider); караганские — (*Leptocythere* ex gr. *levis* (Schneider)).

Некоторые виды остракод известны и из бадения Западной Украины — *Cytherura complanata* (Schneider) и *Trachyleberis* aff. *punctata* (Zalanyi).

2.1. Остракоды “солонатоводного” комплекса № 2 скв. 8-з (84,3–85,5 м) существенно отличаются от остракод “морского” комплекса № 1 — *Charthocythere inflata* (Schneider) Stancheva; *Aurila mehesi* (Zalanyi), juv; *Leptocythere stabilis* (Schneider); *L. distenta* (Schneider); *Amnicocythere distincta* (Schneider); *Xestoleberis fuscata* (Schneider), juv; *X. lutrae* (Schneider), juv; *Trachyleberis semiornata* (Luljev), juv; *Tr. ex gr. baturini* (Schneider); *Tr. golubjatnikovi* (Schneider); *Euxinocythere naviculata* (Schneider); *Eucypris inflata* (Sars); *Cyprinotus baturini* (Schneider); *Limnocythere* ex gr. *iliensis* (Bodina); *L. sp. 1*; *L. sp. 2*:

а — отсутствуют переотложенные более древние виды остракод;

б — также отсутствуют остракоды, распространенные и в бадении Западной Украины;

в — основное отличие “солонатоводного” комплекса остракод от “морского” — это существенное преобладание в количественном отношении раковин остракод солонатоводного вида *Charthocythere inflata* (Schneider) Stancheva, а морские виды представлены в единичном количестве.

Если, например, как указывалось выше, в “морском” комплексе остракод наблюдается существенное преобладание в количественном отношении раковин морских видов рода *CYTHERURA* S A R S, 1865 (в то время как солонатоводный вид *Charthocythere inflata* (Schneider) Stancheva встречен в единичном количестве), то в “солонатоводном” комплексе рассматриваемой скважины виды рода *CYTHERURA* отсутствуют. Однако, несмотря на такое видовое разнообразие остракод в конкской части разреза скв. 8-з, наличие вида *Trachyleberis semiornata* (Luljev) позволяет датировать эти отложения конкским временем;

г — увеличение в количественном отношении раковин остракод родов *Limnocythere* и *Eucypris* (“солонатоводный” комплекс), в то время как в “морском” комплексе этого не наблюдается.

Раковины остракод очень мелкие и хрупкие, однако наличие среди указанного обедненного комплекса *Xestoleberis fuscata* (Schneider) позволяет датировать эти отложения

конкским временем, которые перекрываются отложениями нижнего сармата с нижнесарматским комплексом остракод.

Скв. 8 (г. Мелитополь) конкские отложения вскрыты в интервале 96,5–98,25 м: глины светло-серые, пески светло-серые с зеленоватым оттенком с *эвригалинным* комплексом остракод (комплекс № 3) — *Cytheridea müellerii* (Münster) (томаковка; чокрак; конка); *Cytherois gracilis* (Schneider) (чокрак; конка); *Chartocythere inflata* (Schneider) Stancheva; *Limnocythere* sp. (разрушенная раковина); *L. muschketovi* (Bodina).

Скв. 6 (с. Соловьевка) отложения конкского регионаруса выделены в интервале 85,0–89,0 м: глины зеленовато-темно-серые; глины черные; пески светло-серые с зеленоватым оттенком, также с *эвригалинным* комплексом остракод — *Chartocythere inflata* (Schneider) Stancheva; *Paracytherois tenerum* (Brady, Grosskey and Robertson); *Candona* (*Candona*) ex gr. *candida* (Müller); *Aglajocypris konkensis* (Schneider) (количественно преобладает; переносит значительное понижение солености); *Cytheridea müellerii* (Münster); *Chartocythere inflata* (Schneider) Stancheva; *Cyprideis torosa littoralis* (Brady) (количественно преобладает).

Скв. 9 (с. Тимашовка) [7] конкские отложения вскрыты в интервале 82,2–83,98 м: глины зеленовато-серые со смешанным комплексом (комплекс № 1+2) остракод — *Xestoleberis fuscata* (Schneider); *X.* ex gr. *maeotica* (Suzin); *Cyprideis torosa littoralis* (Brady); *Amnicythere mironovi mironovi* (Schneider); *Amn. distincta* (Schneider); *Cytheridea müellerii* (Münster); *Aurila notata* (Reuss); *X.* ex gr. *maeotica* (Suzin); *Leptocythere stabilis* (Schneider); *Chartocythere praecipitata* (Agalarova); *Ch. inflata* (Schneider) Stancheva; *Loxococoncha carinata alata* (Schneider); *L.* aff. *cornuta* (Schneider); *L. turgida* (Stancheva); *Paracytherois tenerum* (Brady, Grosskey and Robertson); *Euxinocythere praebosqueti* (Suzin); *E. naviculata* (Schneider); *E. distenta* (Schneider); *Trachyleberis* aff. *angulata* (Schneider). В нижней части скважины в интервале 84,2–83,98 м (глины с прослоем раковинного детрита) обнаружены чокракские остракоды *Cytherura complanata* (Schneider) и *Loxococoncha curiosa* (Schneider)*.

Таким образом, в разрезах скважин с конкской фауной остракод (скв. 8 (северо-восточная окраина г. Мелитополь); скв. 6 (с. Соловьевка, Запорожская обл.); скв. 9 (с. Тимашовка, Запорожская обл.) и скв. 8-з (с. Догмаровка, Херсонская обл.) (см. рис. 1, 2) выделяются комплексы: морской и солоноватоводный (скв. 8-з), эвригалинный (скв. № 8; 6) и смешанный (скв. 9) (см. табл. 1).

В одних разрезах скважин комплекс остракод более представительный, в других — менее представительный. Состав остракодовой фауны меняется при смене фациальных обстановок.

Ю. Б. Люльев [8] отмечал, что “... бедность видового состава конкских остракод в разрезе с. Веселянки, Никопольский район, где фауна остракод из некарбонатных зеленовато-серых песков с прослоями серых песчаных глин представлена *эвригалинным* комплексом — *Aurila notata* (Reuss); *Amnicythere mironovi mironovi* (Schneider); *Cyprideis torosa littoralis* (Brady); *Eucypris* ex gr. *inflata* (Sars); *E.* aff. *simplex* (Schneider), объясняется прежде всего опресненностью бассейна в краевых частях своего развития.”.

Анализ распределения фораминифер в разрезах изученных скважин показывал неоднократную смену вверх по разрезу нормально морских, эвригалинных и смешанных комплексов, в разрезах наблюдается также *переслаивание* в различном порядке сартаганских, веселянских, эрвилиевых и фоладовых моллюсковых комплексов [3; 7*: на с. 44 следует читать: *Loxococoncha curiosa* (Schneider) (рис. 5); *Cytherura complanata* (Schneider) рис. 6].

По данным анализа фауны остракод конкского региояруса выделены следующие их группы:

1. Характерные виды: *Aurila mehesi* (Zalanyi); *A. similis* (Reuss); *Tr. aff. corrugata* (Reuss); *Tr. aff. laskarevi* (Schneider); *Tr. aff. trigonella* (Reuss); *Tr. perforata* (Zalanyi); *Tr. quasiperforata* (Luljev); *Tr. (Costa) semiornata* (Luljev); *Leptocythere parvula* (Schneider); *L. canaliculata* (Reuss); *Euxinocythere distenta* (Schneider); *Xestoleberis rostrata* (Luljev); *Cyprideis seminulum* (Reuss); *Cytheropteron videns* (Müller) var.; *Aglajocypris affinis* (Schneider); *Agl. konkensis* (Schneider); *Eucypris aff. simplex* (Schneider).

2. Новые виды: *Aurila notata* (Reuss); *Loxoconcha ornata* (Schneider); *Loxoconcha taeniata* (Schneider); *L. devesa* (Luljev); *L. spongiosa* (Luljev); *Leptocythere scabrida* (Suzin); *Euxinocythere praebosqueti* (Suzin); *Xestoleberis fuscata* (Schneider).

3. Доживающие виды: *Aurila convexa* (Baird); *Loxoconcha cornuta* (Schneider); *Limnocythere lamellosa* (Schneider); *L. muschketovi* (Bodina); *Cytheridea mülleri* (Münster); *Clithrocytheridea ex gr. gracilis* (Schneider) (томаковка; конка); *Cytherura filicata* (Schneider); *Ylyocypris vassoevichi* (Schneider); *Cytherois gracilis* (Schneider).

4. Транзитные виды: *Amnicythere mironovi mironovi* (Schneider); *Leptocythere stabilis* (Schneider); *Xestoleberis lutrae* (Schneider); *Cyprideis torosa littoralis* (Brady); *Charocythere (Mediocytherideis) inflata* (Schneider) Stancheva; *Ylyocypris bradyi* (Brady); *Paracytheridea depressa* (Müller).

Таким образом, в процессе исследований были проанализированы комплексы конкских остракод в Восточном Причерноморье из скважин, пробуренных при проведении геолого-съёмочных работ (ГДП-200) на листах L-36-XI “Веселое” и L-36-XII “Мелитополь” (Запорожская и Херсонская обл.) — скв. 8 (северо-восточная окраина г. Мелитополь; скв. 6 (с. Соловьевка, Запорожская обл.); скв. 9 (с. Тимашовка, Запорожская обл.); скв. 8-з (с. Догмаровка, Херсонская обл.)

В вертикальном распространении конкских остракод (см. табл. 1) наблюдается чередование: морского (комплекс № 1), солоноватоводного (комплекс № 2), эвригалмического (комплекс № 3) и смешанного (комплексы № 1, 2) их комплексов. В одних разрезах скважин комплексы остракод более представительны, в других — менее представительны. Состав остракодовой фауны меняется при смене фациальных обстановок.

Небольшая мощность прослоев с конкской фауной остракод в изученных разрезах скважин, а также чередование вверх по разрезам скважин их комплексов с разной экологической характеристикой не дает оснований проследить по остракодам этапность развития конкского бассейна Восточного Причерноморья.

1. Присяжнюк В. А., Коваленко В. А., Люльева С. А. О конкских отложениях Юга Украины // Палеонтологічні дослідження в Україні: історія, сучасний стан та перспективи. – Київ. – Ін-т геол. наук НАН України, 2007. – С. 298–305.
2. Вернигорова Ю. В. Караганский и конкский региоярусы Восточного Паратетиса // Геол. журн. – 2009. – № 2. – С. 34–47.
3. Вернигорова Ю. В. Распределение фораминифер и моллюсков в конкских отложениях Восточного Причерноморья // Матеріали XXXIV сес. Палеонт. т-ва НАН України: Палеонтологічні дослідження в удосконаленні стратиграфічних схем фанерозойських відкладів. – Київ: Ін-т геол. наук НАН України, 2012. – С. 97–99.
4. Иванова Т. А. Фораминиферы конкского региояруса Южной Украины: этапность развития // Матеріали XXXIV сес. Палеонт. т-ва НАН України: Палеонтологічні дослідження в удосконаленні стратиграфічних схем фанерозойських відкладів. – Київ: Ін-т геол. наук НАН України, 2012. – С. 95–97.
5. Барг І. М., Иванова Т. А., Бондар О. В. та ін. До біостратиграфії неогенових відкладів Борисфенської затоки Східного Паратетису // Геол. журн. – 2012. – № 3. – С. 127–138.

6. Соколов Н. А. Геологические исследования в южной части Екатеринославской губернии: (Предварит. отчет) // Изв. Геол. ком. – 1889. – 8, № 6. – С. 153–164.
7. Вернигорова Ю. В., Князькова И. Л., Коваленко В. А. Разрез миоцена Северного борта Причерноморской впадины // Геол. журн. – 2009. – № 3. – С. 41–50.
8. Люльев Ю. Б. Остракоды и стратиграфия миоценовых отложений Южной Украины: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук НАН Украины. Ин-т геол. наук. – Киев, 1967. – 20 с.

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 11.03.2013

В.А. Коваленко

Остракоды з конкських відкладів Східного Причорномор'я

Проаналізовано комплекси конкських остракод у Східному Причорномор'ї з свердловин, пробурених при проведенні геолого-зйомочних робіт (ГДП-200) на аркушах L-36-XI "Веселе" і L-36-XII "Мелітополь" (Запорізька і Херсонська області). У вертикальному поширенні конкських остракод спостерігається чергування: морського (комплекс № 1), солонуватоводного (комплекс № 2), евригалінного (комплекс № 3) та змішаного (комплекси № 1, 2) їх комплексів. В одних розрізах свердловин комплекси остракод більш представницькі, в інших — менш представницькі. Склад остракодової фауни змінюється при зміні фаціальних обстановок. Мала потужність проверстків з конкською фауною остракод у вивчених розрізах свердловин, а також чергування вгору по розрізу свердловин їх комплексів з різною екологічною характеристикою не дає підстав прослідкувати по остракодам етапність розвитку конкського басейну Східного Причорномор'я.

V.A. Kovalenko

Ostracods from the Konkian sediments of the Eastern Black Sea region

The association of Konkian ostracods in the Eastern Black Sea region from the boreholes drilling in the process of geological survey (GDP-200) at the sheets of L-36-XI "Veselo" and L-36-XII "Melitopol" (Zaporozhskaya and Khersonskaya regions) are analyzed. The vertical distribution of Konkian ostracods shows the following alternation: marine (association 1), salsuginous-aquatic (association 2), euryhaline (association 3) and their mixed association (associations 1 + 2). The ostracod associations of the boreholes are more representative from other ones. The composition of ostracod fauna varied with a change of the facies. The slight thickness of the Konkian ostracod fauna interlayers in the borehole sections and the succession of their associations with different ecological characteristics directed upward for borehole sections do not allow us to trace the stages of development of the Konkian basin of the Eastern Black Sea region with ostracod.

Л. А. Ковальчук

Оценивание климатической и сезонной составляющих экстремальных температур воздуха на примере вековых наблюдений в Киеве

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. И. Осадчим)

Осуществлен гармонический анализ сезонных аномалий температуры воздуха с 1901 по 2009 гг. Выделена низкочастотная климатическая и высокочастотная сезонная составляющие аномалий температуры воздуха, оценена их спектральная энергия. Идентифицированы законы статистических распределений циклических трендов климатической и сезонной составляющих. Установлено, что в первой половине прошлого столетия энергия сезонной составляющей превосходила энергию климатической составляющей на 164%, а к концу — только на 70%. Снижение обусловлено ослаблением энергии сезонной составляющей и увеличением энергии климатической составляющей, которые уравниваются через (35 ± 5) лет. Вследствие выявленных процессов, вклад сезонной составляющей в экстремально низкие аномалии температуры воздуха в десятки раз превышал вклад климатической составляющей. Сезонная составляющая преобладала на 80–90% в экстремально высоких аномалиях температуры воздуха и аномалиях температуры воздуха, которые были значительно ниже нормы.

Наблюдаемые экстремальные гидрометеорологические явления зачастую связывают с декларируемым глобальным потеплением. Целью работы автора было достоверное оценивание сезонной и климатической составляющих в экстремальных значениях воздуха.

В основу исследования положены ежедневные значения температуры воздуха в Киеве, полученные Гидрометеорологической службой Украины по результатам стандартных ежедневных наблюдений в синоптические сроки за период с 1901 по 2009 гг. Средне сезонные значения температуры воздуха были очищены от детерминированной составляющей — годового хода. Из ежедневных значений температуры воздуха вычитались среднесезонные значения температуры соответствующего сезона, т. е. значения медианы.

Методологической основой исследования послужили быстрые преобразования Фурье [1], которые возможны, если количество наблюдений L является четной степенью 2. При анализе сезонных аномалий температуры воздуха за 109-летний период, когда общая длина ряда составляет 436 значений, выделение климатической и сезонной составляющей предопределено 256 значениями, что соответствует 64-м годам. В нашем случае среднесезонные аномалии температуры воздуха ΔT_j были представлены таким образом:

$$\Delta T_j = \sum_{k=1}^{127} \left(\frac{a_j^k}{128} \right) \cos[(\omega_j^k)j\Delta\tau] + \left(\frac{b_j^k}{128} \right) \sin[(\omega_j^k)j\Delta\tau], \quad (1)$$

где a_j^k и b_j^k ($k = 1, 2, 3, \dots, 127$) — коэффициенты разложения аномалий среднесезонных значений температуры воздуха в ряд Фурье, $j = 0, 1, 2, \dots, 255$, $\omega_j^k = 2\pi/(Nk\Delta\tau)$ — частота,

$N = 256$ — количество членов преобразуемого временного ряда, $\Delta\tau = 1$ — шаг, равный одному сезону.

С помощью БПФ осуществлен с пятилетним сдвигом скользящий гармонический анализ сезонных аномалий температуры воздуха при окне в 64 г., соответствующего 256 значениям соответствующего отрезка временного ряда, что позволяло получать после каждого преобразования 127 гармоник, реконструирующих исходный отрезок временного ряда с погрешностью от 0,3 до 1,2%.

Затем, в скользящем режиме, для низкочастотных гармоник ($k = 1, 2, \dots, 31$) с периодами от полутора до 64-х лет, ответственных за формирование климата, была оценена спектральная энергия климатической составляющей ($\Psi_{\text{кл}}$) сезонных аномалий температуры воздуха, для чего привлекалась теорема Парсевала [1]:

$$\Psi_{\text{кл}} = \sum_1^{31} (a_j^k)^2 + \sum_1^{31} (b_j^k)^2. \quad (2)$$

Аналогично, для высокочастотных гармоник ($k = 32, 37, \dots, 127$) с периодами от трех месяцев до полутора лет, влияющих на формирование сезонов, была оценена спектральная энергия сезонной составляющей ($\Psi_{\text{сез}}$) сезонных аномалий температуры воздуха. Гармоники с частотой менее трех месяцев нивелированы при расчетах аномалий среднесезонной температуры воздуха.

Кроме того, в скользящем режиме были вычислены суммы низкочастотных гармоник: низкочастотные тренды климатической составляющей, а также суммы высокочастотных гармоник: высокочастотные тренды сезонной составляющей. Для каждого из полученных трендов вычислялись математическое ожидание (m), стандартное отклонение (σ) и эксцесс (ε), после чего идентифицировались законы статистических распределений трендов климатической составляющей и законы статистических распределений трендов сезонной составляющей. Сами законы идентифицировались в скользящем режиме по параметрам статистических распределений трендов климатической составляющей $[m(\tau)_{\text{к.с}}, \sigma(\tau)_{\text{к.с}}, \varepsilon(\tau)_{\text{к.с}}]$, а также по параметрам статистических распределений трендов сезонной составляющей $[m(\tau)_{\text{с.с}}, \sigma(\tau)_{\text{с.с}}, \varepsilon(\tau)_{\text{с.с}}]$ посредством симметричной экспоненциальной модели [1]:

$$p(x, \tau) = \frac{\alpha}{2\lambda\sigma\Gamma(1/\alpha)} \exp\left(-\left|\frac{x-m}{\lambda\sigma}\right|^\alpha\right), \quad (3)$$

где $\lambda = \sqrt{\frac{\Gamma(1/\alpha)}{\Gamma(3/\alpha)}}$, — гамма-функция, $m = m(\tau)$ — центр распределения, $\sigma = \sigma(\tau)$ — стандартное отклонение, $\alpha = \alpha(\tau)$ — некоторая характеристика распределения, однозначно определяющая параметр формы экспоненциальных распределений — эксцесс (ε):

$$\varepsilon = \frac{\Gamma(1/\alpha)\Gamma(5/\alpha)}{(\Gamma(3/\alpha))^2}. \quad (4)$$

Если $\alpha < 1$, то модель (3) 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 трапецеидальным распределениям; $\alpha \rightarrow \infty$ — модель отражает равномерное распределение.

После идентификации законов статистических распределений (с помощью соответствующих функций распределения) низкочастотных трендов климатической составляющей и высокочастотных трендов сезонной составляющей (в скользящем режиме) рассчитывались вероятности сезонных аномалий температуры воздуха по 7-ми диапазонам, но с учетом известной асимметрии. Именно: экстремально ниже нормы (ЭкстрНН $< -3,8$), значительно ниже нормы ($-3,8 < ЗНН < -2,61$), ниже нормы ($-2,6 < НН < -1,41$), норма ($-1,4 < Н < -0,2$), выше нормы ($-0,19 < ВН < 1$), значительно выше нормы ($1,1 < ЗВН < 2,2$), экстремально выше нормы (ЭкстрВН $> 2,3$). В завершение был проведен сравнительный анализ по 7-ми диапазонам вероятностей сезонных аномалий температуры воздуха климатической и сезонной составляющих, а также определено относительное превышение вероятностей одной составляющей над другой.

Верификация результатов исследования выполнена экспериментально. Если климат стабилен, то климатическая составляющая должна быть несмещенной — постоянной на всем периоде исследований 1901–2009 гг. и не зависеть от интервала ее оценивания. В значительной мере свойство независимости от интервала оценивания подтвердила корреляционная матрица трендов климатической составляющей, где коэффициент корреляции при максимально возможном сдвиге в 46 лет составляет 0,9302. Если бы коэффициенты корреляции были равны 1, то климат был бы стабильным. Аналогичным свойством обладают тренды сезонной составляющей, где коэффициент корреляции при максимально возможном сдвиге составляет 0,9873; в случае же равенства его 1, сезоны не имели бы существенных различий. Напомним, что сумма климатического и сезонного трендов реконструирует соответствующий отрезок временного ряда с погрешностью от 0,3 до 1,2%, в то время как сами отрезки временного ряда сезонных аномалий температуры воздуха не имеют взаимных статистически значимых коэффициентов корреляции. При сдвиге на один шаг коэффициент корреляции опускается до 0,23, при сдвиге на два шага составляет $-0,008$, три шага — $0,02$, четыре шага — $0,19$. Следовательно, столь не существенные различия, в трендах климатической составляющей и в трендах сезонной составляющей, обуславливают практически непредсказуемые, а порой и грандиозные гидрометеорологические явления.

Предварительное представление о вкладе климатической и сезонной составляющих в экстремальные значения температуры дает спектр коэффициентов a_j^k и b_j^k , т. е. их распределение по частотам. Главная особенность скользящих спектров состоит в том, что величина размаха колебаний значений a_j^k и b_j^k , вообще говоря, не была привязана к конкретным частотам и уменьшилась на 10–15% за период исследований. Учитывая, что климатическая составляющая формируется 31-й гармоникой, а сезонная — зависима от 96-ти гармоник, естественно предположить, что вклад сезонной составляющей в экстремальные значения температуры будет превосходить вклад климатической составляющей. Предположение количественно подтверждено сопоставлением спектральной энергии сезонной и климатической составляющих. Спектральная энергия сезонной составляющей существенно превосходила спектральную энергию климатической. В течение 1901–1964 гг. превышение составляло 164%, а в 1946–2009 гг. — 70%. Снижение обусловлено тем, что спектральная энергия сезонной составляющей за исследуемый период ослабевала ($\Psi_{\text{кл}} = -2185\tau + 76209$, $R^2 = 0,955$), а спектральная энергия климатической составляющей, наоборот, имела тенденцию к повышению ($\Psi_{\text{сез}} = 671,5\tau + 24809$, $R^2 = 0,712$). При сохранении выявленных тенденций сезонная и климатическая составляющие уравниваются через (35 ± 5) лет.

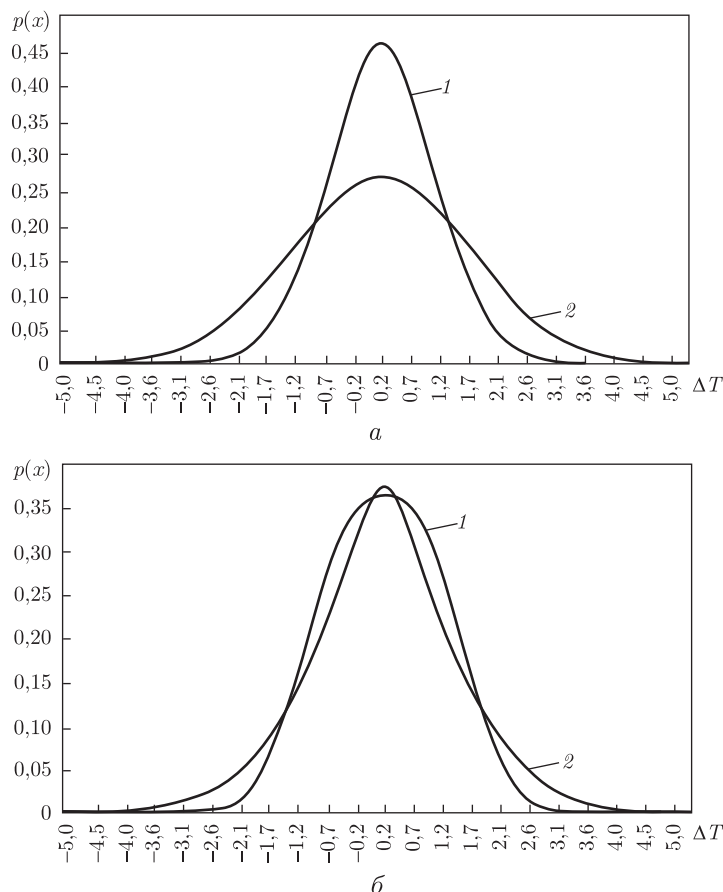


Рис. 1. Законы статистических распределений $p(x)$ климатической составляющей (1) и сезонной (2): a — за 1901–1964 гг.; b — за 1946–2009 гг.

Скользящие законы статистических распределений трендов климатической составляющей и трендов сезонной составляющей за период исследований существенно трансформировались. На отрезке 1901–1964 гг. кривая плотности вероятности климатической составляющей более островершинная, чем кривая плотности вероятности сезонной составляющей, а их формы подобны распределению Гаусса (рис. 1, a). Но к 1946–2009 гг. формы законов статистических распределений климатической и сезонной составляющих существенно отличались от гауссовых форм. Плотность вероятности климатической составляющей приобрела трапецидальную форму, а плотность вероятности сезонной составляющей стала островершинной (см. на b рис. 1).

Трансформации законов статистических распределений отразились на вероятностях аномалий температуры воздуха климатической и сезонной составляющих. Вероятность экстремально высоких (ЭкстрВН) и экстремально низких (ЭкстрНН) аномалий температуры воздуха климатической составляющей также, как и вероятность аномалий воздуха, значительно ниже нормы (ЗНН) была близка к нулю. Вероятность нормы (Н) климатической составляющей находилась в пределах 0,36–0,37, вероятность аномалий выше нормы (ВН) имела слабую тенденцию к снижению от 0,47 до 0,44, а вероятность аномалий значительно выше нормы (ЗВН) росла от 0,1 до 0,12 и также повышалась вероятность от 0,06 до 0,08 аномалий ниже нормы (НН). Иные тенденции и распределения вероятности характерны

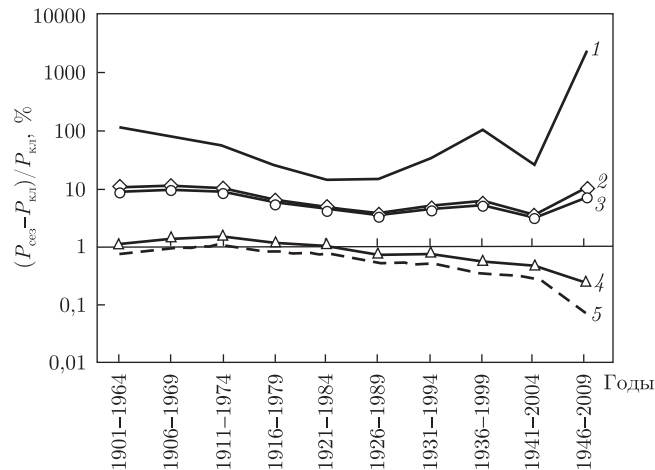


Рис. 2. Относительное превышение вероятностей аномалий температуры воздуха сезонной составляющей над климатической $[(P_{\text{сез}} - P_{\text{кл}})/P_{\text{кл}}]$ по диапазонам: экстремально ниже нормы (1), значительно ниже нормы (2), экстремально выше нормы (3), ниже нормы (4), значительно выше нормы (5)

для аномалий температуры воздуха сезонной составляющей. Вероятность экстремально низких аномалий (ЭкстрНН) находилась в диапазоне 0,004–0,005, а вероятность экстремально высоких аномалий (ЭкстрВН) колебалась около 0,05, имея слабую тенденцию к понижению. Подобную тенденцию и вероятность, близкую 0,04, имели аномалии температуры значительно ниже нормы (ЗНН). Вероятность 0,15 связана с аномалиями температуры значительно выше нормы (ЗВН) и аномалиями температуры ниже нормы (НН). Повышение вероятности от 0,30 до 0,35 сопровождало аномалии температуры выше нормы (ВН). Рост вероятности от 0,28 до 0,30 показателен норме аномалий (Н) сезонной составляющей.

Полученные вероятности аномалий температуры воздуха по 7-ми диапазонам как для климатической, так и сезонной составляющих позволили вычислить относительное превышение вероятностей аномалий сезонной составляющей над климатической $[(P_{\text{сез}} - P_{\text{кл}})/P_{\text{кл}}]$ по диапазонам (рис. 2). Вклад сезонной составляющей в экстремально низкие (ЭкстрНН) аномалии температуры воздуха в десятки, а то и сотни раз превышал вклад климатической составляющей. Сезонная составляющая также преобладала на 80–90% в экстремально высоких аномалиях температуры (ЭкстрВН) и аномалиях, которые были значительно ниже нормы (ЗНН). Превышение вклада сезонной составляющей над климатической характерно для аномалий температуры ниже нормы (НН) и значительно выше нормы (ЗВН), однако доминирование уменьшилось от 40–50% вначале до 10–20% к концу исследуемого периода. Напротив, преобладал относительный вклад климатической составляющей над сезонной $[(P_{\text{кл}} - P_{\text{сез}})/P_{\text{кл}}]$ для аномалий температуры воздуха в пределах нормы (Н) и выше нормы (ВН), хотя (со временем) он существенно понизился с 25–35% до 10–15% (рис. 3).

Таким образом, в 1901–1964 гг. спектральная энергия сезонной составляющей превосходила спектральную энергию климатической составляющей на 164%, а в 1946–2009 гг. — на 70%. Снижение обусловлено ослаблением энергии сезонной составляющей и увеличением энергии климатической составляющей, которые уравниваются через (35 ± 5) лет. Как следствие, вклад сезонной составляющей в экстремально низкие аномалии температуры

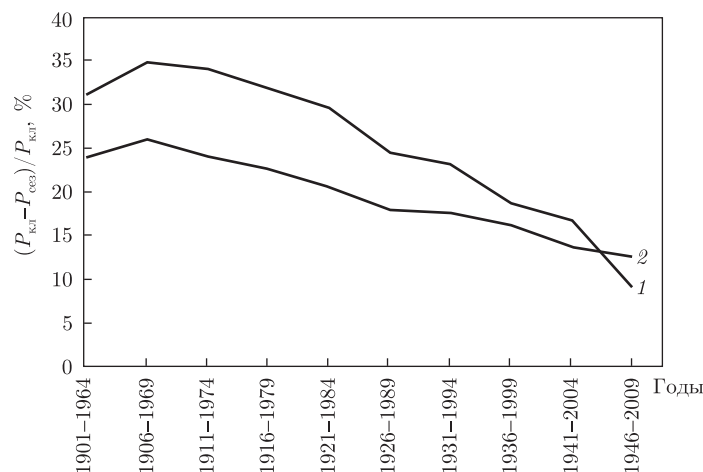


Рис. 3. Относительное превышение вероятностей аномалий температуры воздуха климатической составляющей над сезонной $[(P_{\text{кл}} - P_{\text{сез}})/P_{\text{кл}}]$ по диапазонам: выше нормы (1), норма (2)

воздуха в десятки раз превышал вклад климатической составляющей. Сезонная составляющая преобладала на 80–90% в экстремально высоких аномалиях температуры и аномалиях температуры, которые были значительно ниже нормы.

1. Тропченко А. Ю., Тропченко А. А. Цифровая обработка сигналов. Методы предварительной обработки. – Санкт-Петербург: СПбГУ ИТМО, 2009. – 100 с.
2. Новицкий П. В., Зограф И. А. Оценка погрешностей результатов измерений. – Ленинград: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1985. – 248 с.

Український науково-дослідницький
гідрометеорологічний інститут
НАН України та МЧС України, Київ

Поступило в редакцію 01.02.2013

Л. А. Ковальчук

Оцінювання кліматичної і сезонної складових екстремальних температур повітря на прикладі вікових спостережень у Києві

Здійснено гармонічний аналіз сезонних аномалій температури повітря з 1901 по 2009 рр. Виділено низькочастотну кліматичну і високочастотну сезонну складові аномалій температури повітря, оцінено їх спектральну енергію. Ідентифіковано закони статистичних розподілів циклічних трендів кліматичної і сезонної складових. Встановлено, що в першій половині минулого століття енергія сезонної складової перевищувала енергію кліматичної складової на 164%, а під кінець — тільки на 70%. Зниження обумовлено ослабленням енергії сезонної складової і збільшенням енергії кліматичної складової, які зрівнюються через (35 ± 5) років. Внаслідок виявлених процесів, вклад сезонної складової в екстремальні низькі аномалії температури повітря в десятки раз перевищував вклад кліматичної складової. Сезонна складова переважала на 80–90% в екстремальних високих аномаліях температури повітря та в аномаліях температури повітря, які були значно нижче норми.

L. A. Kovalchuk

Evaluation of the climatic and seasonal components of extreme air temperatures by the example of centennial observations in Kyiv

The harmonic analysis of seasonal anomalies of the air temperature is carried out from 1901 till 2009. A low-frequency climatic constituent and a high-frequency seasonal constituent of anomalies of the air temperature are distinguished. Their spectral energy is appraised. The laws of statistical distributions of the cyclic trends of climatic and seasonal constituents are identified. It is found that, in the first half of the last century, the seasonal constituent energy exceeded the energy of the climatic constituent by 164% and only by 70% to the end of the century. A decline is caused by a weakening of the seasonal constituent energy and an increase of the climatic constituent energy, which will be equal in (35 ± 5) yr. Because of the revealed processes, the contribution of the seasonal constituent to extremely small anomalies of the air temperature was by several tens of times more than that of the climatic constituent. The seasonal constituent prevailed by 80–90 % in extremely high anomalies of the air temperature and in temperatures anomalies that were considerably below than the norm.

М. Н. Коржнев, В. В. Покалюк

Метаосадочные петрохимические серии — критерий палеоклиматических реконструкций в раннем докембрии Криворожско-Кременчугской структурно-формационной зоны Украинского щита

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Г. В. Лисиченко)

На основе сериального подхода к изучению петрохимии метаседиментогенных образований раннего докембрия Криворожско-Кременчугской структурно-формационной зоны Украинского щита установлено девять конкретных метаосадочных петрохимических серий, объединяющихся в два сериальных типа: высокодифференцированный — гумидный; низкодифференцированный — промежуточный между гумидным и аридным. Это дало возможность оценить эволюцию палеоклиматических условий седиментации данного региона — от гумидных в архее и в начале палеопротерозоя к субаридным в конце палеопротерозоя.

Принцип сериальности достаточно детально разработан в магматической петрологии. По аналогии с магматическими сериями осадочные серии также обнаруживают связи с конкретным источником, образуют закономерно связанные ассоциации пород, сформированных на определенном геотектоническом этапе или цикле в конкретных структурно-тектонических условиях. Для осадочных серий характерна зависимость от большого числа факторов, среди которых основное влияние имеют палеогеографические (литолого-фациальные), климатические условия, состав источников сноса.

Следует подчеркнуть, что осадочные серии, как и осадочные формации, выделяются в основном по литолого-петрографическим признакам, систематика же по петрохимическим признакам осадочных серий разработана недостаточно. Наиболее широко сериальный подход использован при изучении петрохимии кластогенно-терригенных осадков [1–4].

Наиболее общей категорией петрохимической типизации осадочных серий выступает степень выветривания (гидролиза) материнских пород на водосборах, определяемая прежде всего климатическими и тектоническими факторами.

Для метаседиментогенных пород докембрия в первом приближении выделяют три петрохимические серии [4]: высокоглиноземистую, ферро-магнезиальную и известковую. Указанные серии не отражают всего разнообразия метаосадочных петрохимических серий, “но характеризуют крайние, наиболее отчетливо интерпретируемые ассоциации пород, поэтому остальные, в основном переходные, формации оказываются внутри рассмотренного спектра составов выделенных серий...” [4, с. 85].

Авторами настоящего сообщения предпринята попытка рассмотреть с сериальных позиций петрохимию метаседиментогенных пород и породных парагенезисов раннего докембрия Криворожско-Кременчугской структурно-формационной зоны (ККСФЗ) Украинского щита. Стратиграфический разрез главного стратотипа ККСФЗ — Криворожского синклинория — складывается следующими комплексами пород (снизу вверх): 1 — латовская метатерри-

генная толща (свита) — метагравелиты, метапесчаники (мощность до 100 м); 2 — новокриворожская метавулканогенная свита — метавулканиты основного и переходного к среднему составов, редкие прослои метапесчаников и вулканогенно-терригенных сланцев (мощность до 1500 м); 3 — скелеватская метатерригенная свита — метаконгломераты, метагравелиты, метапесчаники, метаалевропелиты; в верхах прослои ультраосновных метавулканитов (мощность до 500 м); 4 — саксаганская метатерригенно-хемогенная (продуктивная железорудная) свита — железистые кварциты, сланцы (мощность до 1400 м); 5 — гданцевская метаконгломератно-терригенная свита — метапесчаники, углистые сланцы, метадоломиты, железистые кварциты (мощность до 1100 м); 6 — глееватская метатерригенная свита — метапесчаники, метаконгломераты, сланцы, редкие прослои метадоломитов (мощность до 1700 м). Возраст латовской толщи и новокриворожской свиты — мезоархейский [5], остальные стратоны слагают собственно криворожскую серию палеопротерозойского возраста [6].

Предпосылкой сериального петрохимического изучения послужила предварительная систематизация и типизация методами иерархического кластерного анализа обширного банка петрохимических данных по всем метаседиментогенным стратонам ККСФЗ по выборке 740 полных силикатных химических анализов. В итоге этой работы был составлен сводный перечень из 111 петрохимических кластеров-литотипов метаосадочных пород ККСФЗ, включающий объекты разных последовательных иерархических уровней: от свит, формаций, горизонтов до отдельных литофаций и литотипов. Средние составы петрохимических кластеров (табл. 1), а также шлейфы дифференциации, включающие совокупности фигуративных точек индивидуальных анализов и послужили основой для рассмотрения сериальных свойств конкретных метаосадочных стратонов на ряде петрохимических диаграмм. Нами выбраны три бинарные диаграммы в качестве основных (рис. 1): F1–F2 — факторная диаграмма с координатами первых двух (главных) факторов, учитывающая взаимосвязи всех основных петрогенных оксидов; $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ — диаграмма, наиболее полно отражающая дифференциацию алюмосиликатных кластогенно-терригенных осадков; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{—}(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO})$ — модификация диаграммы Неелова [7], показывающая дифференциацию как кластогенно-терригенных, так и хемогенных осадков по параметрам алюмокремниевого модуля и фемичности.

Для сопоставления с петрохимическими осадочными сериями фанерозоя использованы данные по некоторым наиболее ярким их представителям — гумидным, аридным и микститовым [4, 8].

На всех указанных диаграммах совокупности петрохимических кластеров и шлейфов фигуративных точек индивидуальных анализов отдельных стратонов ККСФЗ обнаруживают вполне очевидные тенденции изменения петрохимических признаков, свойственные петрохимическим сериям. Анализ диаграмм позволяет разделить все петрохимические метаосадочные серии ККСФЗ в целом на два сериальных типа:

1. Высокодифференцированный сериальный тип, свойственный гумидному литогенезу при доминировании кислых пород в областях размыва; он разделяется на две ветви — кварцкремнисто-высокоглиноземистую псефо-псаммит-пелитовую и карбонат-магнезиально-глинозем-железистую пелит-коллоидную. Первая ветвь характеризует преимущественно континентальный терригенный спектр осадков, вторая — бассейновый терригенно-хемогенный; перекрываются обе ветви в области глиноземистых пелитов. К этому сериальному типу относятся отложения латовской, скелеватской, саксаганской и гданцевской свит ККСФЗ. Разветвление этого сериального типа на два тренда (ветви, серии) является его главной особенностью. Эта особенность отражает общее свойство эволюции гумидных осад-

Таблица 1. Состав петрохимических серий метаосадочных комплексов Криворожско-Кременчугской СФЗ, % (мас.)

№ п/п	Тренды (серии)	Кол-во анализов	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	SO ₃	CO ₂	C-св.	Cr ₂ O ₃	H ₂ O-	H ₂ O+	П. п. п.	Сумма
1	1	18	91,60	0,04	5,32	0,23	0,59	0,01	0,23	0,16	0,12	1,02	0,03	—	0,05	0,35	—	—	0,16	—	0,70	100,60
2		3	72,27	0,47	17,30	2,55	2,21	0,03	0,90	0,14	0,28	1,76	0,05	—	0,07	0,38	—	—	0,18	—	1,64	100,22
3	2	9	68,62	0,49	14,31	1,19	3,76	0,11	2,14	2,16	1,43	3,02	0,10	—	0,36	0,34	—	—	0,23	—	2,28	101,01
4		8	57,61	1,00	16,25	2,16	6,34	0,14	3,59	3,76	1,14	3,73	0,10	—	0,08	1,28	—	—	0,38	—	4,03	101,12
5		4	44,67	1,20	17,49	4,58	16,52	0,22	3,99	1,57	0,48	3,26	0,23	—	0,03	0,71	—	—	0,56	—	5,25	100,77
6	3a	24	88,99	0,11	5,57	0,52	0,99	0,19	0,37	0,23	0,17	1,83	0,02	—	0,27	0,35	—	—	0,25	—	0,97	100,83
7		20	78,7	0,32	11,09	1,07	2,08	0,1	0,58	0,36	0,23	3,57	0,03	—	0,31	0,42	—	—	0,77	—	1,46	101,09
8		12	68,14	0,57	15,61	1,92	3,11	0,1	1,8	0,85	0,6	4,05	0,07	—	0,23	0,51	—	—	0,34	—	3,08	100,98
9		17	63,57	0,75	20,12	1,79	1,87	0,08	1,32	0,33	0,51	6,15	0,06	—	0,32	0,21	—	—	0,29	—	3,47	100,84
10		1	52,65	0,77	26,35	2,37	2,8	0,01	1,56	0,16	0,41	7,74	—	—	—	—	—	—	—	—	3,73	98,55
11	3б	5	52,4	0,64	14,68	3,86	10,29	0,15	7,54	0,4	0,55	5,43	0,04	—	0,41	0,76	—	—	—	—	4,62	101,77
12		3	56,72	0,67	20,56	1,26	7,24	0,03	3,21	0,62	1,34	3,13	0,06	—	0,21	—	—	—	0,14	—	4,46	99,65
13	4a	5	65,03	0,48	14,35	3,14	5,27	0,08	2,14	0,85	0,89	4,64	0,04	—	—	0,72	1,06	—	0,13	0,58	—	99,39
14		4	48,95	0,65	26,77	2,30	7,69	0,05	2,07	0,38	0,21	5,07	0,05	0,28	0,08	0,17	0,18	—	0,21	5,35	—	100,43
15	4б	23	39,73	0,04	0,77	34,84	18,19	0,13	2,18	1,29	0,21	0,16	0,18	—	0,10	2,30	—	—	0,20	0,80	—	101,14
16		31	43,86	0,07	2,23	23,70	21,08	0,12	3,27	1,19	0,26	0,20	0,17	—	0,26	2,75	—	—	0,19	1,32	—	100,67
17		57	47,93	0,12	3,36	15,47	21,51	0,16	3,55	1,07	0,20	0,50	0,17	—	0,29	4,07	—	—	0,18	1,66	—	100,24
18		52	53,76	0,19	6,68	7,47	20,39	0,14	3,66	0,87	0,30	1,03	0,16	0,29	0,36	2,63	0,39	—	0,19	2,50	—	101,02
19	5a	7	10,06	0,06	0,64	72,86	6,87	0,03	0,65	0,96	0,09	0,04	0,52	—	0,13	0,43	—	—	—	—	7,25	100,56
20		15	45,43	0,19	6,20	36,67	5,71	0,20	0,71	0,37	0,08	0,32	0,07	—	0,10	0,34	—	0,03	—	—	3,84	100,27
21		11	60,60	0,80	12,63	15,74	2,09	0,10	1,13	0,28	0,36	0,99	0,07	0,02	0,10	0,07	0,00	0,01	—	—	5,19	100,17
22	5б	4	70,18	0,29	5,97	4,91	2,81	0,08	3,70	2,77	0,56	2,02	0,22	0,03	0,50	4,06	0,40	—	0,71	1,30	—	100,48
23		8	56,39	0,77	24,01	2,45	2,61	0,04	1,02	0,40	0,82	2,80	0,12	0,35	0,33	0,49	0,92	0,01	—	—	7,11	100,63
24	5в	7	41,80	0,09	1,65	23,10	21,69	0,23	4,92	0,68	0,23	0,60	0,07	0,20	—	2,38	0,38	—	0,08	1,02	—	99,12
25		4	54,68	0,77	11,52	3,54	10,57	0,11	5,78	3,01	1,46	1,76	0,24	0,10	0,61	2,90	—	0,05	0,37	2,58	—	100,02
26	6	53	79,37	0,11	4,69	1,20	2,99	0,04	2,24	2,61	0,85	1,12	0,05	—	0,18	—	—	—	0,07	—	4,04	99,55
26		54	71,23	0,29	8,99	1,99	4,79	0,05	2,52	2,26	1,83	1,92	0,07	—	0,23	1,18	—	0,09	0,09	—	3,34	100,87
28		79	58,79	0,53	13,55	2,22	6,90	0,10	4,44	3,12	1,81	2,95	0,10	—	0,40	2,04	—	0,07	0,14	—	3,75	100,92

Примечание: **Тренды (серии):** 1 — латовская толща (свита), метапсаммитовый кварц-высококремнистый тренд; 2 — новокриворожская свита, кластогенный вулканомиктовый тренд; скелеватская свита: 3а — главный кластогенный метапсефо-псаммо-алевропелитовый кварцкремнисто-высокоглиноземистый тренд, 3б — второстепенный кластогенный метаалевропелитовый магнезиально-железисто-глиноземистый тренд; саксаганская свита: 4а — кластогенный метаалевропелитовый высокоглиноземистый тренд; 4б — кластогенно-хемогенный метапелит-коллоидный железистый тренд; данцевская свита: 5а — железисто-кластогенный метапсефо-псаммо-алевритовый тренд; 5б — кластогенный метапсаммо-алевропелитовый кварцкремнисто-высокоглиноземистый тренд; 5в — кластогенно-хемогенный метапелит-коллоидный железистый тренд; 6 — глееватская свита — метапсефо-псаммо-алевритовый граувакковый тренд.

№ п/п: 1 — мономиктовые кварцевые метапесчаники, метагравелиты, кварцитопесчаники высококремнистые, серицит(мусковит)-кварцевые (\pm андалузит, ставролит, силлиманит); 2 — мономиктовые кварцевые кварцитопесчаники глиноземистые, серицит(мусковит)-кварцевые (+андалузит, ставролит); 3 — метапесчаники тонко-, мелкозернистые слюдистые, с обломочным плагиоклазом; в цементе биотит, хлорит, серицит, карбонат, роговая обманка; 4 — вулканотерригенные сланцы псаммо-алевропелитовые, карбонатистые; 5 — вулканотерригенные сланцы псаммо-алевропелитовые, железистые; 6 — мелкогравийные метагравелиты и средне-, крупнозернистые метапесчаники, существенно кварцевые и олигомиктовые (калишпат-кварцевые); 7 — метапесчаники средне-, крупнозернистые, кварцевые и калишпат-кварцевые, на существенно серицитовом и биотит-серицитовом цементе; 8 — метапесчаники слюдистые мелкозернистые и средне-, мелкозернистые, песчаные сланцы, метаалевролиты; 9 — метаалевропелиты глиноземистые; 10 — метапелиты высокоглиноземистые, высококальциевые; 11 — метаалевропелиты с повышенным содержанием Mg, Fe; филлиты кварц-биотитовые, кварц-хлорит-серицитовые; 12 — метаалевропелиты с повышенным содержанием Mg, Fe; филлиты кварц-хлоритовые, кварц-серицитовые; 13 — сланцы метаалевритовые, преимущественно кварц-серицитовые (\pm биотит, хлорит, графитит); 14 — высокоглиноземистые сланцы метаалевропелитовые; 15 — богатые джеспилиты и джесперы гематит-магнетитовые, магнетитовые, силикатно-магнетитовые; 16 — богатые и средние джеспилиты и джесперы силикатно-магнетитовые, магнетитовые; 17 — средние и малорудные джесперы и яшмосланцы магнетит-силикатные, магнетит-силикат-карбонатные; 18 — бедные яшмосланцы магнетит-карбонат-силикатные; 19 — кластогенные богатые окисленные Fe-руды (седиментационные брекчии, метапесчаники, песчаные сланцы); 20 — Fe-руды кластогенные (железистые метапесчаники, песчаные сланцы); 21 — железистые песчаные сланцы кварц-серицит-хлоритовые, кварц-хлорит-мартитовые, хлорит-кварцевые, каолинизированные; 22 — кварциты, микрокварциты, кварцитопесчаники, метапесчаники (\pm графитит); 23 — высокоглиноземистые сланцы кварц-двуслюдяные, кварц-серицитовые (+ставролит, андалузит, графитит, силлиманит); 24 — существенно хемогенные силикатно-магнетитовые кварциты; 25 — сланцы филлитовые, кварц-биотитовые (\pm графитит); 26 — метаконгломераты полимиктовые, существенно кварцитовые; 27 — метапесчаники биотит-плагиоклаз-кварцевые; 28 — сланцы метаалевритовые биотит-плагиоклаз-кварцевые, биотит-кварц-плагиоклазовые (\pm карбонат, актинолит, гранат)

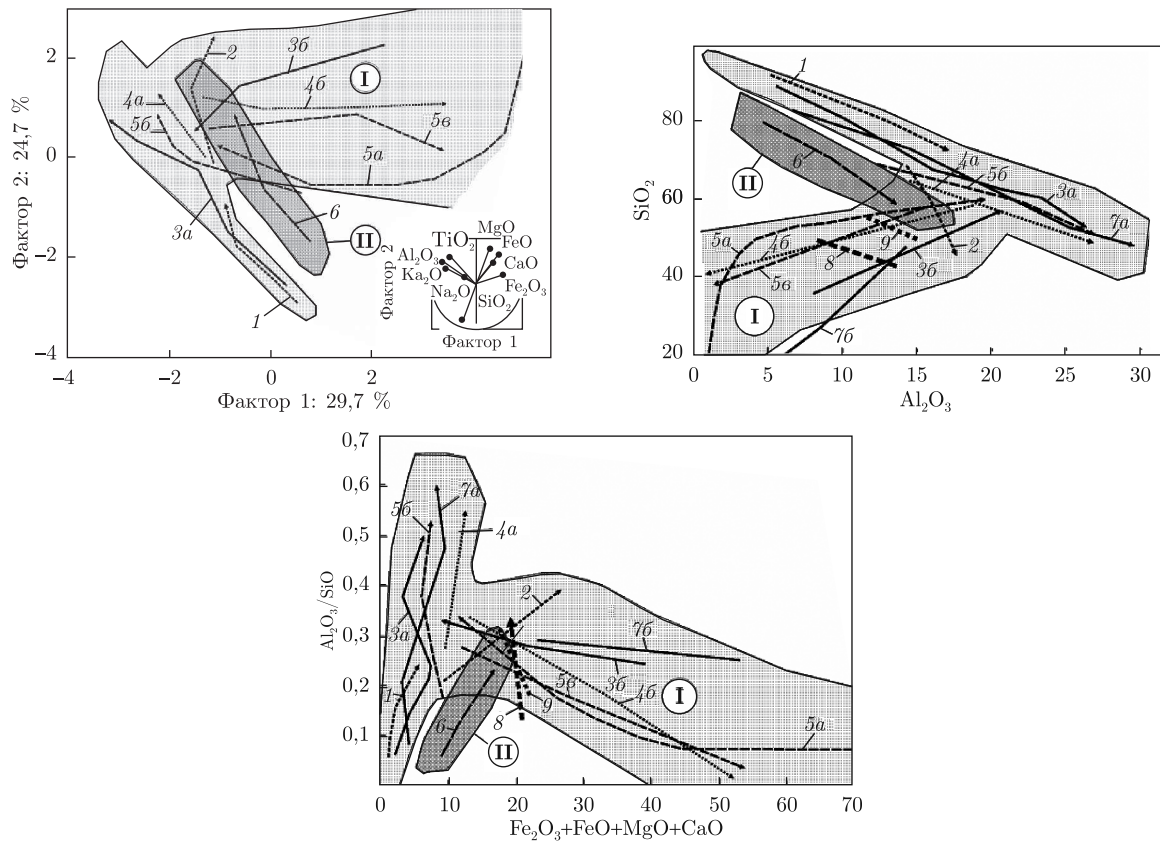


Рис. 1. Генерализованная схема дифференциации метаосадочных комплексов ККСФЗ в координатах: главных факторов F1–F2; $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{--}(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO})$

Главные типы метаосадочных петрохимических серий ККСФЗ: **I** — высокодифференцированный сериальный тип, свойственный гумидному литогенезу, **II** — низкодифференцированный сериальный тип, промежуточный по своим петрохимическим параметрам между гумидными и аридными сериями фанерозоя, а также близкий к микститовым сериям зон активного тектоногенеза.

Тренды дифференциации: 1-6 — см. примечание к табл.; 7a, 7b — гумидные псаммо-алевропелиты мела Восточного Казахстана [8]; 8 — аридные псаммо-алевропелиты неогена Ферганы [4]; 9 — олистостромовые (микститовые) псаммо-пелитовые отложения мела Малого Кавказа [4]

ков в направлении разделения в конечных продуктах, с одной стороны, алюминия и калия, с другой — железа.

2. Низкодифференцированный граувакковый сериальный тип, образованный при доминировании размываемых пород кислого состава, промежуточный по своим петрохимическим параметрам между гумидными и аридными сериями фанерозоя, а также близкий к микститовым сериям зон активного тектоногенеза; к этому типу относятся отложения глееватской свиты.

Кроме генерализованной схемы дифференциации указанных сериальных типов, на рис. 1 проиллюстрированы также тренды конкретных петрохимических серий различных стратон. Под понятием “конкретная осадочная петрохимическая серия” мы подразумеваем совокупность генетически связанных фигуративных составов осадочных горных пород, образующих закономерный тренд на петрохимических диаграммах, характеризуя определенный тип геодинамической обстановки, климатических и фациальных условий, состава питающих

областей сноса. В этом отношении петрогенетическая осадочная серия (непрерывная последовательность взаимосвязанных осадочных формаций) может включать несколько разнонаправленных трендов (кластогенных, кластогенно-хемогенных) и, следовательно, несколько конкретных петрохимических серий.

Тренды метаосадков латовской, скелеватской, саксаганской и гданцевской свит располагаются в пределах высокодифференцированного гумидного сериального типа, различаясь полнотой петрохимических спектров, зависящих от конкретных палеофациальных условий накопления.

Тренд латовской свиты отличается коротким петрохимическим спектром. Ему свойственна начальная степень гранулометрической дифференциации в области гравийно-песчаных размерностей обломочного материала. Высокозрелый состав псаммитолитов отвечает гумидным условиям пороодообразования.

Метатерригенные отложения новокриворожской свиты, представленные вулканомиктовыми метапесчаниками и песчанистыми сланцами, формируют короткий слабодифференцированный тренд, тяготеющий к гумидному сериальному типу (значительная часть проб попадает в полосу гумидных отложений и характеризуется сопоставимыми с ними параметрами зрелости); с другой стороны, вулканомиктовый состав отложений приближает их к областям микститовой седиментации. Этот тренд может рассматриваться как подтип гумидного сериального типа в случае доминирования основных пород в областях размыва.

Метатерригенные высокозрелые отложения скелеватской свиты формируют полнодифференцированный гранулометрический спектр осадков от псефитов до пелитов, который разделяется на два тренда (серии): 1) главный — кварцкремнисто-высокоглиноземистый псефо-псаммо-алевропелитовый кластогенный наземно-бассейновый; 2) второстепенный — карбонат-магнезиально-железисто-глиноземистый алевропелитовый кластогенный бассейновый. Последний связан с локальным переывом покровов ультраосновных эффузивов “талькового горизонта”.

Метакластогенно-хемогенные и метакластогенные осадки саксаганской свиты, будучи генетически связанными непрерывной последовательностью с подстилающими метакластитами скелеватской свиты, формируют и общие с ними петрохимические тренды (серии), продолжая вещественно-гранулометрический спектр осадков скелеватской свиты. Также как и осадки скелеватской свиты они разделяются на две ветви (тренда, серии) — кластогенную кварцкремнисто-высокоглиноземистую и кластогенно-хемогенную карбонат-магнезиально-глиноземисто-железистую. Обе ветви перекрываются в области глиноземистых пелитов.

Общая совокупность скелеватско-саксаганских отложений формируется тремя конкретными петрохимическими сериями: 1 — метакластогенной кварцкремнисто-высокоглиноземистой псефо-псаммо-алевропелитовой наземно-терригенно-бассейновой; 2 — метакластогенной карбонат-магнезиально-железисто-глиноземистой алевропелитовой бассейновой; 3 — метакластогенно-хемогенной карбонат-магнезиально-глиноземисто-железистой пелит-коллоидной бассейновой.

Метаосадки гданцевской свиты формируют три основных петрохимических тренда (серии) — железисто-кластогенный наземно-терригенный (пролювиально-аллювиальный); кластогенный высокоглиноземистый наземно-бассейновый; кластогенно-хемогенный карбонат-магнезиально-глиноземисто-железистый бассейновый. Все три тренда связаны между собой постепенными переходами; второй и третий перекрываются в области глинозе-

мистых пелитов. В целом отложения гданцевской свиты вписываются в полнодифференцированный гумидный сериальный тип осадков.

Отложения глееватской свиты, представленные незрелыми полимиктовыми метапсефо-псаммо-алевритами, формируют резко отличный от других петрохимический тренд, который составляет отдельный (второй) сериальный тип осадков ККСФЗ — слабодифференцированный граувакковый сериальный тип, сформированный при доминировании кислых пород в областях размыва, промежуточный по петрохимическим параметрам между гумидными и аридными сериями фанерозоя, а также сходный с микститовыми сериями активизированных областей (мы предполагаем тектонически активные полуаридные бассейновые условия седиментации).

Общее количество главных конкретных петрохимических метаосадочных серий ККСФЗ равно девяти. Здесь не учтены из-за малого развития и недостатка петрохимических данных еще и силикатно-известковые серии, связанные с карбонатнакоплением. Число их может равняться трем (в скелеватской, гданцевской и глееватской свитах). Конкретные петрохимические серии в первом приближении соответствуют формациям.

Таким образом, нами было установлено, что все метаседиментогенные образования раннего докембрия Криворожско-Кременчугской структурно-формационной зоны Украинского щита принадлежат к двум петрохимическим сериальным типам: 1 — высокодифференцированному гумидному — кварцкремнисто → высокоглиноземисто → железистому псефо-псаммит → пелит → коллоидному; 2 — низкодифференцированному, промежуточному между гумидными и аридными сериями фанерозоя, граувакковому псефо-псаммит → → алевритовому. В архейско-палеопротерозойском геологическом разрезе ККСФЗ происходит последовательная смена снизу вверх метаосадочных формаций первого сериального типа формациями второго типа. Это свидетельствует об эволюции климатических условий данного региона от гумидных в архее и начале палеопротерозоя к субаридным в конце палеопротерозоя.

1. Головенко В. К. Высокоглиноземистые формации докембрия. – Ленинград: Недра, 1977. – 268 с.
2. Сочава А. В. Красноцветные формации докембрия и фанерозоя. – Ленинград: Наука, 1979. – 207 с.
3. Неелов А. Н., Сочава А. В., Милькевич Р. И. и др. Петрохимия осадочных и вулканогенно-осадочных формаций докембрия. – Ленинград: Наука, 1983. – 256 с.
4. Розен О. М., Аббясов А. А., Аксаментова Н. В. и др. Седиментация в раннем докембрии: типы осадков, метаморфизованные осадочные бассейны, эволюция терригенных отложений. – Москва: Науч. мир, 2006. – 400 с.
5. Степанюк Л. М., Бобров О. Б., Паранько І. С. та ін. Генезис та вік циркону із амфіболіту новокриворізької світи криворізької структури // Мінерал. журн. – 2011. – **33**, № 3. – С. 69–76.
6. Щербак Н. П., Есипчук К. Е., Берзенин Б. З. и др. Стратиграфические разрезы докембрия Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 1985. – 168 с.
7. Неелов А. Н. Петрохимическая классификация метаморфизованных осадочных и вулканических пород. – Ленинград: Наука, 1980. – 100 с.
8. Цеховский Ю. Г. Литогенез континентальной пестроцветной кремнисто-гетит-каолиновой формации (Восточный Казахстан) // Тр. ГИН АН СССР. – Москва: Наука, 1973. – Вып. 242. – 188 с.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко
ГУ “Институт геохимии окружающей среды
НАН Украины”, Киев

Поступило в редакцию 20.03.2013

М. М. Коржнєв, В. В. Покалюк

Метаосадові петрохімічні серії — критерій палеокліматичних реконструкцій в ранньому докембрії Криворізько-Кременчуцької структурно-формаційної зони Українського щита

На основі серіального підходу до вивчення петрохімії метаседиментогенних утворень раннього докембрію Криворізько-Кременчуцької структурно-формаційної зони Українського щита встановлено дев'ять конкретних метаосадових петрохімічних серій, які об'єднуються у два серіальних типи: високодиференційований — гумідний; низько диференційований — проміжний між гумідним і аридним. Це дало змогу оцінити еволюцію палеокліматичних умов седиментації в данному регіоні — від гумідних в археї та на початку палеопротерозою до субаридних у кінці палеопротерозою.

M. N. Korzhniev, V. V. Pokaliuk

Meta-sedimentary petrochemical series are a criterion of paleoclimatic reconstructions in the Early Precambrian of the Kryvorizko-Kremenchutska structural formational zone of the Ukrainian shield

Based on the serial approach to the study of early Precambrian meta-sedimentary petrochemical formations of the Kryvorizko-Kremenchutska structural formational zone of the Ukrainian shield, nine specific meta-sedimentary petrochemical series combined into two serial types (highly differentiated humid type and low-differentiated intermediate type between humid and arid ones) are found. This allowed assessing the evolution of paleoclimatic sedimentation conditions in this area: from humid ones in the Archean and the beginning of the Paleoproterozoic to subarid ones in the end of the Paleoproterozoic.



УДК 541.183,541.4,678.02,678.7

Г. О. Огар, Н. М. Букартик, О. М. Шевчук, В. С. Токарев

**Модифікація поверхні дисперсних наповнювачів
макрофотоініціатором з фрагментами бензоїну для
застосування в фотополімерних композиціях**

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

Досліджено особливості адсорбції макрофотоініціатора з бензоїновими фрагментами (МФІ) на поверхні дисперсних TiO_2 й ZnO . Встановлено, що в першому випадку відбувається фізична адсорбція, в другому – процес є більш складним та супроводжується хемосорбцією і структуруванням макромолекул на поверхні ZnO . Залежно від часу адсорбції можуть формуватись адсорбційні шари: рівноважні (що утримуються на поверхні) або нерівноважні (що характеризуються більшою величиною адсорбції). Отримані поверхнево модифіковані частинки використані як наповнювачі-фотоініціатори в фотополімерних композиціях. Показано більш швидке тверднення і значно вища твердість плівок фотокомпозицій з дисперсним ZnO , модифікованим МФІ, ніж з немодифікованим ZnO .

Фотополімерні композиції (ФПК) мають низку переваг перед іншими рідкими полімерними композиціями, що тверднуть при нагріванні (зокрема, на основі ненасичених олігоестерів і пероксидних або азоініціаторів) або є двокомпонентними “холодного” тверднення (наприклад, епоксидні, поліуретанові). Це готові для застосування композиції з тривалим часом зберігання, що швидко тверднуть за нормальних умов при опроміненні, а використання при цьому відповідних масок дозволяє формувати покриття з бажаним рельєфом. Тому ФПК знаходять широке застосування в різних галузях: поліграфії, мікроелектроніці, медицині (зокрема, стоматології) та ін. Основними складниками ФПК є полімеризаційноздатні олігомери, мономери і фотоініціатори, часто до них належать мінеральні наповнювачі, що забезпечують необхідну міцність і абразивну стійкість кінцевого матеріалу або надають йому специфічних властивостей.

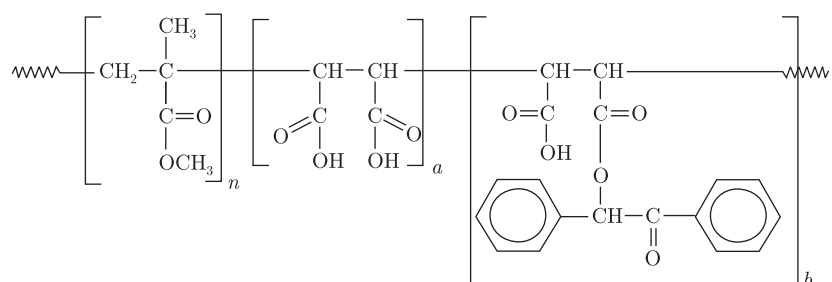
Введення у полімерні композиції мінеральних наповнювачів викликає проблеми їх сумісності з органічними зв'язуючими, для її покращення проводять модифікацію поверхні

© Г. О. Огар, Н. М. Букартик, О. М. Шевчук, В. С. Токарев, 2013

наповнювачів (її орґанофілізацію). Перспективним типом поверхневої модифікації, з точки зору покращення фізико-механічних властивостей композитів, виявилась іммобілізація на поверхні наповнювачів пероксидних ініціаторів полімеризації [1], особливо макроініціаторів [2, 3], але такі композиції вимагають використання високих температур.

У даному повідомленні виконано дослідження іммобілізації макрофотоініціатора (МФІ) на поверхні мінеральних наповнювачів з метою їх застосування в фотополімерних композиціях. Для поверхневої модифікації використовували МФІ, що є олігомером з фрагментами бензоїну. Як мінеральні наповнювачі досліджували оксиди цинку і титану, що є одними з найбільш поширених наповнювачів та широко застосовуються в косметиці, фарбах та інших композиційних матеріалах [4].

Експериментальна частина. *Вихідні матеріали.* Для модифікації поверхні наповнювачів використовували МФІ — полі(метилметакрилат-*ко*-малеїновий ангідрид-*ко*-моно-малеїнат бензоїну) з масовим вмістом фрагментів Бз 15,0% і $[\eta] = 0,096 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$ (ацетон), синтезований, згідно з [5]. Хімічну будову МФІ представлено схемою



Розчинник етилацетат (ЕА) перед застосуванням попередньо висушували та зберігали над прожареним MgSO_4 .

Як наповнювачі використовували ZnO марки БЦ-1 з $S_{\text{пит}} = 3,4 \text{ м}^2/\text{г}$ та TiO_2 марки R-706 (Sherwin Williams Co.) з $S_{\text{пит}} = 5,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Адсорбцію МФІ на поверхні наповнювачів здійснювали в розчинах ЕА, який є одним з найкращих для нього розчинників. Варіювали концентрацію адсорбату в розчині та час адсорбції при сталому співвідношенні адсорбенту до розчину як 1 : 5 мас. ч. Кількість адсорбованого МФІ на поверхні наповнювачів визначали термогравіметричним методом.

Структуруючу активність вивчали за вмістом гель-фракції та твердістю фотополімерних плівок. Для цього фотополімерні композиції наносили на скляні пластини та піддавали дії УФ-опромінювання ртутно-кварцової лампи ДРТ-400 на відстані 10 см від опромінюваної поверхні при температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Для запобігання інгібуючій дії кисню повітря фотополімеризацію проводили під кварцовим склом завтовшки 0,30 мм. Ступінь тверднення композиції визначали за вмістом гель-золь фракцій в екстракторі Сокслета. Екстрагування здійснювали впродовж 12 год в ацетоні з подальшим висушуванням до сталої маси. Твердість утворених плівок визначали на маятниковому приладі М-3.

Обговорення результатів. У даному дослідженні іммобілізація МФІ з розведених розчинів у орґанічному розчиннику досягалась в результаті його фізичної або хімічної адсорбції на поверхні мінеральних наповнювачів. Загальні закономірності адсорбції МФІ на поверхні частинок ZnO і TiO_2 від часу та концентрації адсорбату ілюструє рис. 1.

Процес для обох адсорбентів хоча і має деяку подібність, однак має і значні відмінності, що, очевидно, пов'язано з їх різною природою і реакційною здатністю. Спільним є те, що в обох випадках на кінетичних кривих (план $X-Z$) адсорбції МФІ на досліджуваних на-

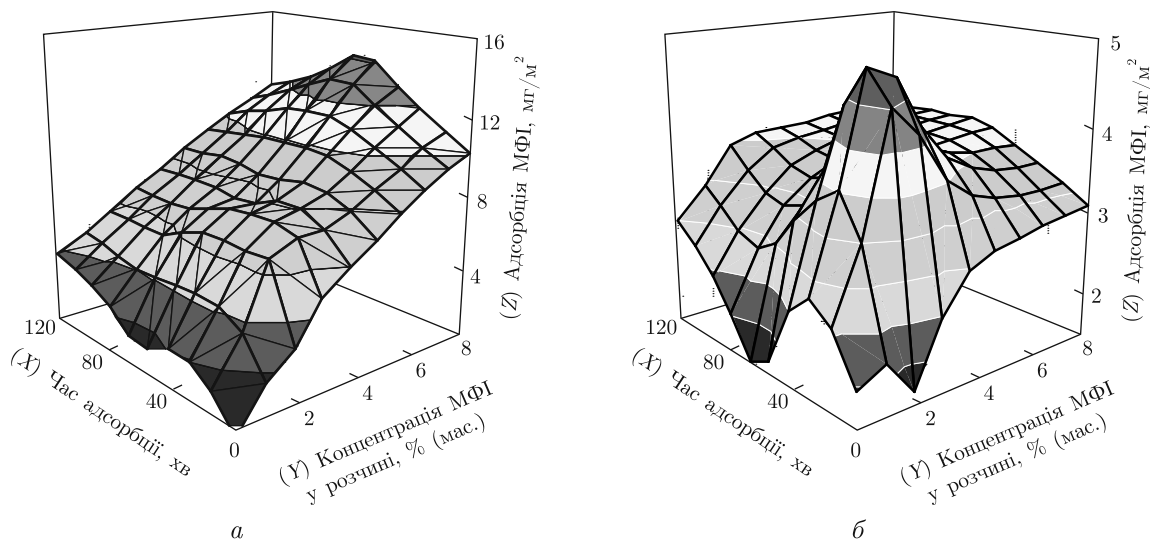


Рис. 1. Залежність адсорбції МФІ на поверхні дисперсного ZnO (а) й TiO₂ (б) від часу адсорбції та концентрації адсорбату

повнювачах спостерігається кілька стадій: стрімкого росту (I), більш або менш вираженого максимуму (II), виходу на плато (III).

Майже вертикальні початкові ділянки (стадія I) на кінетичних кривих свідчать про високу спорідненість функціональних груп макромолекул МФІ до поверхневих груп цих адсорбентів та зумовлені високими значеннями констант адсорбції або явищем так званої псевдонезворотної адсорбції полімерів [6, 7], коли швидкість їх адсорбції на кілька порядків перевищує швидкість їх десорбції. До того ж поверхня адсорбенту на початковій стадії є вільною, тобто містить найбільшу концентрацію активних адсорбційних центрів, у зв'язку з чим вважається, що кожна макромолекула адсорбату, яка досягла межі поділу фаз, відразу адсорбується на ній; за цих умов швидкість адсорбції на даному етапі визначається швидкістю транспорту макромолекул до міжфазової поверхні [8, 9]. Стадія швидкої адсорбції завершується через 5–10 хв, коли кількість адсорбованого полімеру досягає 70...80% від максимально досяжної за цих умов величини. Далі процес уповільнюється внаслідок зменшення доступності вільних адсорбційних центрів для макромолекул, які дістались межі поділу фаз пізніше, оскільки адсорбовані макромолекули створюють стеричні перешкоди для такої взаємодії, і подальша адсорбція можлива лише за умов реорганізації вже сформованого адсорбційного шару, що є доволі повільним процесом.

Етап “пересичення” адсорбційного шару (II) відображається на кінетичних кривих як наявність більш (TiO₂) або менш (ZnO) помітних максимумів. Незважаючи на велику кількість публікацій з адсорбції полімерів, це явище не надто часто згадується в науковій літературі, є лише кілька публікацій, де воно описане* [10, 11]. Ряд чинників можуть спричинити його, серед них розглядають переважно реорганізацію адсорбційного шару внаслідок зміни конформації адсорбованих макромолекул. Цей феномен пояснюється тим, що конформація адсорбованих макромолекул може істотно відрізнятись від такої у розчині.

Дійсно, конформація макромолекул у розведеному розчині визначається взаємодіями між їх частинами та їхньою взаємодією з молекулами розчинника, а в адсорбованих макро-

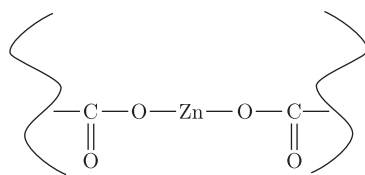
*В англійськомовній літературі для нього використовують термін “overshoot” — перебільшення.

молекул частина з них замінюється на взаємодію з адсорбційними центрами. Тому наскільки сильно відрізняються ці взаємодії і наскільки швидко відбувається зміна конформації при переході макромолекули з розчину на поверхню, залежатиме і характер кінетичної кривої, зокрема наявність і величина максимуму “пересичення” адсорбційного шару. В нашому випадку це явище більш яскраво виражене на кінетичних кривих адсорбції МФІ на поверхні частинок TiO_2 , що може свідчити про формування переважно фізичних зв’язків (TiO_2) та/або нестабільних хімічних (ZnO), за яких можливі істотні перебудови в структурі адсорбованого шару під час процесу адсорбції.

Зрештою при більш тривалому часі адсорбції (≥ 60 хв) система переходить у стадію **III** повільного наближення до стану адсорбційної рівноваги, яка, згідно уявлень Пефферкорна [12], є динамічною рівновагою, коли кількість макромолекул, що десорбується, дорівнює тій, що адсорбується. На цій стадії макромолекули адсорбату остаточно “впаковуються” на поверхні, процес характеризується незначними змінами у величині адсорбції, хоча спостерігається чітка тенденція до постійного стійкого збільшення кількості МФІ на поверхні адсорбенту протягом усього досліджуваного діапазону часу.

Більш істотні відмінності в адсорбції МФІ на вказаних адсорбентах виявляються при аналізі ізотерм адсорбції (план $Y-Z$). Криві ізотерм можна умовно поділити на дві ділянки: перша — характеризується стрімким зростанням величини адсорбції до 3 мг/м^2 із збільшенням концентрації МФІ у розчині в діапазоні $0 \dots 0,5\%$; друга — після точки перегину різко зменшується нахил кривих. Причому у випадку TiO_2 подальше збільшення концентрації розчину МФІ до 8% не істотно збільшує величину адсорбції (до 4 мг/м^2), тоді як у випадку ZnO у цьому ж діапазоні спостерігається пропорційне і вагоме зростання величини адсорбції майже в 5 разів — до $14,9 \text{ мг/м}^2$ у 8% розчині.

Очевидно, що в першому випадку внаслідок низької реакційної здатності поверхневих груп TiO_2 процес може характеризуватись як фізична адсорбція; в іншому — процес адсорбції МФІ на дисперсному ZnO може ускладнюватись внаслідок кислотно-основної взаємодії їх функціональних груп. Як видно з будови МФІ (див. схему), його макромолекули містять карбоксильні групи і при адсорбції такого олігомеру на поверхні металоксидного наповнювача можливий перебіг реакцій іонного обміну*. За цих умов на поверхні частинок ZnO буде формуватись структурований шар макромолекул МФІ, що містить інтра- та інтермолекулярні місткові зв’язки:



Утворення таких інтермолекулярних зв’язків можливе також між макромолекулами МФІ, вже адсорбованими на поверхні ZnO і ще незв’язаними з тими, що дифундували з розчину і досягли поверхні. Це приведе до зв’язування останніх, формування полімолекулярних адсорбційних шарів і відповідного росту величини адсорбції, що й спостерігається на ізотермах адсорбції МФІ на поверхні частинок ZnO (план $Y-Z$ на рис. 1, *a*). Отже, на

*Подібне явище спостерігалось при адсорбції на поверхні ZnO кополімерів малеїнового ангідриду [11]. Для них було встановлено наявність іонів Zn , зв’язаних з макромолекулами адсорбату, навіть з тими, що знаходились у розчині в рівноважному стані з адсорбованими, та поступове зростання вмісту зв’язаного Zn впродовж цього процесу.

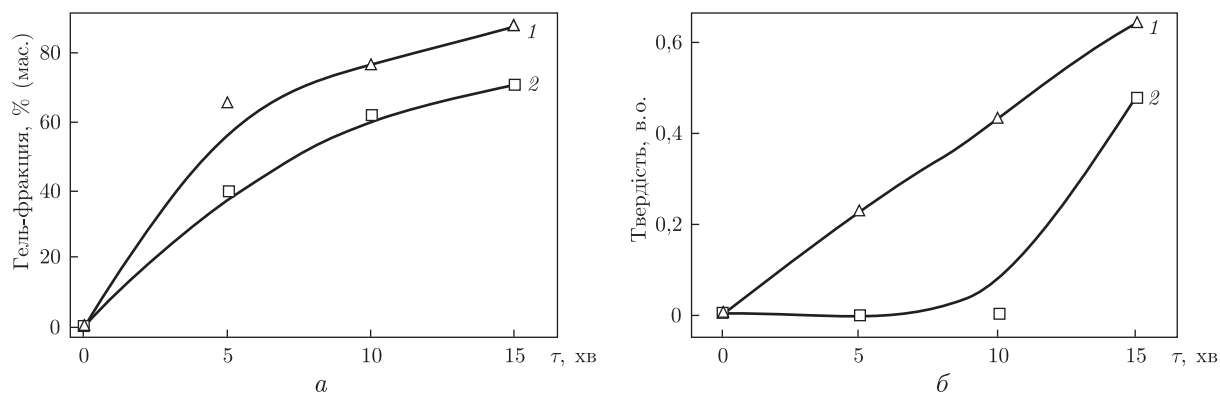


Рис. 2. Залежність вмісту гель-фракції (а) та твердість плівок (б) у фотополімерних композиціях від часу фотополімеризації:

криві: 1 — МФІ на ZnO; 2 — немодифікований ZnO

відміну від TiO_2 , де маємо фізичну адсорбцію, на ZnO відбувається хемсорбція і структурування макромолекул МФІ. Збіг точок перегину на ізотермах адсорбції МФІ на обох адсорбентах (3 мг/м^2 у $0,5\%$ розчині) свідчить на користь того, що саме в цих умовах формується мономолекулярний адсорбційний шар, який в подальшому на поверхні частинок TiO_2 лише дещо ущільнюється, а у випадку ZnO може взаємодіяти з іншими макромолекулами адсорбату з утворенням місткових зв'язків і формуванням полімолекулярних адсорбційних шарів.

Резюмуючи наведені на рис. 1 залежності, можна стверджувати, що рівноважний адсорбційний шар МФІ формується при часі адсорбції ≥ 60 хв, у часовому інтервалі 10...20 хв утворюється нерівноважний шар, що менш міцно утримується на поверхні, але кількість адсорбованого при цьому МФІ є найбільшою.

Дисперсні частинки оксидів цинку і титану з іммобілізованим МФІ є цікавими об'єктами для застосування як наповнювачі-фотоініціатори для створення фотополімерних композитних матеріалів. Очікувалось покращення фізико-механічних властивостей таких композитів при локалізації центрів ініціювання на поверхні цих наповнювачів. Рис. 2 демонструє залежності вмісту гель-фракції та твердості плівок фотополімерних композицій від часу опромінення при використанні як фотоініціаторів частинок оксиду цинку з адсорбованим шаром МФІ (20% за масою в складі композиції) у порівнянні з композицією з немодифікованим наповнювачем. З рисунків видно, що частинки оксиду цинку з адсорбованим шаром МФІ є досить ефективними фотоініціюючими агентами. Найважливішим результатом є те, що застосування модифікованого МФІ наповнювача дає змогу істотно підвищити поверхневу твердість плівок затверднених композицій вже у перші хвилини після початку процесу фотоініціювання у порівнянні з композицією з немодифікованим наповнювачем. При цьому вміст гель-фракції при наявності частинок ZnO з адсорбованими шарами МФІ зростає приблизно на 20% порівняно з контрольною композицією.

Таким чином, вперше було показано, що МФІ з фрагментами бензоїну є перспективними модифікаторами поверхні мінеральних наповнювачів для створення фотополімерних композитних матеріалів.

1. Попов В. А., Гусев В. В., Зверева Ю. А. Полимеризационная модификация наполнителей // Докл. АН СССР. – 1984. – 275, № 5. – С. 1109–1112.

2. Tokarev V., Voronov S., Seredyuk V. et al. Modification of interface by polymeric peroxides – a new approach to the creation of composites // Adsorption Sci. Technol. – 1996. – **14**, No 4. – P. 239–249.
3. Шевчук О. М., Букартик Н. М., Монцібович Р. О. та ін. Формування компатибілізуючих шарів на поверхні дисперсного оксиду цинку шляхом прищепленої полімеризації вінілових мономерів // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 1. – С. 154–158.
4. *Наполнители для полимерных композиционных материалов* / Под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски. – Москва: Химия, 1981. – 736 с.
5. Огар Г., Долінська Л., Токарев В. Синтез макрофотоініціаторів на основі метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид з прищепленими фрагментами бензоїну // Вісн. НУ “Львівська політехніка”. – 2011. – № 700. – С. 353–357.
6. *Лунатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров.* – Киев: Наук. думка, 1972. – 196 с.
7. Fleeer G., Lyklema J. Polymer adsorption // Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface / Ed. by G. D. Parfitt, C. H. Rochester. – London: Acad. press, 1983. – P. 153–219.
8. Van Eijk M. C. P., Cohen Stuart M. A. Polymer Adsorption Kinetics: Effects of supply rate // Langmuir. – 1997. – **13**, No 20. – P. 5447–5450.
9. Santore M. M. Diffusion-Controlled Phenomena in Adsorbed Polymer Dynamics // Colloid-Polymer Interactions: From Fundamentals to Practice / Ed. R. S. Farinato, P. L. J. Dubin. – New York: Wiley, 1999. – P. 127–145.
10. Shirahama H., Lyklema J., Norde W. J. Comparative protein adsorption in model systems // Colloid Interface Sci. – 1990. – **139**. – P. 177–187.
11. Токарев В. С., Середюк В. А., Воронов С. А., Беднарська О. Р. Особливості модифікації пігментів оксиду цинку та оксиду титану співполімерами малеїнового ангідриду // Укр. хім. журн. – 1997. – **63**, № 1./2. – С. 127–132.
12. Pefferkorn E., Carroy A., Varoqui R. Dynamic behavior of flexible polymers at a solid/liquid interface // J. Polym. Sci. B. (Phys.). – 1985. – **23**, No 10. – P. 1997–2008.

НУ “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 25.10. 2012

Г. А. Огар, Н. Н. Букартик, О. М. Шевчук, В. С. Токарев

Модификация поверхности дисперсных наполнителей макрофотоинициатором с фрагментами бензоина для применения в фотополимерных композициях

Исследованы особенности адсорбции макрофотоинициатора с бензоиновыми фрагментами (МФИ) на поверхности дисперсных TiO_2 и ZnO . Установлено, что в первом случае происходит физическая адсорбция, во втором – процесс является более сложным, сопровождается хемосорбцией и структурированием макромолекул на поверхности последнего. В зависимости от времени адсорбции могут формироваться равновесные (прочны удерживающиеся на поверхности) или неравновесные (характеризующиеся большей величиной адсорбции) адсорбционные слои. Полученные поверхностно модифицированные частицы использовались как наполнители-фотоинициаторы в фотополимерных композициях. Показано более быстрое отвердевание и значительно более высокая твердость пленок фотокомпозиций с дисперсным ZnO , модифицированным МФИ, чем с немодифицированным ZnO .

H. O. Ohar, N. M. Bukartyk, O. M. Shevchuk, V. S. Tokarev

Surface modification of dispersed fillers by a macrophotoinitiator with benzoin moieties for the use in photopolymer compositions

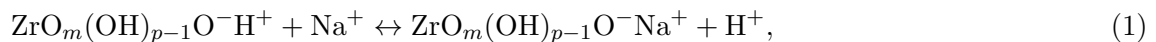
Features of adsorption of a macrophotoinitiator with benzoin moieties (MPhI) on a surface of dispersed TiO₂ and ZnO are investigated. It is found that, in the first case, the physical adsorption took a place. In the second case, the process is more complicated and is accompanied by the chemisorption and the crosslinking of MPhI macromolecules at the ZnO surface. Depending on the adsorption time, either equilibrium or nonequilibrium adsorbed layers are formed at the filler surface; the former are well bonded with the surface, while the latter are characterized by higher adsorption values. The surface-modified mineral particles obtained are used as a filler-photoinitiator in photopolymeric compositions. It is found that the faster crosslinking and the significantly higher hardness of photocomposition films are reached in the presence of dispersed ZnO modified by MPhI as compared to those with unmodified ZnO.

Л. М. Рождественська, Ю. С. Дзязько, О. С. Руденко,
Л. І. Желєзнава, член-кореспондент НАН України В. М. Беляков

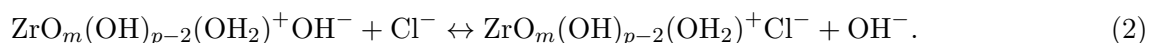
Нові селективні наноконпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та оснóвного оксонітрату вісмуту

Синтезовано нові композиційні іонообмінні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та оснóвного оксонітрату вісмуту. Проведено дослідження характеристик їх пористої структури та фізико-хімічних властивостей методами термічної десорбції азоту, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії. Визначено, що синтезовані сорбенти є не простими механічними сумішами, а представляють собою мікропористі наноконпозиційні матеріали з розвинутою поверхнею і селективністю щодо іонів Cr(VI). Встановлено, що найбільша селективність та рухомість сорбованих іонів у фазі іоніту реалізується для матеріалів з співвідношенням $Zr : Bi = 0,8-1$.

Сорбційно-мембранні процеси розділення є досить перспективними тому, що дозволяють в одному циклі одночасно вилучати іоногенні компоненти з рідких розчинів та концентрувати їх у відділеннях нагромадження [1, 2]. Ефективність застосування таких технологій значною мірою залежить від властивостей використовуваних іонообмінних матеріалів, таких як хімічна, механічна стабільності та стійкість до забруднення неіонізованими органічними сполуками і бактеріями. Цим вимогам відповідають неорганічні полімери на основі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ), які характеризуються високою сорбційною ємністю і можливістю отримання у вигляді гранульованих матеріалів, а не порошків на відміну від багатьох інших неорганічних сорбентів [3, 4]. Крім того, ГДЦ залежно від кислотності розчину схильний до обміну як катіонів, так і аніонів. Так, у лужному середовищі зразки переважно проявляють катіонообмінні властивості



а в кислому середовищі — вони стають аніонообмінниками:



При цьому точка нульового заряду знаходиться біля рН 7. Однак селективність ГДЦ щодо деяких іонів не досить висока. Поширеним способом підвищення селективності сорбентів може бути їх модифікування органічними сполуками, які утворюють поверхневі комплекси з тими або іншими іонами. Перспективним напрямом є також синтез композиційних матеріалів — іонітів, які містять у своїй матриці наночастинки більш селективного компонента. Так, відомо, що оснóвний оксонітрат вісмуту (ОНВ) проявляє високу селективність відносно аніонів CrO_4^{2-} , F^- [5]. Нажаль, ОНВ може бути отриманий лише у вигляді мілкодисперсного порошку. Метою нашого дослідження було синтезування композиційних іонообмінних матеріалів на основі ГДЦ, що містить у своїй матриці частинки високоселективного сорбенту ОНВ. Введення ОНВ в іонообмінну матрицю ГДЦ має сприяти збільшенню селективності та підвищенню швидкості процесів сорбції–регенерації.

Синтез нанокompозитів ГДЦ—ОНВ здійснювали шляхом приготування суспензії ОНВ у золі ГДЦ та її активування ультразвуком (для подрібнення частинок ОНВ та їх рівномірному розподіленні в об'ємі золю) впродовж 1, 3, 5, 10, 15 хв (ультразвуковим диспергатором УЗДН-2Т) з подальшим гелеутворенням і термообробкою зразків [6]. Таким чином, були отримані зразки композитів з різним співвідношенням Zr : Ві у вигляді склоподібних гранул нанокompозита розміром 0,1–1 мм. Синтез основного ОНВ виконували, згідно з методом, описаним у статті [7].

Для хімічного аналізу наважки отриманих матеріалів розчиняли в H_2SO_4 (конц.) при нагріванні. Вміст Zr й Ві у розчині визначали атомно-абсорбційним методом (спектрометр “PUY UNICAM SP 9”). Аналіз структурно-сорбційних характеристик здійснювали методом BET (Tristar, Micrometrics) і ртутної порометрії (“Promoter 2000”). ТЕМ мікрофотографії отримували на приладі Leo 912 у колонці “CRYO EFTEM з OMEGA spectrometer”. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою таблеток йодиду цезію (спектрометр “FT-IR Perkin Elmer Spectrum”). Спектри аналізували в порівнянні з індивідуальними сполуками ОНВ й ГДЦ. Термогравіметричний та диференціально-термічний аналіз композитів здійснювали в діапазоні температур від 20 до 500 °С при швидкості сканування 5 °С/хв (“Derivatograph Q-1500 D”). Для визначення іоноселективних властивостей нанокompозитів наважку сорбенту переводили в SO_4 -форму 0,1 моль/л розчином H_2SO_4 у статичних умовах. Далі сорбент витримували в розчині $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (100 моль·м⁻³ Cr(VI)) при перемішуванні, промивали дистильованою водою та десорбували іони Cr(VI) 0,1 моль/л розчином NaOH. Співвідношення маса сорбенту : об'єм розчину 1 : 100. У рівноважному лужному розчині визначали вміст SO_4^{2-} й Cr(VI), а у розчині біхромату — вміст SO_4^{2-} . Коефіцієнт селективності обчислювали за співвідношенням, згідно з методикою [8]:

$$k_{\text{Cr},\text{SO}_4} = \frac{[\overline{\text{CrO}_4^{2-}}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}][\overline{\text{CrO}_4^{2-}}]}, \quad (3)$$

індекс “—” відповідає фазі іоніту. Оскільки при обміні іонів Cr(VI) → SO_4^{2-} значення рН розчину становило приблизно 7, у розчині знаходилися переважно іони CrO_4^{2-} . Зважаючи на те, що заряди сульфат- та хромат-іонів у цьому випадку були рівними, показники ступеня в рівнянні (3) відсутні.

На рис. 1 представлені ІЧ-спектри нанокompозита та індивідуальних сполук ОНВ й ГДЦ. Для спектрів характерні широкі дифузійні смуги поглинання в інтервалі від 3400 до 3470 см⁻¹, які можна віднести до валентних коливань кристалізаційної води й OH^- -груп, що утворюють водневі зв'язки [3]. Деформаційним коливанням молекул кристалізаційної води відповідають смуги при 1620–1640 см⁻¹ [3, 9]. Інтенсивна смуга з максимумами при 600 і 565 см⁻¹ може бути віднесена до симетричних коливань молекул води [10]. У спектрах сполук ОНВ в області 1400–700 см⁻¹ спостерігаються смуги, що характерні для нітрат-іонів [11]. Так, інтенсивна смуга з кількома максимумами в інтервалі 1420–1290 см⁻¹ відповідає валентному антисиметричному коливанню ν_3 вільного нітрат-іона. Смуги поглинання в області нижче 700 см⁻¹ відповідають коливанням зв'язків Ві—ОН й Ві—О, а смуга з максимумом при 485 см⁻¹ може бути віднесена до валентних коливань зв'язку Ві—О [11].

До деформаційних коливань Zr—O—H можна віднести смуги в області 540–1570 см⁻¹. Слабка смуга в інтервалі від 425 до 470 см⁻¹ відповідає валентним коливанням Zr—O [12]. Слід зазначити, що ІЧ-спектри нанокompозитів з різним співвідношенням Zr : Ві та часом ультразвукової активації проявляють ідентичний характер. Смуги поглинання є типовими для цих сполук і не мають значних зсувів. Характерною відмінністю спектрів є зміна

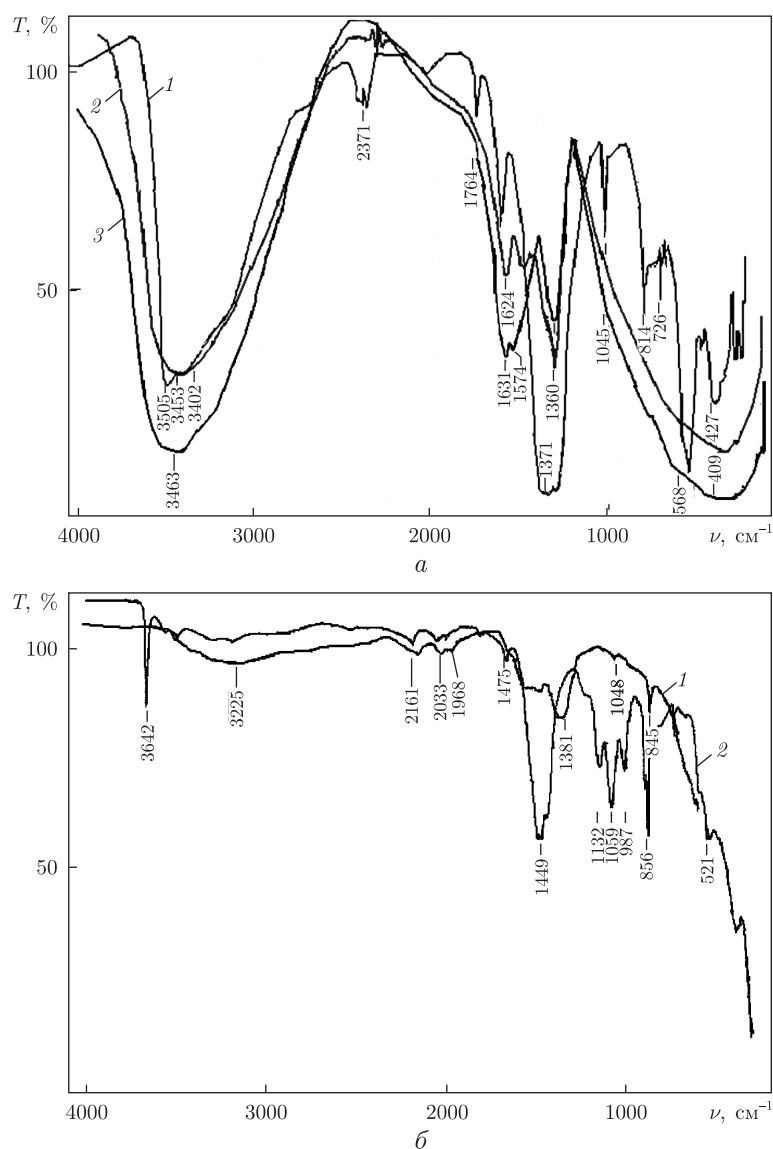


Рис. 1. ІЧ-спектри: *a* — ОНВ (1), ГДЦ (2) та нанокompозита (3); *б* — нанокompозита (1) та механічної суміші ГДЦ й ОНВ (2)

інтенсивності поглинання та деяке їх згладжування. Зсув смуг поглинання, характерних для валентних коливань ізольованих ОН-груп ($3750\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) в області більш низьких частот ($3700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$), вказує на значний водневий зв'язок в індивідуальному гідроксиді цирконію. Зсув валентних коливань Zr–O при $425\text{--}470$ (з плечем $50\text{--}70\text{ см}^{-1}$) у низькочастотну область та наявність смуг при $800, 1025\text{ см}^{-1}$ можуть свідчити про реалізацію зв'язку Zr–O–Vi. Виходячи з цих міркувань, а також порівнюючи ІЧ-спектри, що отримані для простої механічної суміші ГДЦ й ОНВ (див. *б* на рис. 1), з ІЧ-спектрами нанокompозита ГДЦ–ОНВ, можна зробити припущення, що отримані матеріали є не механічними сумішами індивідуальних сполук, а складними полімерними неорганічними композиціями.

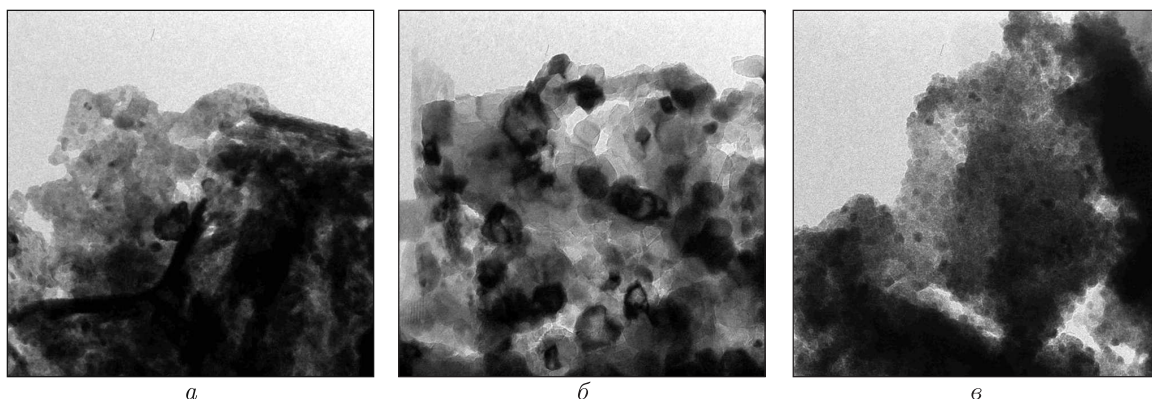


Рис. 2. ТЕМ мікрофотографії зразків ОНВ (а), ГДЦ (б) та нанокompозита ГДЦ–ОНВ при 10 хв ультразвукової активації (в)

Це припущення підтверджується даними електронної просвічуваної мікроскопії (рис. 2) та питомої поверхні зразків композитів (табл. 1). Так, для зразків ОНВ характерні частинки розміром 200 нм з макропористою структурою. Водночас, ГДЦ є агрегатами наночастинок розміром 5–20 нм з мезопористим характером структури, тому можна припустити, що сорбція на ГДЦ відбувається в основному в об'ємі гранул, а на ОНВ — на їх поверхні. Шляхом аналізу ТЕМ мікрофотографій композита ГДЦ–ОНВ (див. в на рис. 2) показано рівномірне розподілення наночастинок ОНВ в об'ємі ГДЦ. При введенні ОНВ у фазу ГДЦ спостерігається деяке збільшення питомої поверхні зразків (приблизно на 25%) у порівнянні з вихідними речовинами. Збільшення часу ультразвукової активації при синтезі композитів призводить до зростання розміру формуючих структуру частинок. При цьому питома поверхня зразків та частка мезопор зменшується, а ефективний радіус пор та частка макропор зростають (див. табл. 1).

Термогравіметричним аналізом (ТГА) визначено кількість води різної природи, яка міститься в досліджуваних зразках, та оцінено допустимі температурні межі використання композитних матеріалів. Згідно з даними ТГА, для зразків з різним вмістом ОНВ було встановлено, що вільна вода втрачається в температурному діапазоні від 40 до 150 °С (що відповідає ендопікам), адсорбційна — при 170 °С, а конституційна — при 300 °С (рис. 3). Слід зазначити, що починаючи з температури 150 °С видалення структурної води супроводжується конденсацією функціональних ОН-груп. Однак у вказаному інтервалі температур вплив цього процесу незначний, оскільки втрата маси становила тільки 2,5%.

Таблиця 1. Питома поверхня та ефективний радіус пор нанокompозитів, активованих на стадії золю ультразвуком впродовж різних проміжків часу

Іонообмінний матеріал	Час активації, хв	Питома поверхня, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Ефективний радіус пор, нм
ГДЦ	—	195,71	2,54
ОНВ	—	15,11	16,05
ГДЦ–ОНВ	1	239,82	2,29
	3	230,85	2,18
	5	224,26	2,12
	10	216,51	2,29
	15	94,55	2,32

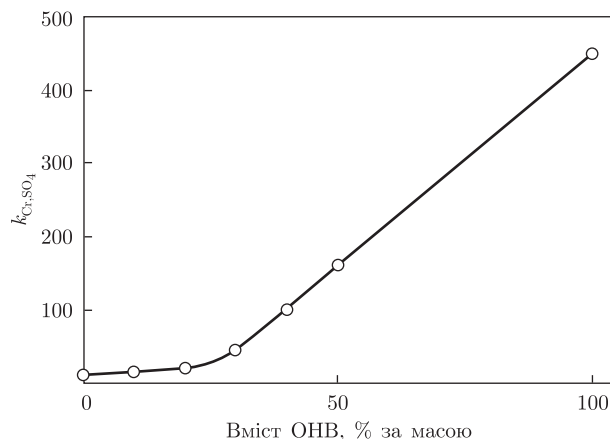


Рис. 3. Коефіцієнт селективності композиційного сорбенту як функція масового вмісту ОНВ у нанокompозиті

Дослідження залежності селективності нанокompозитів ОНВ–ГДЦ від масового співвідношення $Zr : Vi$ показало, що введення в склад ГДЦ основного ОНВ приводить до покращення вибіркової сорбенту щодо іонів $Cr(VI)$ (див. рис. 3). На отриманій кривій спостерігаються дві області: повільного (0–20% за масою ОНВ) та швидкого (>20% за масою ОНВ) зростання коефіцієнта селективності. Повільне зростання селективності при низькому вмісті ОНВ, вірогідно, пов'язане із зв'язуванням поверхневих функціональних груп ГДЦ й ОНВ у процесі синтезу, при цьому зменшується відстань між функціональними групами. Подальше введення високоселективної складової призводить до утворення двофазового композита, який включає ГДЦ та ОНВ, наночастинки яких асоційовані за допомогою хімічних зв'язків, і незв'язаний ОНВ. Збільшення вмісту ОНВ, очевидно, спричинює збільшення частинок останнього.

Таким чином, отримані нами матеріали є гранульованими нанокompозиційними іонітами, селективними до аніонів $Cr(VI)$. Найбільш оптимальне співвідношення селективності й рухливості іонів у фазі сорбенту реалізується при масовому вмісті ОНВ 40–50% ($Zr : Vi = 0,8 : 1$), а коефіцієнт селективності нанокompозита перевищує приблизно на порядок аналогічну величину для індивідуальних сполук ГДЦ.

1. *Strathmann H.* Ion-Exchange Membrane Separation Processes. – New York: Wiley, 2004. – 348 p.
2. *Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Пальчик А. В.* Извлечение ионов $Ni(II)$ из разбавленных растворов, комбинированным методом ионного обмена и электродиализа // Журн. прикл. химии. – 2005. – **78**, № 3. – С. 418–424.
3. *Плетнев Р. Н., Ивакин А. А., Клещев Д. Г. и др.* Гидратированные оксиды элементов IV и V. – Москва: Наука; 1986. – 270 с.
4. *Clearfield A.* Inorganic ion exchange materials. – New York: CRS Press, 1992. – 290 p.
5. *Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И.* Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: Изд-во Наука СО РАН, 2001. – 360 с.
6. *Беляков В. Н.* Функциональные неорганические ионообменные материалы на основе фосфатов и оксидов титана и циркония: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. – Киев, 1991. – 362 с.
7. *Юхин Ю. М., Даминова Т. В., Афонина Л. И.* Синтез висмута нитрата основного // Хим. технология. – 2003. – **5**, № 10. – С. 36–43.
8. *Амфлетт Ч.* Неорганические иониты. – Москва: Мир, 1966. – 188 с.
9. *Towaga H, Mizusake J, Narita H., Tabeuchi H.* Thermal decomposition of mixed zirconium and yttrium oxide hydrate // Thermochim. Acta. – 1990. – **163**. – P. 303–312.

10. Баличева Т. Г., Лобанева О. А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. – Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983. – 118 с.
11. Накамото К. Инфракрасная спектроскопия неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.

*Институт загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 22.02.2013

Л. М. Рождественская, Ю. С. Дзязько, А. С. Руденко, Л. И. Железнова,
член-корреспондент НАН Украины **В. Н. Беляков**

Новые селективные нанокпозиционные материалы на основе гидратированного диоксида циркония и основного оксонитрата висмута

Синтезированы новые композиционные ионообменные материалы на основе гидратированного диоксида циркония и основного оксонитрата висмута. Проведено исследование характеристик их пористой структуры и физико-химических свойств методами термической десорбции азота, ИК спектроскопии и термогравиметрии. Показано, что материалы являются не простыми механическими смесями, а представляют собой микропористые наноккомпозитные материалы с развитой поверхностью и селективностью относительно ионов Cr(VI). Установлено, что наибольшая селективность и подвижность сорбированных ионов в фазе ионита реализуются при соотношении $Zr : Bi = 0,8-1$.

L. M. Rozhdestvenska, Yu. S. Dzyazko, O. S. Rudenko, L. I. Zheleznova,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. N. Belyakov**

New selective nanocomposite materials based on hydrated zirconium dioxide and basic bismuth oxonitrate

New composite ion-exchange materials based on hydrated zirconium dioxide and basic bismuth oxonitrate were synthesized. Their porous structure characteristics and physical and chemical properties were studied by the method of nitrogen thermal desorption, IR spectroscopy, and thermogravimetry. It is shown that the materials are not simple mechanical mixtures, but they are microporous nanocomposite materials with developed surface and good selectivity to chromium (VI) ions. The highest selectivity and mobility of sorbed ions in the ion exchanger phase are obtained for materials with the molar ratio $Zr : Bi = 0.8-1$.

Термодинамика смачивания в рамках модели Гуггенгейма

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. Б. Брыком)

В настоящем сообщении описание поверхностных явлений проведено путем анализа смачивания волокнистых материалов с использованием подхода Гуггенгейма. Введена новая величина ΔG_{rel} , которая рассматривается как показатель относительного изменения свободной энергии межфазного слоя при смачивании и позволяет оценивать изменение термодинамических свойств поверхности.

Одним из методов оценки изменения свойств поверхности по сравнению с объемом могло бы быть исследование смачиваемости жидкостью. Важным для смачивания является влияние межфазных слоев, описание которых в подходе Гиббса основано на замене межфазного слоя разделяющей поверхностью. Уравнение для разделяющей поверхности содержит поверхностное натяжение σ и избыточные величины:

$$U_s = TS_s + \sum \mu_{si}n_{si} + \sigma A, \quad (1)$$

где U_s , S_s , n_{si} , μ_{si} и A — избыточные внутренняя энергия, энтропия, число молей, химический потенциал i -го компонента и площадь разделяющей поверхности соответственно; T — температура.

Часто принимается (например, в [1]), на основании уравнения

$$\sigma = \left(\frac{\delta F_s}{\delta A} \right)_{T, \mu_{si}}, \quad (2)$$

что при постоянстве состава разделяющей поверхности изменение свободной энергии при образовании межфазного слоя равно $\sigma \Delta A$, где F_s — свободная энергия Гельмгольца разделяющей поверхности. Условие уравнения (2) о постоянстве состава выполняется не всегда. Анализируя уравнение

$$F_s = \sum \mu_{si}n_{si} + \sigma A, \quad (3)$$

авторы [2, с. 19] пришли к выводу, что реальное поверхностное натяжение становится равным избыточной свободной энергии Гельмгольца единицы площади, разделяющей поверхности только в однокомпонентной системе при $n_s = 0$.

Однако для эквимолекулярной разделяющей поверхности в однокомпонентной системе экстенсивные избыточные термодинамические величины, включая свободную энергию Гельмгольца, при $n_s = 0$ равны нулю [3]. В итоге, при $n_s = 0$ в уравнении (3) $\sigma = 0$. Величина σ в модели Гиббса зависит от положения разделяющей поверхности и экспериментальные величины σ (не зависящие от типа модели) не могут использоваться в уравнениях для оценки изменения свободной энергии при смачивании или адгезии.

Цель работы состояла в проведении анализа смачиваемости твердой поверхности жидкостью с использованием подхода Гуггенгейма к описанию поверхностных явлений. Гуггенгейм заменил межфазный слой с переменными по толщине свойствами фазой, которая является слоем конечной толщины с постоянными термодинамическими свойствами, причем свойства системы в целом не изменяются. Свободная энергия “фазы” Гуггенгейма:

$$G^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma + PV^\sigma - \sigma^\sigma A, \quad (4)$$

где G — свободная энергия Гиббса; надстрочный индекс σ обозначает термодинамические параметры “фазы” Гуггенгейма; p — давление; V — объем, σ^σ — поверхностное натяжение. В общем случае в модели Гуггенгейма величина поверхностного натяжения не совпадает с величиной свободной энергии Гиббса $\Delta G^\sigma \neq \sigma^\sigma \Delta A$.

При появлении новой межфазной области происходит изменение свободной энергии и кроме межфазного поверхностного натяжения появляются соответствующие величины внутренней энергии U^σ , энтропии S^σ , объема V^σ . Для поверхности капли, лежащей на плоской подложке, свободная энергия после смачивания равна $G_2 = S\delta G_{SL}^\sigma$, до смачивания — $G_1 = S\delta(G_{LG}^\sigma + G_{SG}^\sigma)$. Здесь S — площадь контакта капли с веществом подложки; δ — толщина межфазного слоя; G_{SL}^σ — свободная энергия единицы объема “фазы” Гуггенгейма, соответствующей межфазному слою между веществом подложки и жидкостью; G_{LG}^σ и G_{SG}^σ аналогично для межфазных слоев жидкость — газ и вещество подложки — газ (если капля на подложке находится в воздухе). При смачивании изменение свободной энергии на единицу объема “фазы” Гуггенгейма описывается выражением

$$\Delta G_V^\sigma = \frac{G_2 - G_1}{S\delta} = (G_{SL}^\sigma - G_{SG}^\sigma - G_{LG}^\sigma) \quad (5)$$

и смачивание жидкостью возможно при $\Delta G_V^\sigma < 0$.

При равновесии энергия не должна изменяться при обратимых бесконечно малых смещениях (dx) положения линии контакта трех фаз капли, лежащей на твердой поверхности [4, 5]. При таком сдвиге: а) энергия “фазы” Гуггенгейма остается прежней — она перемещается как целое; б) объемы поверхностей (на единицу длины линии контакта) уменьшаются на δdx для межфазного слоя твердое — газ, увеличиваются на δdx для слоя твердое — жидкость, возрастают на $\delta dx \cos \theta$ для слоя жидкость — газ (θ — краевой угол смачивания). Изменение свободной энергии при равновесии в рамках подхода Гуггенгейма составит:

$$G_{SL}^\sigma - G_{SG}^\sigma + G_{LG}^\sigma \cos \theta = 0 \quad (6)$$

и

$$\cos \theta = \frac{G_{SG}^\sigma - G_{SL}^\sigma}{G_{LG}^\sigma}. \quad (7)$$

Уравнения (5) и (7) приводят к уравнению (подобному по форме уравнению Дюпре для работы адгезии [4]) для изменения свободной энергии при смачивании:

$$\Delta G_V^\sigma = -G_{LG}^\sigma(1 + \cos \theta). \quad (8)$$

Введем величину

$$\Delta G_{\text{rel}} = \frac{\Delta G_V^\sigma}{G_{LG}^\sigma} = -(1 + \cos \theta), \quad (9)$$

которая может рассматриваться как величина относительного изменения свободной энергии межфазной области (“фазы” Гуггенгейма) при смачивании и имеет пределы изменения $-2 \leq \Delta G_{\text{rel}} \leq 0$. Уравнение (9) позволяет оценивать по известной величине θ величину ΔG_{rel} и использовать ее в качестве характеристики изменения природы поверхности в серии экспериментов с варьированием параметров процесса.

Уравнение (7) выводится при рассмотрении равновесия в точке контакта трех фаз: жидкости, твердого вещества и окружающей газовой фазы. Если твердая поверхность покрыта адсорбционным слоем паров жидкости, то свободные энергии твердой поверхности и свободного от адсорбата твердого вещества различны [1, 6]. Старов с соавторами [6] считает, что в таком случае нет реальной трехфазной линии контакта при равновесии и уравнения, рассматривающие свободную от адсорбата поверхность подложки, неприменимы в реальных условиях. При толщине адсорбционного слоя в несколько молекул воды (А. В. Думанский, 1948) свойства первого слоя молекул воды, прилегающего к твердой поверхности, существенно отличаются от свойств жидкой воды (это обстоятельство учитывается при выводе уравнения БЭТ (С. Брунауэр, 1948)). Как следствие, иная свободная энергия поверхности с адсорбированной жидкостью заставляет рассматривать трехфазный контакт: поверхность твердого вещества с адсорбционным слоем — жидкость — газ (адсорбированные на поверхности пары жидкости в данном случае входят в состав “фазы” Гуггенгейма).

При изменении свободной энергии за счет образования адсорбционного слоя (ΔG_{ad}) изменение свободной энергии на единицу объема “фазы” Гуггенгейма запишем таким образом:

$$\Delta G_V^\sigma = G_{SL}^\sigma - (G_{SG}^\sigma - \Delta G_{\text{ad}}) - G_{LG}^\sigma. \quad (10)$$

Изменение свободной энергии при равновесии для капли, лежащей на поверхности, при наличии адсорбционного слоя составит

$$G_{SL}^\sigma - (G_{SG}^\sigma - \Delta G_{\text{ad}}) + G_{LG}^\sigma \cos \theta = 0 \quad (11)$$

и

$$\cos \theta = \frac{(G_{SG}^\sigma - \Delta G_{\text{ad}}) - G_{SL}^\sigma}{G_{LG}^\sigma}. \quad (12)$$

Межфазный слой, включающий адсорбированные пары смачивающей жидкости, в уравнениях (10)–(12) описывается как новая “фаза” Гуггенгейма: $G_{SG,\text{new}}^\sigma = G_{SG}^\sigma - \Delta G_{\text{ad}}$. Ограниченное взаиморастворение твердого вещества и смачивающей жидкости приведет к аналогичному уравнению, содержащему величину изменения свободной энергии за счет растворения (в результате изменения состава межфазного слоя). В итоге, взаимодействие трех фаз на линии контакта при наличии адсорбционного слоя при ограниченном взаиморастворении будет определять величину θ и соответствующую величину ΔG_{rel} .

В случае изменения площади поверхности “фазы” Гуггенгейма, когда величиной $\Delta U^\sigma - T\Delta S^\sigma + P\Delta V^\sigma$ можно пренебречь по сравнению с $-\sigma^\sigma \Delta A$, уравнение (7) превращается в уравнение, совпадающее по форме с уравнением для $\cos \theta$, которое выводится из условия механического равновесия:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG}^\sigma - \sigma_{SL}^\sigma}{\sigma_{LG}^\sigma}. \quad (13)$$

Уравнение (13) представляет частный случай смачивания, когда возможно использование величин поверхностного натяжения σ^σ , численно близких к величине свободной энергии (на единицу площади) “фазы” Гуггенгейма.

Таким образом, использование подхода Гуггенгейма позволяет рассчитывать величину относительного изменения свободной энергии межфазной области при смачивании ΔG_{rel} . Величина ΔG_{rel} может использоваться в качестве характеристики изменения природы поверхности в серии экспериментов с варьированием параметров процесса.

1. Zisman W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution // Contact Angle, Wettability, and Adhesion. – Washington, DC: Amer. Chem. Society, 1964. – P. 1–51.
2. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. – 291 с.
3. Романкевич О. В., Кадочников В. М., Осипенко Н. А. Поверхностное натяжение и подход Гиббса // Доп. НАН України. – 2005. – № 4. – С. 133–136.
4. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 1984. – 368 с.
5. Де Жен П. Смачивание: статика и динамика // Успехи физ. наук. – 1987. – **151**, вып. 4. – С. 619–681.
6. Starov V. M., Velarde M., Radke C. Wetting and spreading dynamics. – New York: Taylor & Francis Group, 2007. – 506 p.

Киевский национальный университет
технологий и дизайна

Поступило в редакцию 17.01.2013

О. В. Романкевич, О. А. Гараніна, Н. А. Бардаш

Термодинаміка змочування в рамках моделі Гуггенгейма

У даному повідомленні опис поверхневих явищ проведений шляхом аналізу змочування волокнистих матеріалів з використанням підходу Гуггенгейма. Введено нову величину ΔG_{rel} , що розглядається як показник відносної зміни вільної енергії міжфазного шару при змочуванні та дає змогу оцінювати зміну термодинамічних властивостей поверхні.

O. V. Romankevich, O. A. Garanina, N. A. Bardash

Thermodynamics of wetting within the framework of the Guggenheim model

The description of the surface wetting of fibrous materials with the use of the Guggenheim approach is presented. A new characteristic of a relative change of the free energy of an interfacial layer at the wetting, ΔG_{rel} , which allows one to estimate a change of thermodynamics properties of the surface, is introduced.

Н. І. Смик

Сорбційно-люмінесцентне визначення триклозану у водах

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Досліджено взаємодію азобарвника на основі триклозану (ТКЗ) і моноватрієвої солі 2-аміно-4,8-дисульфонафтальну з адсорбційно закріпленою на поверхні силікагелю чет-вертинною амонієвою сіллю. Встановлені умови кількісного визначення ТКЗ за зменшенням інтенсивності люмінесценції солі діазонію безпосередньо в фазі сорбенту. Запропоновано методику сорбційно-люмінесцентного визначення ТКЗ з ГрВ 0,70 мкг/проба.

Триклозан (ТКЗ, 5-хлоро-2-(2,4-дихлорофенокси)-фенол) в останні десятиріччя широко застосовується як протимікробна та протигрибкова добавки в засобах особистої гігієни (вміст до 0,5%) та в спеціальних дезінфекційних медичних засобах (вміст до 1,0%). Надлишкові кількості ТКЗ спричинюють алергічні реакції, згубно впливають на корисну мікрофлору організму, сприяють розвитку нових штамів бактерій, порушують вироблення гормонів, які регулюють ріст та розмноження організмів. Завдяки широкому використанню, ТКЗ є одним із семи органічних забруднювачів, які найбільш часто виявляються в річкових водах, де його вміст коливається в межах від 40 до 140 нг/л [1]. Основне джерело його надходження в навколишнє середовище — це побутові стоки, в яких вміст ТКЗ за різними даними становить 0,1–562,0 мкг/л (неочищені) та 0,035–2,70 мкг/л (очищені) [2, 3]. У природних водоймах під дією світла ТКЗ може перетворюватися [4] на діоксини: 2,8-дихлородибензо-р-діоксин та 2,7-дихлородибензо-р-діоксин, а при наявності Cl_2 — на більш токсичні 2,3,7,8-тетрахлородибензодіоксин та ін., що спричинюють виникнення онкозахворювань і належать до суперекотоксикантів. Отже, необхідність контролю вмісту ТКЗ у побутових стічних водах та об'єктах довкілля беззаперечна.

Основну частину розроблених методик визначення ТКЗ становлять хроматографічні — газова [5, 6] та рідинна [7, 8], головними недоліками яких є висока вартість, тривалість та трудомісткість аналізу. Обмеженнями більш дешевих та експресних методів вольтамперометричного [9] та хемілюмінесцентного [10] визначення ТКЗ є недостатня вибірковість та відтворюваність. Спектрофотометричні [11, 12] та сорбційно-спектроскопічна [13] методи є недостатньо чутливими для визначення ТКЗ на рівні його вмісту у водах. Метою даної роботи було збільшення чутливості визначення ТКЗ шляхом поєднання сорбційного концентрування з люмінесцентним детектуванням у фазі сорбенту.

Для приготування вихідних розчинів використовували реактиви марки “х. ч.” й “ч. д. а.” та дистильовану воду. Вихідний розчин ТКЗ ($3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готували розчиненням точної наважки в 0,1 моль/л розчині NaOH. Вихідні розчини моноватрієвої солі 2-амінонафтальн-4,8-дисульфоїкислоти (сполука I) (1% за масою), фенолу ($3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) та NaNO_2 (1% за масою) готували розчиненням наважки реагенту у воді. Підготовку та модифікування силікагелю (СГ) SG-60 з $S_{\text{пов}} = 490 \text{ м}^2$ та $d_{\text{пор}} = 6 \text{ нм}$ фірми “Merck” нітратом тетрадецил амонію (ЧАС) проводили, згідно з рекомендаціями, наведеними у статті [14]. Використовували модифікований сорбент ЧАС–СГ з ємністю за реагентом 25 мкмоль/г.

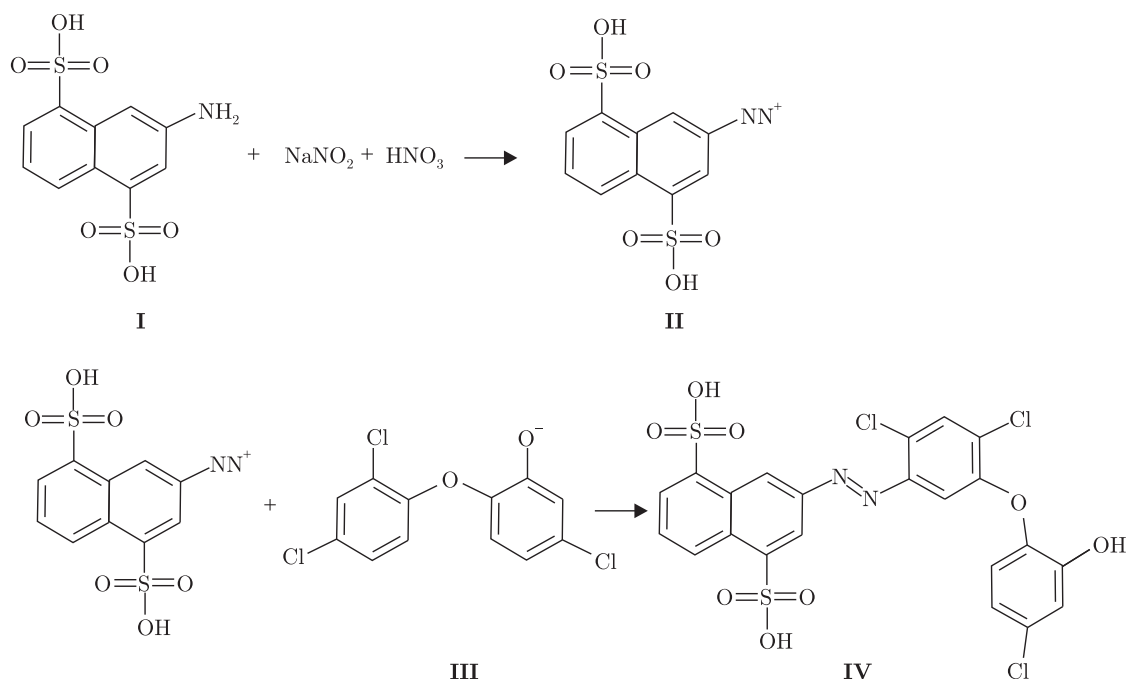


Рис. 1. Схема утворення азобарвника

Спектри збудження та люмінесценції реєстрували на люмінесцентному спектрофотометрі “Perkin Elmer LS 55”, рН розчинів контролювали за допомогою потенціометра EV-74 зі скляним електродом.

Триклозан у розчині не поглинає світло й не має власної люмінесценції у видимій ділянці спектра, але в аніонній формі він здатний вступати в реакції азосполучення із солями діазонію з утворенням азобарвника (рис. 1). Як вихідний амін для отримання солі діазонію (II) було обрано 2-амінонафталін-4,8-дисульфокислоту (I) з огляду на наявність у її молекулі замісника в пароположенні відносно NH_2 -групи, що перешкоджає перебігу побічної реакції утворення азобарвника за участю вихідного аміну, та розвиненої спряженої π -електронної системи, яка сприяє поглибленню забарвлення отриманого азобарвника. Останній (IV) кількісно утворюється при $\text{pH} > 6,3$, але при $\text{pH} > 7,7$ у реакцію азосполучення з II вступають феноли [12], які також присутні в побутових стоках. Для збільшення вибіркості подальші дослідження проводили при $\text{pH} (6,9 \pm 0,1)$ (фосфатний буфер).

Молекули сполук I й II відповідають вимогам до люмінофору [15]: мають розвинену спряжену π -систему та, на відміну від утвореного азобарвника, жорстку структуру. Зіставлення спектрів (рис. 2) підтверджує це припущення. Відсутність зсувів та істотне зменшення максимумів у спектрах збудження та люмінесценції сполуки IV порівняно з відповідними спектрами сполуки II може свідчити про втрату люмінесцентних властивостей солі діазонію при утворенні азобарвника, імовірно, внаслідок втрати жорсткої структури молекули. З рис. 3 видно, що інтенсивність люмінесценції зменшується пропорційно збільшенню вмісту ТКЗ в реакційній суміші (що відповідає збільшенню ступеня перетворення сполуки II у IV).

Лінійність залежності інтенсивності люмінесценції при $\lambda = 445$ нм від концентрації ТКЗ у розчині зберігається в межах його концентрації від 0,2 до 2,1 мг/л. Мінімальна

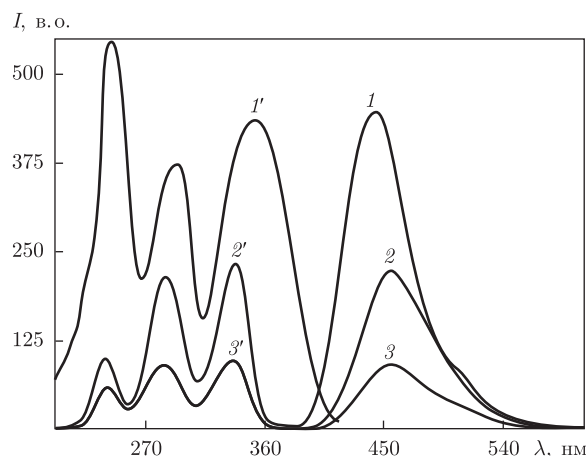


Рис. 2. Спектри збудження ($1'$, $2'$, $3'$) та люмінесценції (1 , 2 , 3) розчинів сполук **I** (1 , $1'$), **II** (2 , $2'$), **IV** (3 , $3'$). Вихідні концентрації, мкмоль/л: **I** й **II** – 16,0, **III** – 2,4; рН ($6,9 \pm 0,1$); $\lambda_{\text{зб}} = 335$ нм; $\lambda_{\text{ем}} = 450$ нм; $l = 1$ см

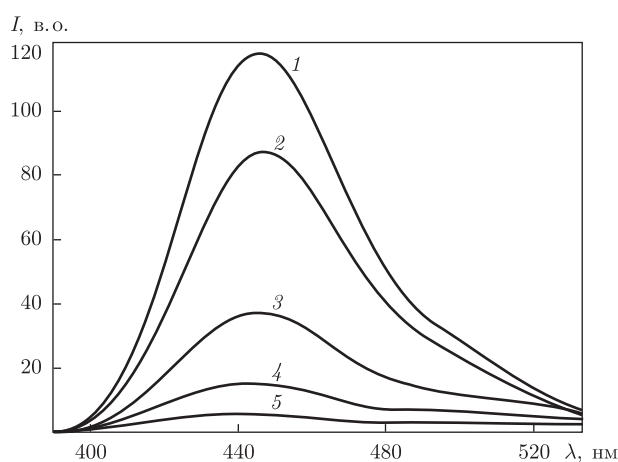


Рис. 3. Спектри люмінесценції розчинів суміші **II** при відсутності (1) та в присутності сполуки **III** ($2-5$). Концентрації, мкмоль/л: **II** – 160,0; **III** – 0 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4), 120 (5); рН ($6,9 \pm 0,1$); $\lambda_{\text{зб}} = 335$ нм; $l = 1$ см

визначувана концентрація ТКЗ становить 0,2 мг/л і не дає змоги визначати ТКЗ на рівні його вмісту у водах.

Для зниження межі виявлення проводили попереднє сорбційне концентрування. Раніше було встановлено [12], що сполуки **II** й **IV** адсорбуються на поверхню ЧАС-СГ, сорбційна рівновага в системі встановлюється швидко ($t < 5$ хв), при цьому обидві сполуки вилучаються кількісно ($R > 95\%$), якщо $V/m \leq 1250$ мл/г. Максимальний коефіцієнт розподілу дорівнює $2 \cdot 10^4$ мл/г ($V/m = 1250$ мл/г). З метою запобігання можливого гасіння твердофазної люмінесценції внаслідок присутності NO_3^- [15], його видаляли з поверхні сорбенту шляхом попередньої обробки розчином 3 моль/л NaCl впродовж 15 хв та двічі водою. Як видно із спектрів, наведених на рис. 4, інтенсивність твердофазної люмінесценції зменшується із збільшенням вмісту сполуки **IV** в суміші.

Лінійність градуувального графіка в координатах $1/I_{455} - C(\text{ТКЗ})$ зберігається в межах від 28 до 725 мкг/л ($V/m = 125$ мл/г). Встановлено, що основні макро- й мікрокомпоненти

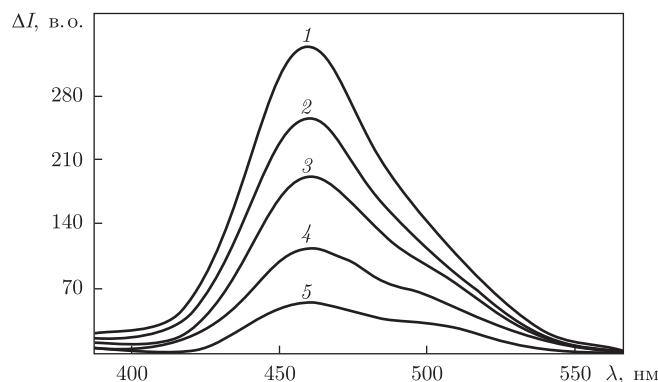


Рис. 4. Спектри люмінесценції ЧАС-СГ після контакту з розчинами суміші **II** й **IV**. Вихідні концентрації, мкмоль/л: **II** – 16,0; **III** – 0 (1), 0,08 (2), 0,32 (3), 0,60 (4), 1,60 (5); рН (6,9 ± 0,1); $V/m = 125$ мл/г; $\lambda_{\text{зб}} = 335$ нм; $d = (19,0 \pm 0,5)$ мм; $m = 0,05$ г

побутових стоків, зокрема еквімолярні кількості фенолу та гумінові речовини (<0,05 мг/л), не заважають визначенню ТКЗ. На підставі проведених досліджень було розроблено гібридну сорбційно-люмінесцентну методику з межею виявлення 0,7 мкг при $V_{\text{max}} = 125,0$ мл та $m_{\text{min}} = 0,100$ г.

Таким чином, у ході дослідження було показано, що поєднання сорбційного концентрування з твердофазним люмінесцентним детектуванням дає змогу істотно підвищити чутливість визначення ТКЗ й розробити простий і дешевий спосіб контролю його вмісту у водах очисних споруд.

Автор висловлює подяку д-ру хім. наук О. А. Запорожець та с. н. с. Р. П. Линнику за допомогу в організації експерименту та обговоренні отриманих результатів.

1. Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T. et al. Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams 1999–2000 – a national reconnaissance // Environ. Sci. Technol. – 2002. – No 36. – P. 1202–1211.
2. Sabaliunas D., Webb S. F., Hawk A. et al. Environmental fate of triclosan in the river Aire basin // UK. Water Res. – 2003. – No 37. – P. 3145–3154.
3. Halden R. U., Paul D. H. Co-occurrence of triclocarban and triclosan in U.S. Water resources // Environ. Sci. Technol. – 2005. – No 39. – P. 1420–1426.
4. Rule K. L., Ebbett V. R., Vikesland P. J. Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan // Ibid. – 2005. – No 39. – P. 3176–3185.
5. Canosa P., Rodri'guez I., Rubi' E., Cela R. Determination of parabens and triclosan in indoor dust using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography with tandem mass spectrometry // Anal. Chem. – 2007. – No 79. – P. 1675–1681.
6. Gatidou G., Thomaidis N. S., Stasinakis A. S., Lekkas T. D. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry // J. Chromatogr. A. – 2007. – No 1138. – P. 32–41.
7. Chu S., Metcalfe C. Simultaneous determination of triclocarban and triclosan in municipal biosolids by liquid chromatography tandem mass spectrometry // Ibid. – 2007. – No 1164. – P. 212–218.
8. Quintana J., Reemtsma T. Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry // Rapidly Comm. Mass Spectr. – 2004. – No 18. – P. 765–774.
9. Amiri M., Shahrokhian S., Psillakis E., Marken F. Electrostatic accumulation and determination of triclosan in ultrathin carbon nanoparticle composite film electrodes // Anal. Chim. Acta. – 2007. – No 593. – P. 117–122.

10. Song S., Song Q., Chen Z. Online phototransformation – flow injection chemiluminescence determination of triclosan // *Anal. and Bioanal. Chem.* – 2008. – No 387. – P. 2917–2922.
11. Lu H., Ma H., Tao G. Spectrophotometric determination of triclosan in personal care products // *Spectrochim. Acta Part A.* – 2009. – No 73. – P. 854–857.
12. Kysliak O. I., Smyk N. I. Visual spectroscopy detection of triclosan // *Chem. Pap.* – 2010. – **64**, No 4. – P. 523–527.
13. Syvulych A., Smyk N. Hyphenation spectroscopic methods for determination of triclosan in waters // *6th Intern. chem. conf., Toulouse-Kiev, 30 May – 1 June, 2011.* – Toulouse, 2011. – P. 77.
14. Запорожец О. А., Зинько Л. С., Качан И. А. Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде // *Журн. аналит. химии.* – 2007. – **62**, № 12. – С. 1271–1275.
15. Лажович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – Москва: Мир, 1986. – 272 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 19.12.2012

Н. И. СМЫК

Сорбционно-люминесцентное определение триклозана в водах

Исследовано взаємодія азокрасителя на основі триклозана (ТКЗ) і моносодієвої солі 2-аміно-4,8-дисульфонафталину з адсорбційно закріпленою на поверхні силікагеля четвертичної аммонієвої солю. Установлені умовия кількісного визначення ТКЗ по зменшенню інтенсивності люмінесценції солі діазонія непосредственно в фазі сорбента. Предложена методика сорбційно-люмінесцентного визначення ТКЗ с ПрО 0,70 мкг/проба.

N. I. Smyk

Sorption-luminescence determination of triclosan in waters

The interaction of an azo dye based on triclosan and monosodium salt of 2-amino-4,8-disulfonaphthalene with quaternary ammonium salt immobilized on the silica surface is studied. The optimal conditions for the quantitative determination of triclosan by a decrease in the luminescence in the sorbent phase are established. The technique of sorption-luminescence determination of triclosan with LD 0.70 µg/sample is proposed.

Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник,
В. В. Полубінський, В. В. Чумак

Синтез та кристалічна структура $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$

Синтезовано сполуки $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$, методом рентгенівської дифракції на порошках визначено їх шаруваті перовськітоподібні структури (ШПС). Встановлено належність їх ШПС до структурного типу $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$. Параметри елементарних комірок, нм: $a = 0,5661(1)$, $c = 4,186(1)$ ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) та $a = 0,57840(7)$, $c = 4,2532(5)$ ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$); просторова група R-3m. Значення факторів недостовірності R_B дорівнюють 0,073 ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) і 0,079 ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$). Проаналізовано особливості ШПС $\text{A}_n^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ (A^{II} – Ba, Sr; B^{IV} – Ti, Sn) та встановлено взаємозв'язки склад – будова ШПС.

Розвиток сучасної науки і техніки неможливий без створення на базі неорганічних сполук нових термостійких функціональних матеріалів з особливими електрофізичними властивостями та підвищеними характеристиками. До числа таких сполук безперечно належать п'ятишарові представники сімейства оксидних сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($n = 6$) із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС), які володіють цінним комплексом електрофізичних та оптичних властивостей [1–5]. Однак на сьогодні чисельність таких сполук обмежена [1], що в поєднанні з недостатністю даних щодо особливостей їх будови істотно утруднює встановлення для них взаємозв'язків склад – будова – властивість.

У даній роботі виконано дослідження нових п'ятишарових сполук складу $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ та визначено їх кристалічну структуру.

Ніобатостанат стронцію ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) отримано термообробкою (1570 К, 2 год) шихті спільноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням $\text{Sr} : \text{Nb} : \text{Sn} = 6 : 4 : 1$. Полікристалічні зразки ніобату барію калію ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$) синтезовано за керамічною технологією шляхом послідовного прожарювання при температурах 870–1370 К ($T = 100$ К, $\tau = 2$ год) запресованої в диски еквімолярної механічної суміші чотиришарового $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ та перовськіту KNbO_3 із перетиранням та перепресовкою зразків після кожної стадії термообробки. Слід відзначити, що сполука $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ є першою сполукою типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$, до складу якої входять атоми лужного металу. Рентгенівські дифракційні спектри 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].

Аналіз дифрактограм синтезованих за наведеними вище режимами зразків $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ показав їх подібність до дифрактограм відомого п'ятишарового ніобатотитанату барію ($\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$) (пр. гр. R-3m [7]). Дифрактограми сполук $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ задовільно індексуються в тригональній сингонії, а аналіз погасань відбиттів та особливості будови ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з $n = 6$ (чергування шарів AO_3 за

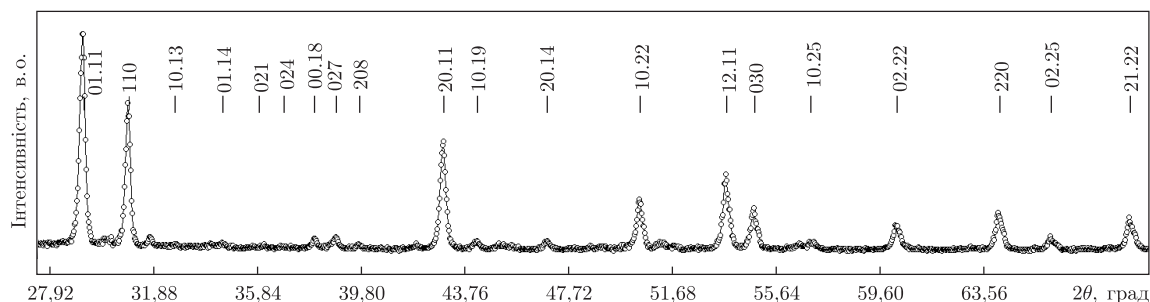


Рис. 1. Фрагмент дифракційного спектра порошків (кружки) та розрахунковий спектр (суцільна лінія) сполуки $Ba_5KNb_5O_{18}$ (Cu $K\alpha_1$ випромінювання)

типом $(gkkgk)_3$ [8]) вказують на належність ШПС $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ й $Ba_5KNb_5O_{18}$ до центросиметричної просторової групи R-3m.

Для побудови початкових моделей ШПС $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ й $Ba_5KNb_5O_{18}$ використано структурні дані сполуки $Ba_6Nb_4TiO_{18}$ [7]. Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільний збіг. Результати визначення структури $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ й $Ba_5KNb_5O_{18}$, а також їх дифракційні дані демонструють табл. 1, 2 та рис. 1–3. Уточнені при розрахунку структури складу цих сполук у межах похибки визначення відповідають експериментально заданим.

Таблиця 1. Кристалографічні дані сполук $Ba_5KNb_5O_{18}$ й $Sr_6Nb_4SnO_{18}$

Позиція	Атом	$Ba_5KNb_5O_{18}$				$Sr_6Nb_4SnO_{18}$			
		X	Y	Z	З. п.*	X	Y	Z	З. п.*
6c	Ba(1)	0	0	0,1415(2)	0,83	—	—	—	—
6c	K(1)	0	0	0,1415(2)	0,17	—	—	—	—
6c	Sr(1)	—	—	—	—	0	0	0,1450(2)	1
6c	Ba(2)	0	0	0,3140(3)	0,83	—	—	—	—
6c	K(2)	0	0	0,3140(3)	0,17	—	—	—	—
6c	Sr(2)	—	—	—	—	0	0	0,3151(3)	1
6c	Ba(3)	0	0	0,4134(3)	0,83	—	—	—	—
6c	K(3)	0	0	0,4134(3)	0,17	—	—	—	—
6c	Sr(3)	—	—	—	—	0	0	0,4130(2)	1
6c	Nb(1)	0	0	0,0511(3)	1	0	0	0,0466(2)	0,95
6c	Sn(1)	—	—	—	—	0	0	0,0466(2)	0,05
6c	Nb(2)	0	0	0,2246(3)	1	0	0	0,2258(3)	0,95
6c	Sn(2)	—	—	—	—	0	0	0,2258(3)	0,05
3b	Nb(3)	0	0	0,5	1	0	0	0,5	0,21
3b	Sn(3)	—	—	—	—	0	0	0,5	0,79
18h	O(1)	0,499(2)	-x	0,144(3)	1	0,494(2)	-x	0,144(2)	1
18h	O(2)	0,495(3)	-x	0,306(2)	1	0,499(2)	-x	0,306(2)	1
18h	O(3)	0,497(2)	-x	0,419(2)	1	0,504(3)	-x	0,419(2)	1
Пр. група		R-3m (no 166)				R-3m (no 166)			
Параметри ґратки, нм		$a = 0,57840(7)$, $c = 4,2532(5)$ $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$				$a = 0,5661(1)$, $c = 4,186(1)$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$			
Незалежні відбиття		119				148			
Загальний ізотропний		$1,26(7) \cdot 10^{-2}$				$0,274(6) \cdot 10^{-2}$			
В-фактор, нм ²									
Параметр текстури		0,42(1) вісь текстури [001]				—			
Фактор недостовірності		$R_B = 0,079$				$R_B = 0,073$			

*Заповнення позиції.

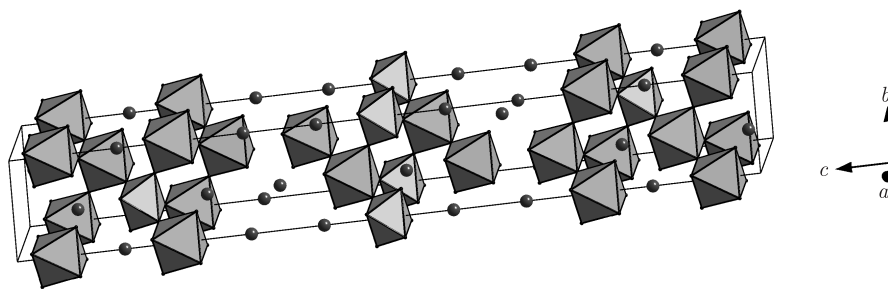


Рис. 2. Кристалічна структура $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ у вигляді октаєдрів $(\text{Nb},\text{Sn})\text{O}_6$ та атомів Sr (чорні кружки)

В елементарній комірці $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ і $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ ($\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$) міститься три формульні одиниці цих сполук ($Z = 3$). Їх кристалічна структура складається з двовимірних перовськітоподібних блоків завтовшки в п'ять шарів, з'єднаних вершинами октаєдрів BO_6 , які розділені шаром вакантних октаєдрів $\square\text{O}_6$ (див. рис. 2). Зв'язки типу $\text{B}-\text{O}-\text{B}^{\text{I}}$ між зов-

Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації (Δ) полієдрів MeO_{12} , NbO_6 і $(\text{Nb},\text{Sn})\text{O}_6$ у кристалічній структурі $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ й $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$

$\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$		$\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$	
атоми	d , нм	атоми	d , нм
(Ba, K)(1)–3O(1)	0,264(2)	Sr(1)–3O(1)	0,251(2)
6O(1)	0,289(2)	6O(1)	0,283(3)
3O(3)	0,292(3)	3O(3)	0,295(2)
(Ba, K)(1)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2835	Sr(1)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,278
$\Delta(\text{Ba}, \text{K})(1)\text{O}_{12}$	$16 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Sr}(1)\text{O}_{12}$	$35 \cdot 10^{-4}$
(Ba, K)(2)–3O(2)*	0,256(2)	Sr(2)–3O(2)*	0,251(2)
6O(2)	0,291(2)	6O(2)	0,286(2)
3O(3)	0,326(3)	3O(3)	0,328(3)
(Ba, K)(2)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,291	Sr(2)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,288
$\Delta(\text{Ba}, \text{K})(2)\text{O}_{12}$	$72 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Sr}(2)\text{O}_{12}$	$90 \cdot 10^{-4}$
(Ba, K)(3)–3O(2)	0,277(2)	Sr(3)–3O(2)	0,273(2)
6O(3)	0,290(3)	6O(3)	0,284(2)
3O(1)	0,319(3)	3O(1)	0,312(3)
(Ba, K)(3)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,294	Sr(3)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,288
$\Delta(\text{Ba}, \text{K})(3)\text{O}_{12}$	$27 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Sr}(3)\text{O}_{12}$	$25 \cdot 10^{-4}$
Nb(1)–3O(2)	0,200(1)	(Nb, Sn)(1)–3O(2)	0,183(1)
3O(3)	0,225(2)	3O(3)	0,228(2)
Nb(1)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2125	(Nb, Sn)(1)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2055
$\Delta\text{Nb}(1)\text{O}_6$	$35 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Nb}, \text{Sn})(1)\text{O}_6$	$120 \cdot 10^{-4}$
Nb(2)–3O(3)	0,191(1)	(Nb, Sn)(2)–3O(3)	0,191(1)
3O(1)	0,225(2)	3O(1)	0,228(2)
Nb(2)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,208	(Nb, Sn)(2)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2095
$\Delta\text{Nb}(2)\text{O}_6$	$67 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Nb}, \text{Sn})(2)\text{O}_6$	$78 \cdot 10^{-4}$
Nb(3)–6O(1)	0,192(2)	(Nb, Sn)(3)–6O(1)	0,184(2)
Nb(3)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,192	(Nb, Sn)(3)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,184
$\Delta\text{Nb}(3)\text{O}_6$	0	$\Delta(\text{Nb}, \text{Sn})(3)\text{O}_6$	0

Примітка. Ступінь деформації полієдрів MeO_n у кристалічній структурі $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ й $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ розраховували за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$, де R_i – відстань $\text{Me}-\text{O}$; \bar{R} – середня відстань $\text{Me}-\text{O}$; n – координаційне число [9].

*Міжблочна відстань (O_2 – атом кисню октаєдрів $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ або $(\text{Nb}, \text{Sn})(1)\text{O}_6$ із сусіднього перовськітоподібного блока).

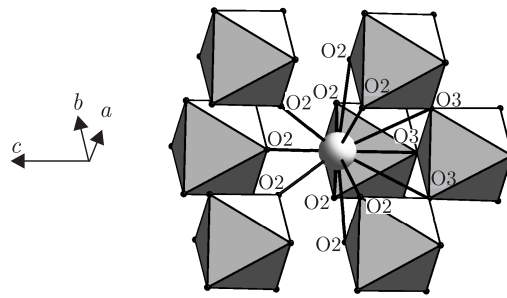


Рис. 3. Будова міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ у вигляді октаедрів NbO_6 та атомів $(\text{Ba}, \text{K})(2)$ (сірий кружок)

нішньоблочними октаедрами сусідніх перовськітоподібних блоків у ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ є відсутніми. “Зшивання” блоків здійснюється за допомогою шару кубооктаедрів $\text{A}(2)\text{O}_{12}$, який їх з’єднує через зв’язки $-\text{O}-\text{A}(2)-\text{O}-$. Таке розташування кубооктаедра $\text{A}(2)\text{O}_{12}$ обумовлює його найбільшу ступінь деформації серед усіх поліедрів ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$.

У ШПС сполук $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ ($\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$) у зовнішньоблочному поліедри $\text{A}(2)\text{O}_{12}$ із 12 атомів оксигену дев’ять (шість $\text{O}(2)$ і три $\text{O}(3)$) належать до того самого блока, що й атоми $\text{A}(2)$, а три атоми оксигену $\text{O}(2)$ — до сусіднього (див. рис. 3). Координаційним поліедром внутрішньоблочних атомів $\text{A}(1)$ й $\text{A}(3)$ також є деформований кубооктаедр AO_{12} . Розподіл атомів барію та калію по позиціях типу A у ШПС $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ ($\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$) має повністю невпорядкований статистичний характер.

Розподіл атомів Nb й Sn у ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ є досить високовпорядкованим з істотно переважною локалізацією 80% атомів Sn у центрі перовськітоподібного блока (див. табл. 1). Аналіз даних цієї роботи та даних статей [7, 10, 11] про розподіл катіонів типу B у перовськітоподібних блоках п’ятишарових сполук $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{A}^{\text{II}} - \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ti}, \text{Sn}$) дозволив виявити існування певної закономірності в характері локалізації катіонів B^{4+} і Nb^{5+} в октаедричних позиціях їх ШПС. У ШПС сполук $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{A}^{\text{II}} - \text{Sr}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ti}, \text{Sn}$) та $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ чотиризарядні катіони B^{4+} майже повністю локалізовані в центральних (найбільша частка) та проміжних позиціях блока, а положення на границях блока більш ніж на 90% заповнені п’ятизарядними катіонами Nb^{5+} . У ШПС $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ катіони Sn^{4+} упорядковано розташовані лише в центрі перовськітоподібного блока. Аналогічний характер локалізації чотирьох та п’ятизарядних катіонів має місце і в титаноніобатах $\text{Ba}_{6-x}\text{La}_x\text{Nb}_{4-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_{18}$ [12]. Найбільш вірогідними причинами такого розподілу катіонів B^{4+} і Nb^{5+} у перовськітоподібних блоках є, очевидно, особливості їх електронної будови та необхідність зарядового балансу на границях блока.

Центральні октаедри перовськітоподібних блоків $(\text{Nb}, \text{Sn})(3)\text{O}_6$ та $\text{Nb}(3)\text{O}_6$ у ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ є ідеальними (їх $\Delta = 0$), у той час як для октаедрів $(\text{Nb}, \text{Sn})(1)\text{O}_6$, $\text{Nb}(1)\text{O}_6$, $(\text{Nb}, \text{Sn})(2)\text{O}_6$ та $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ характерні досить значні різниця у довжинах зв’язків $\text{Me}-\text{O}$ (0,025–0,045 нм) та величина Δ ($35-120 \cdot 10^{-4}$) (див. табл. 2). Слід відзначити, що незначна ступінь деформації внутрішньоблочних октаедрів VO_6 характерна для більшості сімейств шаруватих перовськітоподібних оксидних сполук. Найбільш деформованими в ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ є зовнішньоблочні октаедри $(\text{Nb}, \text{Sn})(1)\text{O}_6$, а в ШПС $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ — октаедри $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ проміжного шару.

Зіставлення отриманих нами даних про ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ з аналогічними даними для $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ [10] дало змогу виявити деякі особливості впливу розміру катіона лужноземельного металу A^{2+} на будову ШПС п'ятишарових сполук типу $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$.

Порівняння значень ступенів деформації октаедрів MeO_6 у ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ (див. табл. 2) та $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ [10] показало, що при зменшенні радіуса лужноземельного металу в кілька разів збільшуються ступені деформації октаедрів $\text{Me}(1)\text{O}_6$ зовнішньоблочного шару та октаедрів $\text{Me}(2)\text{O}_6$ проміжного шару перовськітоподібного блока.

Аналіз величин довжин зв'язків $\text{A}^{\text{II}}-\text{O}$ і ступенів деформації зовнішньоблочних поліедрів $\text{A}^{\text{II}}\text{O}_{12}$ у ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ (див. табл. 2) та $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ [10] показав, що зменшення розміру катіона лужноземельного металу A^{2+} супроводжується зменшенням середніх відстаней $\text{A}^{\text{II}}-\text{O}$, але призводить до збільшення ступеня деформації цих поліедрів та відповідно зростання напруженості на міжблочній границі. Це буде дестабілізувати шарувату структуру сполук типу $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ і, очевидно, саме цей фактор (поряд із зростанням ступеня деформації зовнішньоблочних октаедрів $(\text{Nb}, \text{Sn})(1)\text{O}_6$) обумовлює відсутність Са-вмісних сполук із ШПС складу $\text{Ca}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$.

Таким чином, нами синтезовано два нових п'ятишарових представника сімейства шаруватих сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ складу $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}$, методом рентгенівської дифракції визначено їх кристалічну структуру та встановлено взаємозв'язки склад — особливості будови для п'ятишарових сполук типу $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{A}^{\text{II}} - \text{Ba}, \text{Sr}; \text{B}^{\text{IV}} - \text{Ti}, \text{Sn}$), а також з'ясовано фактори, які сприяють руйнації ШПС для Са-вмісних сполук $\text{Ca}_6\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$.

1. *Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K.* Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $\text{A}^{\text{I}}\text{A}_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}$ and $\text{A}_m\text{B}_{m-1}\text{O}_{3m}$ // *Progr. Sol. State Chem.* – 2008. – **36**, No 4. – P. 253–387.
2. *Fang L., Zhang H., Yuan R., Dronskowski R.* Synthesis, characterization and dielectric properties of a new cation-deficient perovskite $\text{Ba}_4\text{La}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{18}$ // *J. Mat. Sci.* – 2004. – **39**, No 23. – P. 7093–7095.
3. *Fang L., Chen L., Zhang H. et al.* Microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{5+n}\text{Ti}_n\text{Nb}_4\text{O}_{15+3n}$ ceramics // *J. Mat. Sci.: Mater. Electron.* – 2005. – **16**, No 3. – P. 149–151.
4. *Zhang H., Fang L., Su H.* Microwave dielectric properties of a new $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ -type cation deficient perovskites: $\text{Sr}_5\text{LaTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{18}$ // *Ibid.* – 2009. – **20**, No 8. – P. 741–744.
5. *Fang L., Zhang H., Chen L. et al.* Preparation and characterization of new dielectric ceramics $\text{Ba}_5\text{LnTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{18}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) // *Ibid.* – 2005. – **16**, No 1. – P. 43–46.
6. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “КФМ-97”, 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) tetranioate (V); a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data // *Acta Crystallogr.* – 1986. – **C42**, No 3. – P. 266–268.
8. *Абакумов А. М., Антипов Е. В., Ковба Л. М. и др.* Сложные оксиды со структурами когерентного срастания // *Успехи химии.* – 1995. – **64**, № 8. – С. 769–780.
9. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halcogenides // *Acta Crystallogr.* – 1976. – **A32**, No 5. – P. 751–767.
10. *Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Полубінський В. В.* Синтез та кристалічна структура $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *Materialy VIII Mezinar. vedecko-prakticka conf. “Dny vedy-2012”.* – Praha, 2012. – Dil 77 “Chemie a chemicka technologie”. – P. 59–62.
11. *Drews A. R., Wong-Ng W., Vanderah T. A., Roth R. S.* Preparation and crystal structure of $\text{Sr}_6\text{TiNb}_4\text{O}_{18}$ // *J. Alloys and Compounds.* – 1997. – **255**, No 1./2. – P. 243–247.
12. *Zhang H., Fang L., Dronskowski R. et al.* Some $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ cation-deficient perovskites in the $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system // *J. Sol. State Chem.* – 2004. – **177**, No 11. – P. 4007–4012.

Ю. А. Титов, Н. Н. Белявина, В. Я. Маркив,
член-корреспондент НАН Украины **Н. С. Слободяник, В. В. Полубинский,**
В. В. Чумак

Синтез и кристаллическая структура $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ и $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$

Синтезированы соединения $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ и $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$, методом рентгеновской дифракции на порошках определены их слоистые перовскитоподобные структуры (СПС). Установлена принадлежность их СПС к структурному типу $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$. Параметры элементарных ячеек, нм: $a = 0,5661(1)$, $c = 4,186(1)$ ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) и $a = 0,57840(7)$, $c = 4,2532(5)$ ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$); пространственная группа R-3m. Значения факторов недостоверности R_B составляют 0,073 ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) и 0,079 ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$). Проанализированы особенности СПС $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{A}^{\text{II}} - \text{Ba, Sr}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ti, Sn}$) и установлены взаимосвязи состав – строение СПС.

Yu. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik,**
V. V. Polybinskii, V. V. Chumak

Synthesis and crystal structure of $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ and $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$

$\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ and $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ have been synthesized, and their crystal layer perovskite-like structures (LPS) are determined by X-ray powder diffraction. It is found that the LPS of $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ and $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ belong to the $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ -type structure. The cell constants are: $a = 0.5661(1)$ nm, $c = 4.186(1)$ nm ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$), $a = 0.57840(7)$ nm, $c = 4.2532(5)$ nm ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$), and space group is R-3m. The final R_B value is equal to 0.073 ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) and 0.079 ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$). The peculiarities of LPS of $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ba, Sr}$; $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti, Sn}$) are analyzed, and the correlations composition – constitution of LPS have been identified.



УДК 612.017+007

Р. Д. Григорян

Индивидуальная физиологическая норма: концепция и проблемы

(Представлено академиком НАН Украины А. А. Мойбенко)

Обоснована необхідність заміни общеприйнятого поняття фізіологічної норми, базуючоїся на концепції гомеостазу і так називаних гомеостатических констант, на поняття індивідуальної фізіологічної норми (ІФН), базуючоїся на концепції енергетического балансу в клітках челоуека. Рассмотрены теоретические и прикладные проблемы, решение которых позволит реализовать эту замену парадигм и на платформе ИФН создать перспективные технологии диагностики и лечения сложных функциональных заболеваний, медленно развивающихся вследствие ослабления физиологических механизмов адаптации.

Ряд медленно развивающихся адаптивных физиологических перестроек в организме человека со временем могут трансформироваться в устойчивую патологию, трудно поддающуюся лечению. Современная медицина вынуждена вести борьбу в большей степени с симптомами, а не с причинами таких болезней [1, 2]. Можно выделить две главные причины сложившегося положения: 1) недостаточное знание системных физиологических отношений; 2) несовершенство функциональной диагностики, базующейся на усредненном понятии физиологической нормы (ФН).

Ранняя индивидуализированная диагностика функциональных расстройств и их профилактика получили новые импульсы после расшифровки генома человека. Концепция P₄, разрабатываемая в Институте системной биологии в Сиэтле (шт. Вашингтон, США), предлагает не только на несколько порядков расширить список контролируемых физиологических и биохимических показателей жизнедеятельности, но также учесть роль генетических полиморфизмов в синтезе белковых вариаций [3, 4]. Фактически в этом русле сосредоточены и усилия разработчиков проекта “Physiome” [5]. Однако, несмотря на попытки реализации последних достижений генетики, протеомики и биоинформатики в медицину, эти подходы [6] не выходят за рамки традиционной физиологической концепции гомеостаза (ФКГ) [7]. Хотя ФКГ позволила раскрыть многие закономерности функционирования организма, в медицинском плане ФКГ не лишена недостатков. Главный из них касается

© Р. Д. Григорян, 2013

так называемых гомеостатических констант (ГК), отклонения которых от их нормативных значений трактуются как патология: в действительности ГК не являются строгими константами, а варьируют по разным причинам.

На наш взгляд, для корректной функциональной диагностики нужна расширенная парадигма здоровья, основанная не только на контроле усредненных значений ГК, но и на отслеживании сбалансированности процессов анаболизма и катаболизма в каждом организме. Фактически речь идет о введении понятия индивидуальной физиологической нормы (ИФН). Такая концепция требует решения трех основных задач: 1) определить структурно-функциональный уровень организма, где должен отслеживаться баланс; 2) обосновать критерии ИФН; 3) создать адекватные измерительные технологии. Цель работы — научно обосновать первые две задачи и предложить показатели жизнедеятельности для мониторинга.

Медицинская ограниченность ФКГ. Согласно ФКГ, при умеренных переменах во внешней среде в здоровом организме специальные гомеостатические регуляторы практически стабилизируют состояние внутренней среды. Индикаторами ФН являются численные значения ГК. Установлено: а) гомеостаз в масштабе организма есть результат функционирования частных гомеостатических регуляторов (состава цитоплазмы, концентрации глюкозы крови, температуры тела, артериального давления, др.) [6, 7]; б) каждая гомеостатическая система состоит из двух частей — объекта управления и регулятора; в) все гомеостатические системы основаны на принципе отрицательной обратной связи; г) флуктуации и более продолжительные вариации ГК зависят от энергетики организма [8].

Теоретически в здоровом организме при ФН должны значения ГК обеспечиваются биофизическими характеристиками объекта управления, т.е. без напряжения регулятора, поэтому тесты, позволяющие оценить ширину коридора вариаций ГК, служат основой функциональной диагностики. На практике же ширина этого коридора определена путем статистического усреднения разбросов индивидуальных показателей жизнедеятельности, измеренных в популяции практически здоровых людей. В разных разделах медицины сформированы специфические наборы ГК, которые используются как индикаторы состояния соответствующих функциональных систем. Степень расхождения значений каждого индикатора от его нормативного значения используется как для классификации стадии патологии при функциональной диагностике, так и при оценке эффективности лечения функциональных расстройств.

Применение усредненных значений ГК к пациенту приводит к двум проблемам: 1) нередко, даже без патологии, индивидуальный разброс каждого из индикаторов состояния выходит за пределы нормативного коридора; 2) значения ГК варьируют со временем. Поэтому надежность функциональной диагностики и успех лечения функциональных расстройств определяются скорее искусством врача, чем соблюдением технологии.

Поиск критериев индивидуализации. Стабильность массы тела косвенно свидетельствует о здоровье человека. Также известно, что гипертрофия некоторых органов (сердце, печень, почки, секреторные органы) свидетельствует о недостаточной системной функции клеток органа. Хотя часто гипертрофия является компенсаторной реакцией организменного масштаба, цепь причинных отношений, связывающая системную функцию одних специализированных клеток с системными функциями клеток другой специализации, не всегда известна [2, 3, 8]. Поскольку функционально сопряженные органы формируют систему, энергетический баланс в клетках каждого из этих органов является необходимым условием их статики и статики функциональной системы в целом. Это утверждение, сле-

дующее из энергетической теории адаптации (ЭТА) [9], поможет раскрыть основы долговременных отношений между органами и определить базовые критерии ИФН.

Основные положения ЭТА. Каждая клетка обладает автономными механизмами устранения дисбаланса между скоростями синтеза и потребления молекул АТФ. Поскольку у человека основными производителями АТФ являются митохондрии, рассмотрим их механизмы преодоления энергетического дефицита. В каждой митохондрии имеются быстрый и медленный автономные регуляторы скорости синтеза АТФ. Быстрый регулятор основан на химической отрицательной обратной связи между скоростью синтеза АТФ и отношением концентраций АДФ/АТФ. Медленный же регулятор основан на изменениях площади внутренней мембраны митохондрии (S). При достаточной концентрации кислорода и “горючего” (в основном пирувата) общая площадь поверхности внутренних мембран митохондрий (S_T) определяет максимальную скорость синтеза АТФ в клетке.

Нормой следует считать такое состояние клетки, когда в ней скорости потребления и синтеза АТФ сбалансированы. Эта трактовка нормы не привязана к абсолютному значению ни скорости потребления АТФ, ни скорости синтеза АТФ. Множество внешних нестабильных, зачастую случайных факторов могут изменить текущее значение скорости потребления АТФ. Возникший энергетический дисбаланс запускает внутриклеточные трансформации, результатом которых является достижение нового энергетического баланса на измененном уровне потребления АТФ. Кратковременный дисбаланс энергии устраняется быстрым регулятором, а продолжительный дефицит энергии также активизирует медленный регулятор скорости синтеза АТФ. Но автономные механизмы восстановления баланса энергии не справляются с экстремальной по продолжительности нехваткой энергии, что чревато функциональной недостаточностью клетки, нередко ведущей к апоптозу [10]. В этом случае устранение дефицита АТФ в клетке возможно лишь путем ускоренного роста S_T [8].

Батарея разных по инерции и мощности надклеточных механизмов, эволюционно сложившаяся в организме млекопитающих, эффективно ускоряет рост S_T . На коротких интервалах времени, ускорение достигается благодаря быстрому увеличению кровотока к клеткам и материальному обеспечению гипертрофии существующих митохондрий. При затяжном дефиците АТФ дополнительный рост S_T обусловлен пролиферацией митохондрий. Поскольку не всегда внутренние ресурсы субстратов организма достаточны для должного увеличения биосинтеза митохондрий, активируются поведенческие реакции поиска еды. Чтобы при неравномерном или региональном дефиците энергии описанные перемены S_T происходили лишь в тех тканях, клетки которых испытывают дефицит АТФ, механизм локальной вазодилатации перераспределяет потоки крови к таким клеткам.

Предполагается, что активаторами локальной вазодилатации являются низкомолекулярные химические продукты, вышедшие из энергетически неблагополучных клеток в межклеточное пространство. Вероятно, часть таких продуктов проникает в лимфатические сосуды, откуда затем с кровью доходит до специализированных клеток, которые регулируют: а) инсулин–глюкоза отношения; б) скорость реабсорбции жидкости в почечных канальцах; в) насосную функцию сердца; г) тонус сосудов; д) легочную вентиляцию; е) количество эритроцитов крови. Учитывая системную роль этих продуктов в обеспечении доставки материалов к клеткам, далее назовем их гуморальными стимуляторами надклеточных механизмов (ГСНМ). Поскольку доставка реализуется посредством сердечно-сосудистой системы, артериальная кровь не только обогащается глюкозой, кислородом, исходными материалами для биосинтеза митохондрий, но также имеет большее давление для увеличения капиллярного кровотока. Помимо перечисленных механизмов а–е, есть еще один, хотя медленный, но си-

нергичный механизм — ангиогенез: он обеспечивает рост сети микрососудов в тех тканях, клетки которых испытывают хронический дефицит АТФ.

Энергетический аспект ФН. В масштабе организма идеальным следует считать такое состояние, когда все клетки обеспечены адекватным количеством АТФ. Но энергетический режим реальной клетки непостоянен и находится под влиянием как генетических программ (задают фазы жизненного цикла), так и переменного химического состава цитоплазмы. Поэтому на практике вместо идеального баланса во всех клетках можно оперировать лишь неким оптимальным состоянием. Оно свидетельствует о том, что количество клеток, испытывающих нехватку энергии, не превышает такой критический уровень, после чего внутриклеточные структурные изменения выходят за рамки адаптивности и возникают существенные функциональные изменения в масштабах органов и их систем.

В рамках ФКГ нормальное состояние является единственным, но виртуальным. Оно предполагает, что при существующей концентрации кислорода и глюкозы в капиллярах суммарная площадь (S_c) митохондрий достаточна для синтеза АТФ в количестве, удовлетворяющем энергетические потребности организма в покое. Но в реальных условиях одна и та же концентрация кислорода в крови может быть следствием разных вкладов надклеточных механизмов захвата и доставки кислорода потребителям. Уже на основе этой неоднозначности можно сделать важный концептуальный вывод: *состояние ФН не единственное, как это полагалось в рамках ФКГ, а таких состояний множество.* Окислитель наглядно представляет лишь один аспект множественных путей обеспечения процесса митохондриального синтеза АТФ. Учет способов обеспечения горючим реакции окислительного фосфорилирования лишь усиливает сделанный вывод.

Хотя данный вывод может быть отправной точкой для установления критериев ИФН, не все так однозначно и просто. Вклад (E_3) надклеточных механизмов в обеспечении синтеза АТФ складывается из суммы эффектов перечисленных выше параллельно функционирующих системных механизмов а–е. Текущее соотношение этих слагаемых отражает как исходный генетический полиморфизм, так и уникальную траекторию адаптации организма к сложившимся условиям существования. Адаптивная составляющая этого соотношения может измениться в течение жизни индивида даже при неизменной величине S_c , поэтому возможны разные комбинации механизмов а–е. Положение еще более усугублено тем, что S_c , складывающаяся из переменных S_T , сама чаще является переменной. Это обстоятельство долгое время маскировало распознавание того факта, что клеточные и надклеточные механизмы обеспечения внутриклеточного баланса АТФ в действительности функционально интегрированы в энергетическую мегасистему (ЭМС) [9].

В чем концептуальная новизна ЭМС и что может дать эта концепция? Чтобы облегчить понимание ответа на этот вопрос, воспользуемся образом — балансowymi весами. Поперечная планка весов находится в горизонтальном положении только при одинаковых массах на обеих чашах весов, тогда как при несовпадении масс поперечная планка наклонена к горизонтали. В ФКГ гомеостаз (следовательно, и ФН) аналогичен горизонтальному положению планки весов. *В концепции же ЭМС любая статика рассматривается как сбалансированное состояние, следовательно — нормальное состояние.*

Этот образ можно использовать и далее. Условно относительные вклады клеточных механизмов (представлены посредством S_c) и надклеточных механизмов (представлены посредством E_3) можно отобразить массами на разных чашах весов. Тогда увидим, что угол отклонения поперечной планки от горизонтали индицирует текущее соотношение энергетических вкладов клеточного и надклеточного механизмов в масштабе организма.

Проблемы. На пути перехода от традиционной концепции ФН к концепции ИФН есть как теоретические, так и объективные практические проблемы. Теоретический аспект проблемы состоит в том, что концепция ЭМС породила определенный когнитивный диссонанс, выход из которого требует переосмысления прежних представлений об интеграции специализированных клеток в единый организм. Устоялось представление о том, что мозг и регуляторные системы верхних уровней оптимизируют функционирование специализированных клеток. В противовес этому, ЭТА и концепция ЭМС утверждают, что такое централизованное управление “сверху–вниз” безвредно лишь на непродолжительных интервалах времени, поскольку навязанный регуляторами темп расхода АТФ в клетках эффекторов приводит к нехватке АТФ и порождает цепь необратимых трансформаций. В долгосрочной перспективе благополучие и функциональность эффекторов (следовательно, организма в целом) зависит от успешного преодоления их энергетического кризиса. Именно эту цель обеспечивает распределенная высоконадежная ЭМС. Ее надежность обусловлена избыточными возможностями как клеточных, так и надклеточных механизмов для достижения энергетического равновесия и физиологической статики. Нет оснований утверждать, что какое-то одно из множества статических соотношений этих механизмов предпочтительнее другого.

Несмотря на то, что компоненты ЭМС в отдельности хорошо изучены, осознание ЭМС пришло лишь недавно [9]. Возможно, это обусловлено тем, что эмпирическая физиология еще не способна доказательно отслеживать причинные связи в столь большой системе. Дополнительные трудности идентификации ЭМС связаны с тем, что, подсказав системные свойства ГСНМ, энергетическая теория обратимой адаптации пока не может указать на химическую структуру ГСНМ. Наконец, неодинаковая мощность и быстроедействие разных контуров ЭМС, асинхронность и фазовые сдвиги реакций ее компонент осложняют целостное восприятие общей картины динамики, маскируют и затрудняют осознание общей цели ЭМС.

Дефицит энергии в клетке может быть вызван как недостатком расходных материалов (кислорода, углеводов, фосфора), так и инактивацией митохондриальных регуляторов окислительно-восстановительных процессов (НАДН, цитохром-С, др.). Наиболее исследована цепь гипоксических трансформаций и синтеза так называемых Hif (hypoxia inducible factors) [10–14]. Но даже в этом секторе не все однозначно. Например, если Hif1 α и Hif2 α активируют синтез АТФ [10–12], то Hif3 α подавляет его [13, 14]. Хотя защитное значение последнего на начальных стадиях гипоксии сердца показано в кардиомиоцитах [15], не совсем ясно, как же организм борется с продолжительным дефицитом АТФ.

Но Hif недолговечны. Некоторые низкомолекулярные агенты распада Hif выходят за пределы клетки. Есть основания полагать, что гипотетические ГСНМ могут содержать продукты распада Hif. Для ясного понимания роли, которую Hif и ГСНМ играют в интактном организме, нужны дополнительные исследования. В этом аспекте значение ЭТА состоит в том, что теоретически обоснована целесообразность существования ГСНМ для медленной реконструкции клеток, органов и их адаптации к новым скоростям потребления АТФ [11].

ЭТА предсказывает ожидаемые системные (иногда органные) эффекты гипотетических ГСНМ. В почечных канальцах ГСНМ усиливают реабсорбцию жидкости. Вероятно, в почках же ГСНМ стимулируют продукцию эритропоэтина. В сердечно-сосудистой системе ГСНМ оказывают положительные хронотропный и инотропный эффекты, увеличивают тонус сосудов. В системе внешнего дыхания ГСНМ увеличивают легочную вентиляцию. Возможно, мишенью для сопряженных кардиореспираторных сдвигов являются соответст-

вующие нейроны продолговатого мозга. В целом, для поиска и идентификации ГСНМ требуется детальный химический анализ крови на предмет обнаружения малых концентраций известных веществ с предсказанными свойствами или новых веществ с близкими свойствами. Остается надеяться, что технологии, разрабатываемые в концепции P₄ [4, 5], увеличат потенциал эмпирических исследовательских методов и ГСНМ будут идентифицированы.

В заключение следует отметить следующее. Современная функциональная диагностика, базирующаяся на понятии усредненной физиологической нормы, не всегда идентифицирует реальную патологию. Чтобы достижения генетики и молекулярной биологии стали основой персонализированной медицины, необходим переход от стандартной концепции гомеостаза, оперирующей понятием усредненной физиологической нормы, к концепции индивидуализированной физиологической нормы, основанной на сбалансированности процессов биосинтеза и распада в клетках. В частности, объектом контроля становится энергетика клеток: появление устойчивого дисбаланса между средними скоростями синтеза и расхода АТФ в клетках является ранним симптомом локальных функциональных нарушений, способных перерасти в региональную или глобальную патологию. Для их ранней диагностики необходимо разработать технологии расширенного и прецизионного химического анализа крови. Анализ должен быть нацелен на выявление индивидуальных надпороговых концентраций химических веществ, к которым чувствительны регуляторы сердечно-сосудистой системы, внешнего дыхания, эритропоэза, концентрации глюкозы в крови, водно-электролитического баланса, а также пищеварения и ангиогенеза. Если концентрация подобных агентов низка и нет тенденции к ее возрастанию, организм следует признать здоровым даже при существенных отклонениях значений индикаторов состояния этих систем от их традиционных нормативных значений (так называемых гомеостатических констант).

1. *Chobanian A. V.* The hypertension paradox: more uncontrolled disease despite improved therapy // *N. Engl. J. Med.* – 2009. – **361**. – P. 878–887.
2. *Cowley A. W., jr.* Renal medullary oxidative stress, pressure-natriuresis, and hypertension // *Hypertension.* – 2008. – **52**. – P. 777–786.
3. *Weston A. D., Hood L.* Systems biology, proteomics, and the future of health care: toward predictive, preventive, and personalized medicine // *J. Proteome Res.* – 2004. – **3**. – P. 179–196.
4. *Hood L., Friend S. H.* Predictive, personalized, preventive, participatory (P₄) cancer medicine // *Nat. Rev. Clin. Oncol.* – 2011. – **8**. – P. 184–187.
5. *Hunter P., Nielsen P.* A Strategy for Integrative Computational Physiology // *Am. J. Physiol.: Heart Circ. Physiol.* – 2005. – **289**. – P. H114–H130.
6. *Cowley A. W., jr.* Genomics and homeostasis // *Am. J. Physiol.* – 2003. – **284**. – P. 611–617.
7. *Cannon W. B.* Organization for physiological homeostasis // *Physiol. Rev.* – 1929. – **9**. – P. 399–431.
8. *Григорян П. Д.* Биодинамика и модели энергетического стресса. – Киев: Академперіодика, 2009. – 332 с.
9. *Grygoryan R. D.* The energy basis of reversible adaptation. – New York: Nova Science, 2012. – 254 p.
10. *Bianciardi P., Fantacci M., Caretti A. et al.* Chronic in vivo hypoxia in various organs: hypoxia-inducible factor – 1 α and apoptosis // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2006. – **342**. – P. 875–880.
11. *Wenger H. R.* Cellular adaptation to hypoxia: O₂-sensing protein hydroxylases, hypoxia-inducible transcription factors, and O₂-regulated gene expression // *FASEB J.* – 2002. – **16**. – P. 1151–1162.
12. *Zhong H., Willard M., Simons J.* NS398 reduces hypoxia-inducible factor (HIF)-1 α and HIF-1 activity: multiple-level effects involving cyclooxygenase-2 dependent and independent mechanisms // *Int. J. Cancer.* – 2002. – **112**. – P. 585–595.
13. *Maynard M. A., Evans A. J., Hosomi T. et al.* Human HIF-3 α 4 is a dominant-negative regulator of HIF-1 and is down-regulated in renal cell carcinoma // *FASEB J.* – 2005. – **19**. – P. 1396–1406.
14. *Hara S., Hamada J., Kobayashi C. et al.* Expression and characterization of hypoxia-inducible factor (HIF)-3 α in human kidney: suppression of HIF-mediated gene expression by HIF-3 α // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2001. – **1287**. – P. 808–813.

15. Мойбенко А. А., Досенко В. Е., Пархоменко А. Н. Эндогенные механизмы кардиопротекции как основа патогенетической терапии заболеваний сердца. – Киев: Наук. думка, 2008. – 520 с.

Институт программных систем НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 19.03.2013

Р. Д. Григорян

Індивідуальна фізіологічна норма: концепція і проблеми

Обґрунтовано необхідність заміни загальноприйнятого поняття фізіологічної норми, що базується на концепції гомеостазу та так званих гомеостатичних констант, на поняття індивідуальної фізіологічної норми (ІФН), що базується на концепції енергетичного балансу в клітинах людини. Розглянуто теоретичні та прикладні проблеми, вирішення яких дасть можливість реалізувати цю заміну парадигм і на платформі ІФН створити перспективні технології діагностики та лікування складних функціональних захворювань, що повільно розвиваються внаслідок послаблення фізіологічних механізмів адаптації.

R. D. Grygoryan

An individual physiological norm: the concept and problems

A concept of human individual physiological norm (IPN) based on the energy balance in cells is proposed. IPN should extend the traditional concept of physiological norm based on the mean values of the so-called homeostatic constants. Theoretical and applied problems arising on a way of such conceptual changes are discussed to appreciate a creation of emerging medical technologies for the diagnosis and the treatment of non-trivial slow developing adaptation diseases.

А. С. Кочевенко, А. Р. Ферні

Аналіз алельних варіантів гена фруктокінази двох інбредних ліній томата

(Представлено академіком НАН України Ю. Ю. Глебою)

Клоновано ген фруктокінази із вишневидної та звичайної форм культурного томата. Проведено порівняльну характеристику нуклеотидної послідовності гена FRK3 та ензиматичних властивостей ізоформи фруктокінази, що ним кодується, у двох лініях культурного томата. Аналіз рівня транскриптів FRK3 за допомогою нозерн-блот гібридизації не виявив відмінностей у типі експресії гена для двох даних алелей.

Томат *Solanum lycopersicum* є однією з найважливіших сільськогосподарських культур. За обсягами споживання у всьому світі томат займає другу позицію після картоплі серед овочів. На сучасному етапі зусилля селекціонерів значною мірою сконцентровано на отриманні сортів з високою стійкістю до захворювань, врожайністю, розміром плодів та високими органолептичними якостями, як-то смак, запах, колір, текстура плодів та ін. Смак плодів томата переважно залежить від вмісту кислот, насамперед лимонної та яблучної, і цукрів, а також їх співвідношення. Серед цукрів найбільше значення мають глюкоза і фруктоза; вважається, що остання відіграє головну роль у виникненні солодкого присмаку плодів томата [1, 2]. Більшість комерційних сортів томата мають низький вміст цукрів у плодах, тому збільшення їх рівня, особливо фруктози, є одним із головних підходів покращення смакових властивостей плодів [3]. Сорти культурного томата з дрібними плодами (вишневидні томати), а також деякі види диких томатів, зокрема *S. chmielewskii*, *S. habrochaites*, *S. pimpinellifolium*, можуть бути використані як потенційні донори генів, що містять високий рівень цукрів у плодах.

Фруктокіназа (FRK, EC 2.7.1.4) відіграє важливу роль у вуглеводному метаболізмі рослин. FRK забезпечує фосфорилування фруктози, що утворюється внаслідок розщеплення основного транспортного цукру сахарози сахарозосинтазою або інвертазою, і таким чином уможливує її подальший метаболізм. Чотири гени FRK1–FRK4, що кодують фруктокіназу в томаті, було клоновано і картовано. FRK гени мають відмінно-специфічний тип експресії, крім цього, ізоформи фруктокінази, що ними кодуються, відрізняються за біохімічними характеристиками, а саме спорідненістю до субстрату, нуклеотидною специфічністю та інгібуванням іонами магнію [4, 5]. FRK3 є одним з найбільш експресовних генів з родини фруктокіназ у томата. Найбільшу кількість FRK3 транскрипту виявлено в листках, апікальних меристемах та плодах томата. FRK3 ген було локалізовано на нижньому кінці другої хромосоми між маркерами CD66 і TG154 у геномному регіоні, що становить 22,4 сМ [6]. У попередніх дослідженнях із використанням інтрогресивних ліній (IL) культурного томата, отриманих від схрещування з культурними або дикими родичами, також встановлено, що на хромосомі 2 локалізовано три окремих локуси кількісних ознак (QTLs) Sugs2.1, Sugs2.2 і Sugs2.3, які контролюють загальний вміст цукрів у плодах томата [7]. Таким чином, колокалізація QT локусу Sugs2.2 із геном FRK3 вказує на важливу роль останнього в контролі вмісту цукрів у перикарпі томата.

© А. С. Кочевенко, А. Р. Ферні, 2013

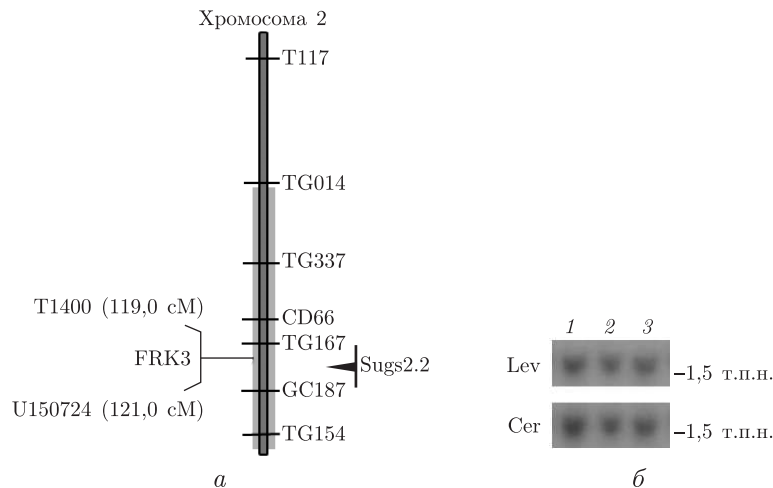


Рис. 1. Локалізація гена FRK3 на хромосомній карті культурного томата (а) та аналіз його експресії (б). Lev — інбредна лінія Levovil; Cer — інбредна лінія Cervil; сірий прямокутник — інтрогресивний хромосомний сегмент в лінії IL-L2. б — результати нозерн-блотингу: 1 — листки; 2 — зелені плоди; 3 — червоні плоди

Завданням даного дослідження було клонування гена FRK3 із вишневидної (Cervil) і великоплідної (Levovil) ліній томата, вивчення алельних відмінностей експресії цього гена та кінетичних характеристик ізоформи фруктокінази FRKIII, що ним кодується.

Оскільки геном томата було сиквененовано, то, використовуючи публічно доступну нуклеотидну послідовність геному *S. lycopersicum*, спочатку нами було проведено уточнення локалізації гена FRK3. За результатами аналізу, геномний регіон було зменшено до сегмента у 3 сМ (рис. 1, а), який включає локуси T1400 і U150724. Встановлено добрий збіг місцезнаходження гена FRK3 із локалізацією QT локусу Sugs2.2, який було картовано на хромосомі 3 між маркерами TG167 і GC187 [8]. Таким чином, ген FRK3 дійсно може розглядатися як ген-кандидат, що відповідає за виникнення QTL Sugs2.2 у інтрогресивних лініях томата.

Як рослинний матеріал використовували рослини інтрогресивної лінії томата IL-L2, одержаної від схрещування двох інбредних ліній Levovil (рекурентна батьківська форма) і Cervil (донорна батьківська форма). Cervil (*Solanum lycopersicum* var *cerasiforme*) є вишневидною формою томата з дрібними плодами масою 8–10 г, тоді як Levovil (*Solanum lycopersicum* L.) формує плоди, які досягають 120–150 г.

Нами було проведено аналіз вмісту розчинних цукрів у червоних плодах рослин IL-L2 та батьківських ліній томата. Для цього перикарпну тканину (120 мг) спочатку заморожували в рідкому азоті і гомогенізували в 1 мл 100% етанолу. Екстракт інкубували 90 хв при 70 °С, центрифугували (11000 g, 10 хв). Вміст сахарози, фруктози та глюкози в супернатанті вимірювали за допомогою ензиматичного методу згідно з [9]. За отриманими даними, вміст розчинних цукрів у плодах рослин лінії Cervil був досить високим і сягав 50–60 мг/г сирої речовини. Натомість вміст цукрів у плодах другої батьківської лінії Levovil був удвічі меншим (див. рис. 1, а). Рослини IL-L2 характеризувалися підвищеним вмістом цукрів у плодах порівняно з Levovil, що обумовлюється наявністю генетичного регіону донора (Cervil), який містить TG167 і GC187 локуси і становить приблизно 11 сМ. У цілому ж ефект заміни алеля по цьому QTL становив 19–20%.

Сумарну РНК з плодів IL-L2 і Levovil ізолювали за допомогою Trizol реагенту (“Invitrogen”, Німеччина). Реакції зворотної транскрипції та ампліфікації повнорозмірної коду-

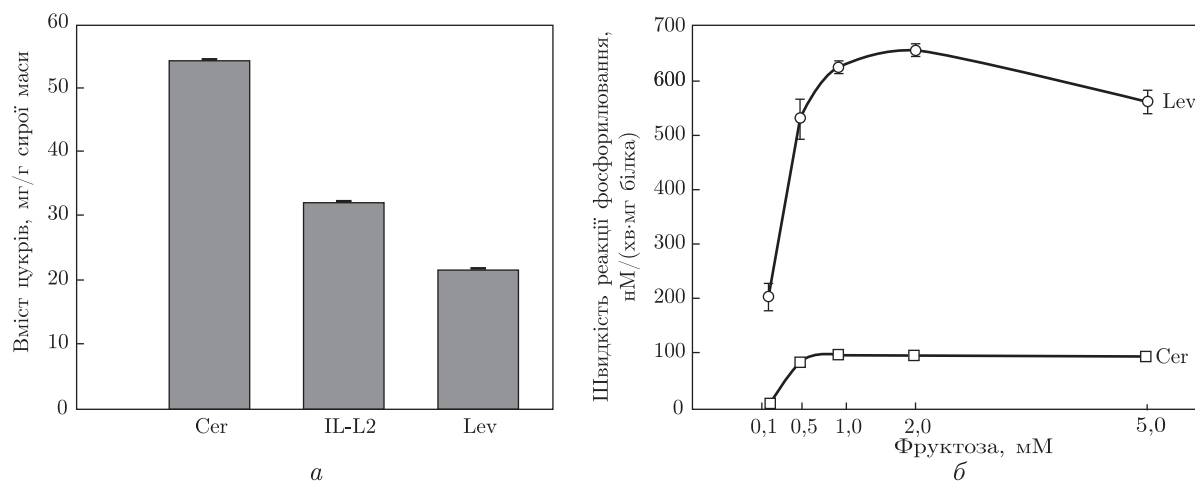


Рис. 2. Вміст розчинних цукрів у перикарпі на стадії повної стиглості (а) на ензиматична активність FRK3 (б). Lev — інbredна лінія Levovil; Cer — інbredна лінія Cervil; IL-L2 — інтрогресивна лінія томата

ючої послідовності обох алелів гена FRK3 проводили відповідно до раніше опублікованих методик [10]. Для ампліфікації використовували такі геноспецифічні праймери:

прямий — CACCATGGCTCTTCATGCTACTGCTTTC,

зворотний — TGCAACTGACTTGAGCAAGG.

ПЛР ампліфіковані продукти розміром 1167 п. н. було клоновано у вектор pYES-DEST52 (“Invitrogen”, Німеччина) і сиквеновано. За результатами аналізу нуклеотидних послідовностей виявлено декілька одонуклеотидних поліморфізмів (SNP) між алельними варіантами Cervil і Levovil гена FRK3.

Деякі з виявлених нуклеотидних замін, наприклад, у складі кодонів 223 і 383 призводили до змін амінокислотного складу протеїнів. Так, для FRKIII, що кодується Cervil алелем, було характерно заміщення аспарагінової кислоти на гістидин (D → H) та аланіну на треонін (A → T) у положеннях 223 і 383 відповідно.

Експресію рекомбінантних протеїнів проводили в мутантному штамі дріжджів (*Saccharomyces cerevisiae*) DFY632 із втраченою здатністю до фосфорилування гексоз. Очищення цільових протеїнів здійснювали методом металоафінної хроматографії на Ni²⁺-NTA агарозі (“Qiagen”, Німеччина) згідно з рекомендаціями фірми-виробника. Активність очищеного протеїну визначали спектрофотометрично за методом [4].

Графік залежності швидкості реакції від концентрації субстрату наведено на рис. 2. Активність ферментів обох алелей зростає з підвищенням концентрації фруктози від 0,1 до 2,0 мМ. Максимальна активність FRK3 спостерігається при 2 мМ фруктози і становить 94,9 та 652,7 нМ/хв на 1 мг білка для ферментів, що кодуються Cervil і Levovil алелями відповідно. Слід також зазначити, що для Levovil ферменту було характерно явище субстратного інгібування. Зокрема, при підвищенні концентрації фруктози в середовищі інкубації від 2 до 5 мМ активність ферменту знижувалася. На відміну від Levovil для Cervil FRKIII ензиму такого пригнічення активності ферменту не відмічено. За даними трьох незалежних експериментів проводили розрахунок кінетичних параметрів реакції (K_M , V_{max}) за рівнянням Міхаеліса–Ментен (табл. 1). Розраховані величини істотно відрізнялися між собою для двох алелів. Для ферментів, що кодуються Levovil та Cervil алелями, величини K_M для фруктози становили 0,16 і 0,30 мМ відповідно. Це вказує на те, що спо-

Таблиця 1. Кінетичні параметри реакції фосфорилування фруктози Levovil та Cervil FRKIII ензимів; $M \pm m$, $n = 6$

Алель	K_M , мМ	V_{max} , нМ/(хв · мг білка)	V_{max}/K_M
Cervil	$0,30 \pm 0,12$	$111,50 \pm 10,68$	0,38
Levovil	$0,16 \pm 0,05$	$665,80 \pm 36,56$	4,04

рідненість ферменту FRKIII Levovil до фруктози перевищує таку для Cervil у два рази (див. табл. 1).

Оскільки молекулярні основи алельних варіацій QTL можуть полягати не тільки у зміні функції протеїнів, але й у зміні експресії генів, то додатково нами проведено аналіз експресії гена FRK3 за допомогою нозерн-блот гібридизації в листках, а також зелених та червоних плодах томата (див. рис. 1, б). Отримані дані виявили, що ген FRK3 має транскрипційну активність у перикарпі томата, яка незначно нижча, ніж у листовій тканині. Разом з тим будь-яких відмінностей у рівні експресії між алелями Cervil і Levovil не виявлено.

Отримані результати аналізу транскрипційної активності FRK3 гена, а також досліджені біохімічні особливості Cervil і Levovil алелей свідчать на користь того, що ген FRK3 відіграє ключову роль у підвищенні рівня цукрів у плодах інтрогресивних ліній томата. Таким чином, беручи до уваги результати наших досліджень, можна зробити висновок, що внутрішньовидові схрещування можуть успішно застосовуватися з метою поліпшення якісних показників, зокрема отримання солодкого присмаку у промислових сортів томата. До того ж внутрішньовидові схрещування дають можливість уникнути проблем, пов'язаних зі стерильністю гібридів, що виникають у випадку використання диких видів як донорів.

1. Malundo T. M., Shewfelt R. L., Scott J. W. Flavor quality of fresh tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) as affected by sugar and acid levels // Postharvest Biol. Technol. – 1995. – **6**. – P. 103–110.
2. Stevens M. A. Tomato quality: Potential for developing cultivars with improved flavor // Acta Hort. – 1979. – **93**. – P. 317–329.
3. Baldwin E. A., Scott J. W., Einstein M. A. et al. Relationship between sensory and instrumental analysis for tomato flavor // J. Am. Hort. Sci. – 1998. – **123**. – P. 906–915.
4. Petreikov M., Dai N., Granot D., Schaffer A. Characterization of native and yeast expressed tomato fructokinases enzymes // Phytoch. – 2001. – **58**. – P. 841–847.
5. German M. A., Dai N., Chmelnitsky I. et al. LeFRK4, a novel tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) fructokinase specifically expressed in stamens // Plant Sci. – 2002. – **163**. – P. 607–613.
6. German M. A., Asher I., Petreikov M. et al. Cloning, expression and characterization of *LeFRK3*, the fourth tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) gene encoding fructokinase // Plant Sci. – 2004. – **166**. – P. 285–291.
7. Fulton T. M., Bucheli P., Voirol E. et al. Quantitative trait loci (QTL) affecting sugars, organic acids and other biochemical properties possibly contributing to flavor, identified in four advanced backcross populations of tomato // Euphytica. – 2002. – **127**. – P. 163–177.
8. Lecomte L., Saliba-Colombani V., Gautier A. et al. Fine mapping of QTLs of chromosome 2 affecting the fruit architecture and composition of tomato // Mol. Breed. – 2004. – **13**. – P. 1–14.
9. Gomez L., Bancel D., Rubio E., Vercambre G. The microplate reader: an efficient tool for the separate enzymatic analysis of sugars in plant tissues – validation of a micro-method // J. Sci. Food. Agric. – 2007. – **87**. – P. 1893–1905.
10. Кочевенко А. С., Ферні А. Р. Характеристика гена IPMD-SSU1 *Lycopersicon esculentum* та його роль у біосинтезі лейцину // Доп. НАН України. – 2011. – № 9. – С. 153–158.

Інститут клітинної біології
та генетичної інженерії НАН України, Київ
Макс-Планк-Інститут молекулярної
фізіології рослин, Гольм, Німеччина

Надійшло до редакції 04.01.2013

А. С. Кочевенко, А. Р. Ферни

Анализ аллельных вариантов гена фруктокиназы двух инбредных линий томата

Клонирован ген фруктокиназы из вишневидной и обычной форм культурного томата. Проведена сравнительная характеристика нуклеотидной последовательности гена FRK3 и энзиматических свойств изоформы фруктокиназы, которая им кодируется, в двух линиях культурного томата. Анализ уровня транскриптов FRK3 с помощью нозерн-блот гибридизации не выявил различий в типе экспрессии гена для двух данных аллелей.

A. S. Kochevenko, A. R. Fernie

Analysis of allelic variants of the fructokinase gene in two tomato inbred lines

Allelic variants of the tomato fructokinase gene are cloned from a cherry tomato line and a large fruit line. Comparative analyses of the nucleotide sequences of FRK3 gene from two tomato lines and the enzymatic properties of encoded fructokinase isoforms are performed. Northern blot hybridization has revealed no differences in the types of expression for two studied alleles.

Член-корреспондент НАН Украины А. Б. Полонский, В. А. Гринцов

Влияние шторма на структуру зооценоза, видовой состав и численность беспозвоночных у юго-западного побережья Крыма

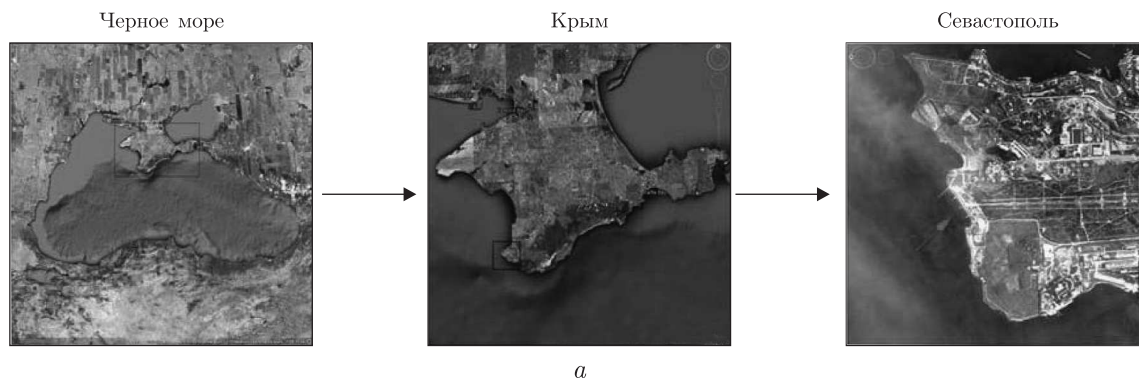
На основании анализа экспериментальных данных, собранных на волнорезе у юго-западного побережья Крыма, оценено влияние шторма на структуру зооценоза, видовой состав и численность беспозвоночных. Показано, что структура зооценоза и видовой состав беспозвоночных устойчивы к штормовому воздействию. Основным следствием интенсивного шторма является снижение численности организмов и увеличение однородности комплексов беспозвоночных.

Влияние штормов на структуру сообщества в прибрежной зоне недостаточно изучено. Это объясняется сложностью выделения влияния именно данного фактора на структуру сообщества. Вместе с тем проблема достаточно актуальна. Она интересна не только с чисто биологической точки зрения. Выделение наиболее устойчивых к штормовым воздействиям видов важно и для формирования оптимальной стратегии берегозащитных мероприятий в условиях меняющегося климата. Об этом свидетельствует рост количества международных проектов, посвященных данной тематике [1].

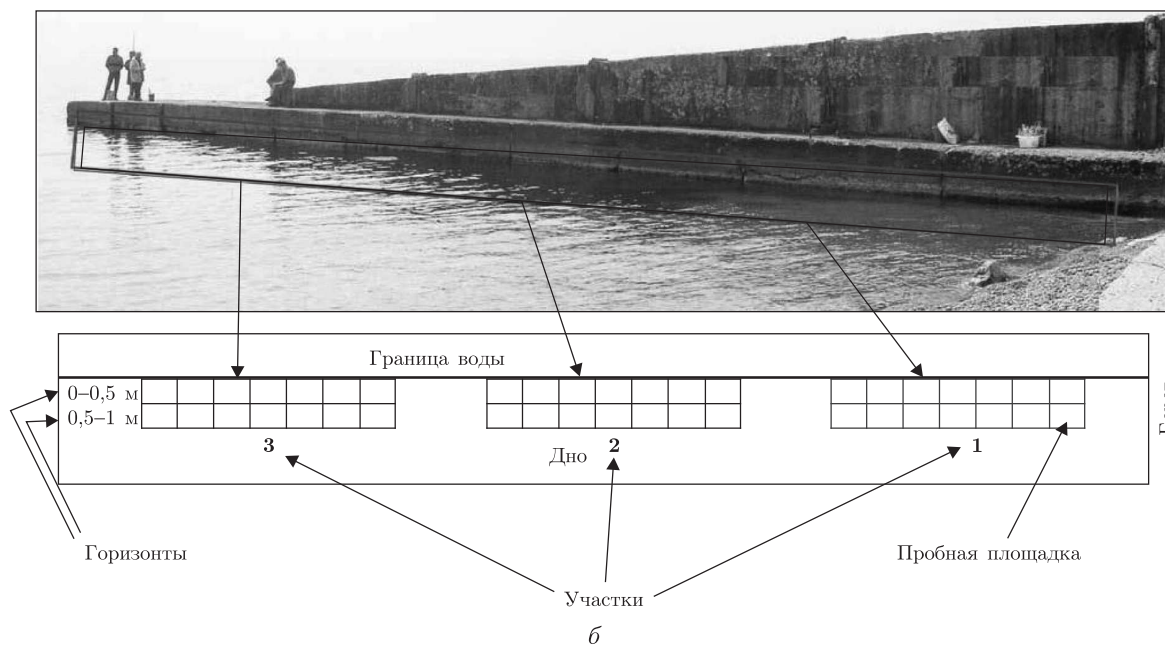
Наиболее полные работы, опубликованные по проблеме влияния штормов на биоразнообразие обрастания волнорезов и искусственных рифов, касаются изменения процесса сукцессии в водорослевом сообществе [2, 3] и разнообразия оброста мидий у побережья Калифорнии при воздействии штормов [4]. Исследователям удалось выявить зависимость разнообразия сообщества от частоты штормов. Для Черного моря такие исследования практически не проводились. В настоящей работе оценено влияние шторма на структуру зооценоза, видовой состав и численность беспозвоночных у юго-западного побережья Крыма. Ранее изучалось влияние региональных особенностей окружающей среды на видовой состав и показатели обилия беспозвоночных сообщества обрастания [5, 6], однако полученные результаты не давали ответа на вопрос, как влияет шторм на структуру черноморского сообщества обрастания и, в частности, зоокомпоненту. Оценка этого влияния потребовала специальной постановки задачи и применения другой методики исследования.

Метод исследования и анализ полученного экспериментального материала. Основная идея эксперимента заключалась в следующем. В береговой зоне выбирался субстрат, существующий на протяжении длительного времени и биоценоз которого может рассматриваться в качестве типичного для анализируемого региона. С этого субстрата отбирались две группы проб: первая — после достаточно длительного периода с устойчивыми гидрометеорологическими условиями (без резких усилений ветра), вторая — сразу после прохождения интенсивного шторма. Сравнение количественных характеристик, полученных на основании анализа этих проб, дает возможность оценить влияние шторма на структуру черноморского сообщества обрастания.

Характеристика субстрата. Субстрат — бетонный волнорез, расположенный перпендикулярно береговой линии в районе парка Победы г. Севастополь, на открытом участке побережья. Волнорез представляет собой прямоугольную сплошную призму из бетона. Стен-



а



б

Рис. 1. Район исследования — парк Победы, Севастополь (а); общий вид волнореза и схема отбора пробных площадок (б)

ки волнореза вертикально ориентированы и имеют шероховатую плоскую поверхность без крупных трещин. Максимальная глубина моря у волнореза в районе исследований достигает 2,5 м (рис. 1). Поскольку интенсивность ветро-волнового воздействия на разные участки волнореза не одинакова, пробы отбирались отдельно с нескольких участков субстрата.

Методика отбора проб и их анализа. Пробы отбирали 1 и 18 апреля 2011 г. по единой методике. Для исследования выбрали три участка боковой поверхности волнореза, находящиеся на разной удаленности от берега (см. рис. 1). На каждом участке пробы отбирали на двух горизонтах — от 0 до 0,5 м и от 0,5 до 1 м. Каждый горизонт делили на семь площадок, расположенных друг за другом, так что общее количество площадок в каждом случае достигало 42. С каждой площадки площадью $25 \times 50 \text{ см}^2$ весь оброст соскребали и собирали в пакет. В лаборатории оброст помещали в пресную воду для отбора беспозвоночных. Водоросли встряхивали в воде, а беспозвоночных собирали на мелком сите — мельничном газе с ячейей 0,5 мм. Собранных животных фиксировали 75% алкоголем для дальнейшей таксономической идентификации.

Результаты заносили в цифровом виде в первичную базу данных, которую подвергли нескольким видам обработки с помощью стандартных статистических методов с применением пакета программ [7]. Использовали метод главных компонент, кластерный анализ, рассчитывали индексы Жаккара, дисперсии, а также коэффициент сходства. Для анализа методом главных компонент и кластерного анализа использовали матрицу численности видов в полученных пробах. При выборе кластеров использовали индекс сходства Брая–Куртиса. Распределение группировок видов в кластерах получали в результате поэтапной процедуры, которая сводилась к следующему.

1-й этап. Получение дендрограммы распределения проб. Выполняли по стандартной методике [7]. Кластеры выделяли на уровне 35% сходства Брая–Куртиса.

2-й этап. Расчет средней численности особей для каждого кластера по массиву отобранных проб и ранжирование видов от большей численности к меньшей.

3-й этап. Сравнение на уровне каждого вида, начиная с наиболее обильного.

В промежутке между отбором проб (с 9 по 15 апреля 2011 г.) над северо-западной частью Черного моря и полуостровом Крым проходил обширный циклон, сопровождавшийся штормовыми условиями. 10 апреля наблюдалось усиление ветра до 25–30 м/с. В этот день было объявлено штормовое предупреждение. В последующие четыре дня скорость ветра снизилась, но оставалась штормовой (до 20 м/с). Высота ветровых волн в Севастополе 15 апреля достигала 2,5 м. Использованная методика позволила сравнить результаты до и после шторма и оценить влияние шторма на структуру зооценоза, видовой состав и численность беспозвоночных.

Результаты исследования. *Соотношение таксонов.* В результате идентификации определены до вида следующие группы беспозвоночных: Polychaeta, Cirripedia, Decapoda, Isopoda, Tanaidacea, Amphipoda, Loricata, Bivalvia, Gastropoda. Соотношение таксонов беспозвоночных до и после шторма было стабильным и практически не изменилось после воздействия шторма (рис. 2). В целом оно было типичным для беспозвоночных сообщества обрастания в исследуемом регионе [5, 6]. До шторма преобладающими таксонами были ракообразные (преимущественно Amphipoda — 37% от всех видов беспозвоночных) и черви (преимущественно Polychaeta — 26%). После шторма доля Amphipoda составила 38%, а Polychaeta — 24%. Доля других таксонов (за исключением двух наиболее представительных) составила до и после шторма соответственно 37 и 38%. Стабильность данного параметра подтверждает и индекс видового сходства Жаккара, рассчитанный для девяти выделенных таксонов. Он колеблется от 80 до 100%. В целом для всех беспозвоночных значение индекса составляет 95%.

Причина такой стабильности соотношения таксонов, вероятно, заключается в том, что сообщество обрастания является не просто набором видов, но надвидовой системой, которую составляют виды, приспособленные к данной среде обитания в процессе эволюции при воздействии на открытые участки побережья регулярных штормов. По данным многолетних гидрометеорологических наблюдений, количество штормов в регионе изменялось от 8–20 случаев за холодное полугодие в 1955–1980 гг. до 2–7 случаев — после 1980 г. [8]. Поэтому эти виды занимают свои стабильные ниши, а в сообществе сохраняется потенциал восстановления его таксономической структуры после воздействия такого неблагоприятного фактора, как интенсивный шторм.

Распределение численности беспозвоночных. Распределение численности беспозвоночных до и после воздействия шторма приведено в табл. 1. После воздействия шторма численность беспозвоночных в целом снизилась приблизительно на 40%. Для верхнего горизонта

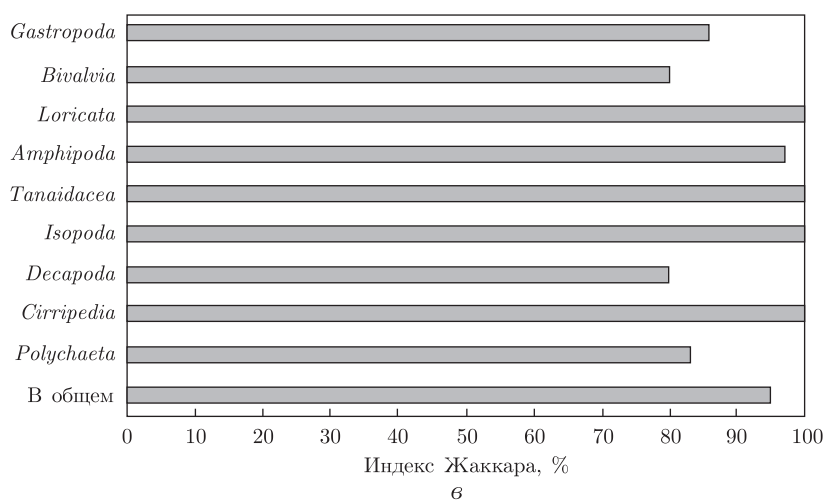
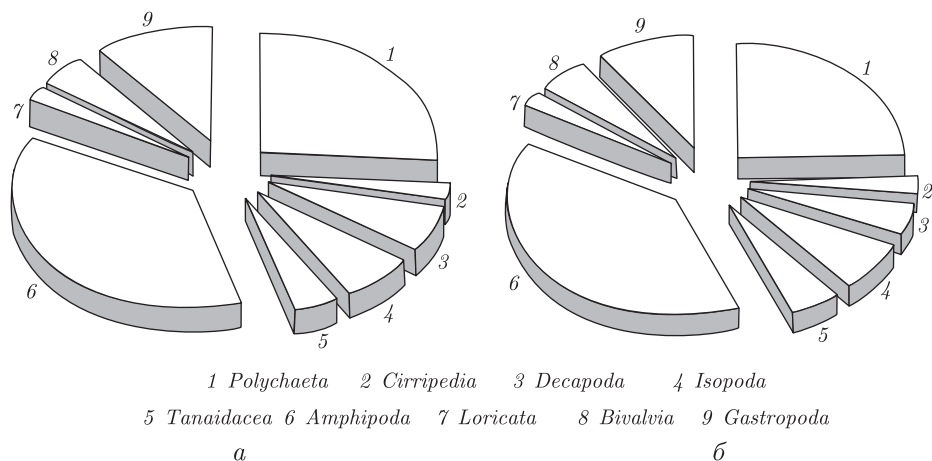


Рис. 2. Соотношение таксонов беспозвоночных до (а) и после шторма (б); индекс сходства Жаккара (в)

Таблица 1. Распределение численности беспозвоночных (экз/м²) до и после шторма (среднее ± ± доверительный интервал)

Горизонт, м	Ближний к берегу участок	Середина волнореза	Удаленный от берега участок
До шторма			
0–0,5	1604 ± 306	2016 ± 277	4135 ± 868
0,5–1	510 ± 166	1214 ± 514	1447 ± 968
В целом для участков	1057 ± 341	1615 ± 355	2688 ± 986
В целом для волнореза	Верхний горизонт: 2396 ± 544 Нижний горизонт: 1057 ± 392		
После шторма			
0–0,5	956 ± 115	716 ± 213	2540 ± 716
0,5–1	466 ± 222	388 ± 291	1188 ± 317
В целом для участков	711 ± 180	565 ± 192	1864 ± 526
В целом для волнореза	Верхний горизонт: 1404 ± 428 Нижний горизонт: 655 ± 219		

зафиксировано снижение с 2396 ± 544 до 1404 ± 428 экз/м², для нижнего — с 1057 ± 392 до 655 ± 219 экз/м². Эта тенденция сохраняется на всех участках волнореза. Однако участки различаются по величине снижения численности беспозвоночных в зависимости от их удаленности от берега и силы штормового воздействия. Наибольшее снижение (почти в 3 раза) отмечено в средней части волнореза (с 1615 ± 355 до 565 ± 192 экз/м²). На других участках снижение численности беспозвоночных примерно одинаково и значительно меньше, чем в середине волнореза (с 1057 ± 341 экз/м² до 711 ± 180 экз/м² на ближнем к берегу участке и с 2688 ± 986 до 1864 ± 526 экз/м² на дальнем).

Отметим, что при всей разбросанности конкретных значений доверительный интервал везде составляет примерно одну треть от среднего значения. Это также отражает стабильность надвидовой системы, каковой является сообщество обрастания.

Группировка видов в комплексы. По данным кластерного анализа проб, собранных до шторма, было выделено шесть кластеров, из которых наиболее представительны два: первый кластер состоит из 15 проб, второй — из 13 (напомним, что всего проанализировано 42 пробы). Таким образом, на два кластера пришлось больше половины всех проб, что указывает на явное доминирование двух группировок видов. Три наиболее массовыми видами в каждой из этих группировок являются один отряд ракообразных (амфиподы пяти видов) и один вид двустворчатых моллюсков (*Mytilaster lineatus*). То, что подвижные формы (амфиподы) доминируют по численности в двух наиболее представительных группировках указывает на их высокую адаптированность к данной среде обитания. В оставшихся четырех кластерах амфиподы тоже наиболее представлены. Двустворчатый моллюск *Mytilaster lineatus* является одним из наиболее массовых видов на твердых грунтах в прибрежной части Крыма [5, 6]. Поэтому неудивительно, что среди других таксонов он тоже отмечен. Кроме этого, в них входят креветка *Hippolyte longirostris* и многощетинковый червь *Nereis zonata*. Следует подчеркнуть, что наибольшую биомассу обрастания составляли макроводоросли. Поэтому доминирующие по численности беспозвоночные являются наиболее характерными для водорослевого обрастания.

После шторма количество выделенных кластеров изменилось незначительно. Всего выделено семь кластеров. Наиболее крупный кластер включает 17 проб. Он явно доминирует, поскольку остальные кластеры включают от одной до семи проб. Во всех кластерах наиболее массовыми являются ракообразные (амфиподы четырех видов). Из других таксонов отмечен двустворчатый моллюск *Mytilaster lineatus* и многощетинковый червь *Nereis zonata*. При сравнении этих результатов с данными кластерного анализа до шторма явно прослеживается стабильность зоокомпоненты обрастания. Наиболее массовые виды практически одни и те же, количество кластеров меняется незначительно. Единственным отличием является некоторая перестройка числа проб в наиболее массовых кластерах. После шторма более резко выделился один кластер, тогда как до шторма их было два. Причина подобной перестройки заключается, скорее всего, в частичной элиминации штормом одного из основных видов макрофитов, что привело к перестройке анализируемых видов и возникновению резко выделяющегося кластера.

Соотношение групп видов с разным доминированием. До шторма на верхнем горизонте (0–0,5 м) было отмечено сходство в распределении групп видов разного доминирования в ближней и дальней частях волнореза. Наибольшая доля приходилась на субдоминанты. Малозначимые виды были представлены небольшой долей. В средней части волнореза абсолютные доминанты отсутствовали, а наибольшая доля приходилась на вторичные виды. После шторма соотношение видов с разным доминированием на средней и ближней частях

волнореза осталось практически неизменным. В дальней его части доминанты проявились более явно, и на них пришлась наибольшая доля видов. При анализе соотношения числа видов прослеживается стабильность их распределения на всех участках, или (другими словами) устойчивость по отношению к штормовому воздействию.

В нижнем слое (0,5–1 м) до шторма прослеживалась общая тенденция для дальнего и среднего участков — преобладание доминант. В ближнем участке отмечалось преобладание субдоминант. После шторма наиболее стабильное соотношение наблюдалось на дальнем участке. На среднем и ближнем участках соотношение доминант и субдоминант несколько изменилось. Вместе с тем соотношение числа видов на нижнем и верхнем слоях было близким между собой, как до шторма, так и после него.

Таким образом, несмотря на некоторые различия между участками, соотношение групп видов с разным доминированием достаточно стабильно. Стабильность, прежде всего, проявляется в соотношении числа видов каждой категории. На всех участках как до шторма, так и после него число доминирующих видов минимально. В общем, такое распределение характерно для бентосных сообществ. Отсутствие существенной перестройки доминирующих видов в группах после прохождения шторма подтверждает тот факт, что сообщество обрастания волнореза есть устойчивая надвидовая система со сложившейся иерархией.

Результаты анализа комплексов видов методом главных компонент. До шторма комплексы видов беспозвоночных в пробах распределились в две группы по обоим горизонтам. Это, по-видимому, обусловлено распределением макрофитов, поскольку большая часть видов беспозвоночных являются типичными обитателями водорослевых сообществ. После шторма отмечено сближение двух групп комплексов (рис. 3). Вероятнее всего, элиминация макрофитов в результате шторма привела к выравниванию условий обитания беспозвоночных, что отразилось на характере распределения комплексов видов. По распределению проб на разных участках волнореза, собранных до шторма, не наблюдалось четкого разделения комплексов видов по расстоянию от берега. Однако после шторма ситуация несколько изменилась. Для ближнего и среднего участка волнореза комплексы видов смешались, что указывает на выравнивание условий обитания под действием шторма. Дальний участок, наоборот, явно отделился от другого массива проб. В последнем случае, вероятно, произошла избирательная элиминация части видов макрофитов, которая привела к перестройке комплекса беспозвоночных в отдельный массив.

Подводя итоги проведенного исследования, приходим к таким выводам. Комплексный анализ структуры зооценоза и видового состава беспозвоночных в прибрежной части рассматриваемого региона выявил их устойчивость к штормовому воздействию. Соотношение таксонов беспозвоночных практически не изменилось после шторма. Это указывает на то, что совокупность беспозвоночных волнореза является надвидовой системой, имеющей внутренние механизмы сохранения постоянства соотношения таксонов в условиях регулярного воздействия штормов.

Главные последствия интенсивного шторма для регионального зооценоза заключаются в следующем:

- существенном (до 3 раз) снижении численности организмов;
- группировке видов в комплексы после шторма на уровне, более низком (по биомассе), чем до шторма;
- смешении комплексов видов после шторма между двумя горизонтами (0–0,5 м и 0,5–1 м).

Таким образом, с биологической точки зрения после шторма комплексы беспозвоночных стали более однородные, чем до него. Вероятнее всего, этот результат является следствием

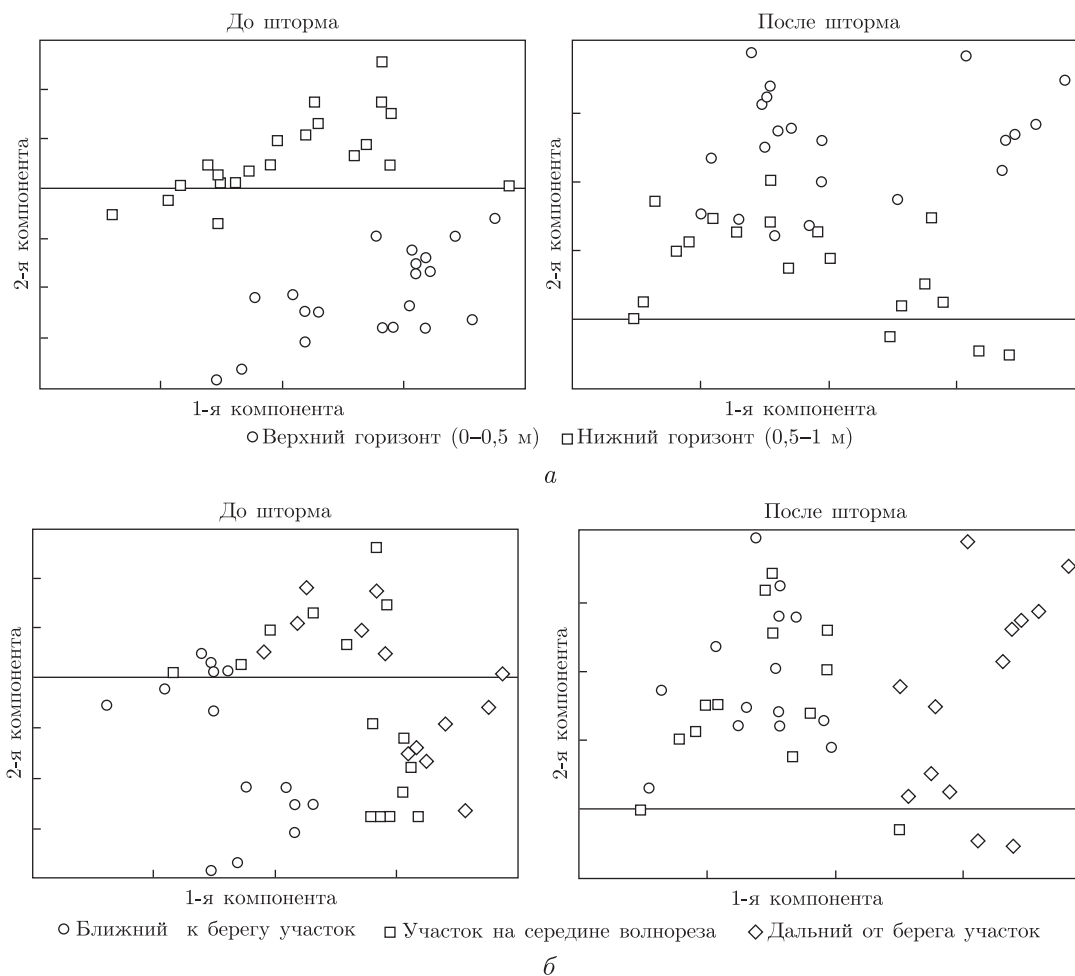


Рис. 3. Распределение проб беспозвоночных в поле компонент до и после шторма по горизонтам (а) и участкам (б)

того обстоятельства, что под влиянием шторма элиминируются наиболее массовые виды макрофитов и комплексы беспозвоночных становятся более однородными (т. е. снижается мозаичность среды обитания).

Работа выполнена в рамках проекта FP7 "THESEUS".

1. FP7 ENV2009-1. Large Integrated project THESEUS // www.theseusproject.eu.
2. Sousa W. P. Experimental investigation of disturbance and ecological succession in a rocky intertidal algal community // *Ecol. Monogr.* – 1979. – **49**. – P. 227–254.
3. Sousa W. P. Disturbance in marine intertidal boulder fields: the nonequilibrium maintenance of species diversity // *Ecology*. – 1979. – **60**. – P. 1225–1239.
4. Paine R. T., Levin S. A. Intertidal landscapes: Disturbance and the dynamics of pattern // *Ecol. Monogr.* – 1981. – **51**. – P. 145–178.
5. Гринцов В. А., Мурина В. В., Евстигнеева И. К. Биоразнообразие и структура сообщества обрастания скал Маяк и Золотые Ворота в акватории Карадагского природного заповедника // *Летопись природы 2004 г.* – Симферополь, 2006. – Т. 21, гл. 3. – С. 51–64.
6. Гринцов В. А., Евстигнеева И. К., Танковская И. К. Структура и динамика перифитона искусственного рифа (Карадаг) // *Карадаг-2009.* – Сб. науч. тр., посвящ. 95-летию Карадаг. науч. станции и 30-летию Карадаг. природ. заповедника НАН Украины. – Севастополь, 2009. – С. 351–360.

7. McAleese N. BioDiversity Pro. – 1997. – <http://www.nrmc.demon.co.ukibdpro/>.
8. Полонский А. Б., Бардин М. Ю., Воскресенская Е. Н. Статистические характеристики циклонов и антициклонов над Черным морем во второй половине XX века // Мор. гидрофиз. журн. – 2007. – № 6. – С. 47–58.

Морской гидрофизический институт
НАН Украины, Севастополь
Институт биологии южных морей
им. А. О. Ковалевского НАН Украины, Севастополь

Поступило в редакцию 20.02.2013

Член-корреспондент НАН України **О. Б. Полонський, В. О. Грінцов**

Вплив шторму на структуру зооценозу, видовий склад та чисельність безхребетних на південно-західному узбережжі Криму

На підставі аналізу експериментальних даних, зібраних на хвилерізі на південно-західному узбережжі Криму, оцінено вплив шторму на структуру зооценозу, видовий склад та чисельність безхребетних. Показано, що структура зооценозу та видовий склад безхребетних стійкі щодо штормової дії. Основним наслідком інтенсивного шторму є зниження чисельності організмів та збільшення однорідності комплексів безхребетних.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. B. Polonsky, V. A. Grintsov**

Effect of a storm on the zoocenosis structure, species, and the number of invertebrates near the south-western coast of the Crimea

Using the experimental data obtained at a breakwater near the south-western Crimea, the stormy impact on the zoocenosis structure, species, and number of invertebrates is assessed. It is shown that the zoocenosis structure and species of invertebrates are stable against a storm. Decreasing the number of invertebrates and increasing the homogeneity of invertebrates complexes are the main consequences of an intense storm.



УДК 612.174+612.346

Т. М. Кучмеровська, Ю. Т. Пентек,
член-кореспондент НАН України **Г. В. Донченко, Л. В. Яніцька,**
М. М. Гузик, К. О. Дякун

Окиснювальний стрес у серці щурів при експериментальному цукровому діабеті: ефект нікотинаміду

Показано, що у щурів, хворих на цукровий діабет, маса тіла була в 2,5 рази нижче, а концентрація глюкози в крові у 5 разів вище, ніж у тварин контрольної групи. Введення нікотинаміду (НАт, 100 мг/кг) діабетичним щурам незначною мірою знижувало рівень глюкози крові та не впливало на масу тіла. На тлі гіперглікемії збільшувався вміст ТБК-активних продуктів у сироватці крові та серці. При хронічному введенні НАт зменшувався вміст ТБК-активних продуктів як у сироватці крові, так і в серці, а також частково відновлювалася знижена при діабеті активність супероксиддисмутази в серці. Таким чином, нікотинамід може знайти застосування у лікуванні діабетичної кардіоміопатії.

Серцево-судинні захворювання (ССЗ) є основною причиною смертності у всьому світі: з жодної іншої причини щорічно не помирає стільки людей, як від ССЗ. За оцінками ВООЗ, у 2008 р. від ССЗ померло 17,3 млн людей, що становило 30% загальної смертності у світі, з цього числа 7,3 млн — від ішемічної хвороби серця і 6,2 млн — у результаті інсульту. За прогнозами, кількість хворих на ССЗ, особливо на ішемічну хворобу серця, до 2030 р. сягатиме майже 24 млн людей. Більше того, саме ССЗ є основними ускладненнями цукрового діабету (ЦД), особливо ЦД 2 типу, які досить часто підвищують ризик смертності більше ніж у 60% хворих [1]. У свою чергу, розвиток ЦД, незалежно від наявності ішемічної хвороби серця, може призводити до виникнення кардіоміопатії в результаті пошкодження серцевого м'яза [2]. До дисфункцій міокарда при ЦД призводять метаболічні порушення в кардіоміоцитах. Це і зміни в енергетичному обміні, порушення поглинання кисню, ресинтезу АТФ та біосинтезу нуклеїнових кислот та протеїнів. Досить часто внаслідок тривалої гіперфункції міокарда при ЦД клітини міокарда зазнають значних енергетичних витрат, що може призводити не лише до дисфункцій міокарда, але і до його деструкції. При ЦД хронічна гіперглікемія є одним з найбільш значущих факторів ризику пошкодження серцевих м'язів [3].

© Т. М. Кучмеровська, Ю. Т. Пентек, Г. В. Донченко, Л. В. Яніцька, М. М. Гузик, К. О. Дякун, 2013

На даний час також увага приділяється ролі окиснювального стресу в розвитку серцево-судинних ускладнень при ЦД. Згідно з літературними даними, гіперглікемія призводить до активації цілого ряду біохімічних процесів (аутоокиснення глюкози, накопичення поліолів тощо), а також може “запускати” накопичення вільних радикалів, які, у свою чергу, викликають порушення функцій ендотелію та прискорюють розвиток атеросклерозу [4]. Ураження міокарда у хворих на ЦД також може бути спричинене розвитком мікроангіопатії, міокардіодистрофії та автономної нейропатії серця. При порушеннях функцій серця, зокрема у разі хронічної серцевої недостатності, у відповідь на активацію ренін-ангіотензинової системи, дію простагландинів, протизапальних цитокінів, які можуть викликати тканинну гіпоксію, утворюється велика кількість активних форм кисню (АФО). Тобто за таких умов розвивається окиснювальний стрес, який є результатом дисбалансу між надлишковим утворенням АФО та неспроможністю антиоксидантних систем забезпечити їх знешкодження [5]. При ЦД гіперглікемія призводить до надлишкової продукції АФО, які негативно впливають на процеси переносу електронів у мітохондріях, мембранний транспорт та ядерну транскрипцію, що викликає дисфункцію міокарда. При цьому система антиоксидантного захисту також зазнає істотних змін.

В зв'язку з вищезазначеним дослідження функціонального стану серцево-судинної системи при ЦД, а також пошук шляхів його корекції є надзвичайно важливими.

Однією із сполук, які могли б запобігати розвитку ЦД або пригнічувати його, є вітамін В₃. Наша увага була зосереджена на його біологічно активній формі — нікотинаміді (NAm). Цей вітамін має широкий спектр дії, однією з ключових функцій якого є участь, як попередника, в синтезі нікотинамідних динуклеотидів, які відіграють важливу роль в енергетичних та біосинтетичних процесах. Так, NADPH є коензимом цитохрому P450, який залучений до детоксикації ксенобіотиків та є термінальним відновником для глутатіонредуктази, яка бере участь в утворенні відновленого глутатіону [6].

Метою дослідження було з'ясувати стан окиснювального стресу в тканині серця щурів при ЦД та можливість його корекції нікотинамідом.

Матеріали та методи. Дослідження проведені на щурах-самцях популяції Вістар масою 160–200 г. Тварин утримували в стандартних умовах віварію при вільному доступі до їжі та води. Дослідження здійснювали у відповідності до національних “Загальних етичних принципів експериментів на тваринах” (Україна, 2001) [7].

ЦД індукували введенням стрептозотоцину в дозі 55 мг/кг маси тіла, внутрішньоочеревинно. Після шести тижнів розвитку стрептозотоцинового діабету щурам протягом двох тижнів вводили нікотинамід у дозі 100 мг/кг, внутрішньоочеревинно. Тварин декапітували під пентабарбіталовим наркозом та швидко вилучали серце, яке поміщали в 0,32 М сахарозу, приготовану на 5 мМ *трис*-HCl буфері, рН 7,4. Готували гомогенат в співвідношенні 1 : 9 (маса тканини : об'єм). Кров відбирали для отримання сироватки. Всі процедури проводили при 4 °С.

Рівень глюкози крові визначали за допомогою глюкометра Precision Extra Plus (MediSense UK Ltd., Великобританія). Вміст ТБК-активних продуктів визначали спектрофотометрично за їх реакцією з тіобарбітуровою кислотою, при цьому утворювався комплекс червоного кольору з максимумом поглинання при 532 нм [8]. Активність супероксиддисмутази (СОД, ЕС 1.15.1.11) у сироватці крові тварин оцінювали за методом, який ґрунтується на відновленні блідо-жовтого барвника нітросинього тетразолію до темно-фіолетового формагану [9]. Вміст білка визначали за методом Лоурі. Статистичну обробку результатів проводили за критерієм Стьюдента.

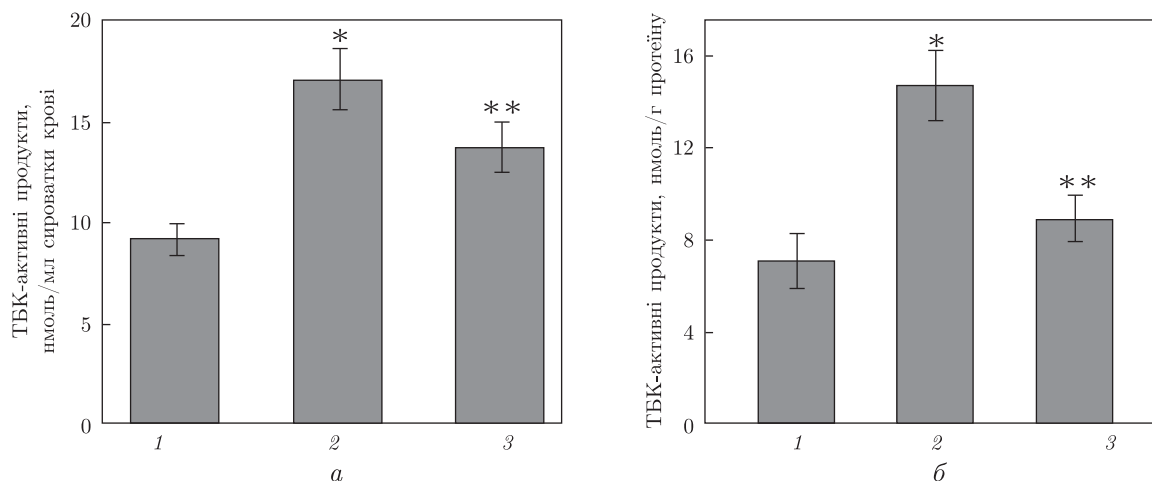


Рис. 1. Вміст ТБК-активних продуктів у сироватці крові (а) та в тканині серця (б) щурів досліджуваних груп: 1 — контроль; 2 — діабет; 3 — діабет + NAm ($M \pm m$, $n = 5$). Тут і на рис. 2: * — достовірність різниці в порівнянні з контролем, $p < 0,05$; ** — достовірність різниці в порівнянні з діабетом, $p < 0,05$

Результати та їх обговорення. По закінченні восьми тижнів розвитку діабету маса тіла діабетичних тварин знизилася у 2,5 рази порівняно з контрольними тваринами, тоді як рівень глюкози в крові щурів підвищився у 5 разів (табл. 1).

Цілком очевидно, що такі істотні зміни у функціонуванні організму тварин можуть призводити до розвитку окиснювального стресу та інтенсифікації процесів пероксидного окиснення ліпідів (ПОЛ). Відомо, що підтримання фізіологічного рівня продуктів ПОЛ залежить від впливу на організм чинників ендо- чи екзогенного походження, які стимулюють чи гальмують їх утворення. Так, при патологіях, що супроводжуються розвитком тканинної гіпоксії, у тому числі і при ЦД, спостерігається порушення рівноваги між швидкістю утворення пероксидних сполук та системою антиоксидантного захисту, що спричиняє посилене утворення вільних радикалів у тканинах та розвиток окиснювального стресу [10].

При оцінці можливості залучення процесів ПОЛ, як однієї з патогенетичних ланок у розвитку порушень функціонування серцево-судинної системи, було виявлено, що при ЦД посилюються процеси вільнорадикального окиснення ліпідів, свідченням чого є зростання вмісту ТБК-активних продуктів у сироватці крові та у тканині серця (рис. 1). Так, при ЦД вміст ТБК-активних продуктів у сироватці крові збільшувався майже у 2 рази порівняно з контролем, тоді як у серці — більш ніж у 2 рази (див. рис. 1). При введенні тваринам NAm утворення ТБК-активних продуктів знижувалося, причому в серці його дія була виражена більшою мірою.

Таблиця 1. Маса тіла та вміст глюкози в крові щурів ($M \pm m$, $n = 5$)

Група	Маса тіла, г		Глюкоза в крові, ммоль/л	
	Початкова	В кінці 8-го тижня	Початкова	В кінці 8-го тижня
Контроль	197 ± 15	383 ± 47	4,25 ± 0,52	4,31 ± 0,47
Контроль + NAm (100 мг/кг)	199 ± 16	369 ± 51	4,33 ± 0,55	4,18 ± 0,50
Діабет	212 ± 17	153 ± 14*	20,16 ± 1,30*	22,10 ± 1,72*
Діабет + NAm (100 мг/кг)	209 ± 19	223 ± 21**	19,35 ± 1,50	18,36 ± 1,62**

* Достовірність різниці в порівнянні з контролем, $p < 0,05$.

** Достовірність різниці в порівнянні з діабетом, $p < 0,05$.

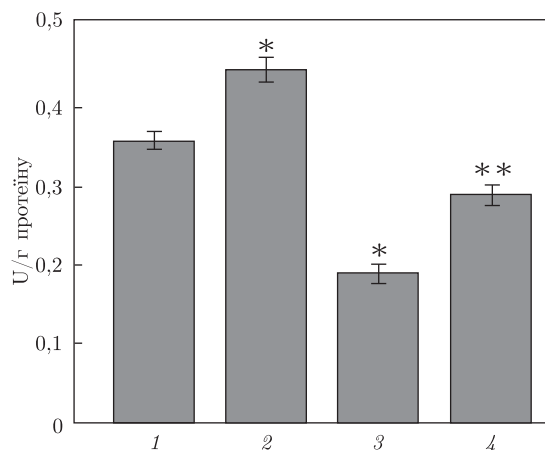


Рис. 2. Активність СОД у тканині серця щурів досліджуваних груп: 1 — контроль; 2 — контроль + NAm; 3 — діабет; 4 — діабет + NAm ($M \pm m$, $n = 5$)

Підвищення в тканині серця рівня кінцевих продуктів окиснення ліпідів при ЦД, безумовно, тією чи іншою мірою призводитиме до порушення структурної організації мембран кардіоміцитів. Імовірність патологічного характеру змін у таких ліпідозалежних процесах, як ліганд-рецепторна взаємодія, сигнальна трансдукція, іонний транспорт також може визначатись ступенем кардіотоксичності прооксидативних ефектів вільних радикалів на ліпідні компоненти біомембран та метаболічними перебудовами за умов хронічної гіперглікемії. Нещодавно було встановлено, що деструктивна дія ПОЛ на клітинні структури супроводжується змінами фосfolіпідного спектра [11]. Тобто значне підвищення вмісту ТБК-активних продуктів у досліджуваних зразках є наслідком інтенсифікації утворення АФО, що спричиняє розвиток окиснювального стресу та, не виключено, недостатньої або зниженої ефективності як ензимної, так і неензимної ланок системи антиоксидантного захисту, що узгоджується з даними літератури [12]. Оскільки гіперглікемія “запускає” розвиток цілого каскаду патологічних процесів, то очікуваним було те, що в організмі тварин баланс між прооксидантами та компонентами системи антиоксидантного захисту також буде зазнавати істотних змін. Крім того, відомо, що розвиток будь-якого патологічного процесу порушує цей баланс за рахунок посиленого утворення вільних радикалів чи шляхом зниження рівня доступних антиоксидантів, або ж за рахунок того та іншого. Тобто тривала, спричинена хронічною гіперглікемією активація ПОЛ може бути як наслідком декомпенсації з боку системи антиоксидантного захисту, так і призводити до виснаження її резервів.

Провідну роль у регуляції вільнорадикальних та пероксидних процесів відіграє ензимна система, серед компонентів якої важливе місце належить СОД, одному із основних ензимів цієї системи. При оцінці стану антиоксидантної системи захисту при ЦБ, на тлі інтенсифікації окиснювального стресу, було виявлено, що активність СОД у сироватці крові діабетичних щурів знижувалася у 2 рази порівняно з відповідними показниками у групі контрольних щурів (рис. 2). Введення нікотинаміду приводило до часткового відновлення активності ензиму. Виявлені зміни активності СОД у серці щурів можуть бути обумовлені модифікацією ензиму як АФО, так і глюкозою та фруктозою. Згідно з даними літератури, за умов інтенсифікації ПОЛ, зниження активності СОД є результатом накопичення АФО, які здатні взаємодіяти з іонами металів у активному центрі ензиму або впливати на ступінь їх відновленості [13]. Також відомо, що зниження активності СОД може відбуватися

в результаті взаємодії активного центру ензиму з деякими інтермедіатами ліпопероксидації, зокрема з ендогенними гідропероксидами ненасичених жирних кислот [14]. Ще однією з основних причин інгібування активності СОД може бути глікозилювання ензиму, оскільки є дані, що свідчать про зростання рівня глікозилюваної Cu, Zn-СОД більше ніж у 2 рази у щурів із стрептозотоциновим діабетом [15].

Таким чином, на основі отриманих результатів, можна зробити висновок, що незалежно від того, чи є процеси вільнорадикального пошкодження серцево-судинної системи за умов їх інтенсифікації пусковим, первинним елементом у розвитку дисфункцій серця, цілком очевидно залучення прооксидативного компонента в опосередкування індукованого гіперглікемією стійкого прогресування цього ускладнення цукрового діабету. Тобто нормалізуюча дія нікотинаміду на серцево-судинну систему при ЦД може реалізуватися завдяки його антиоксидантній здатності, що сприятиме його використанню як важливої складової в терапевтичній схемі лікування серцево-судинних ускладнень цукрового діабету.

1. *Dokken B. B.* The Pathophysiology of Cardiovascular Disease and Diabetes: Beyond Blood Pressure and Lipids // *Diabetes Spectrum*. – 2008. – **21**, No 3. – P. 160–165.
2. *Дедов И. И., Александров А. А.* Диабетическое сердце: Causa Magna // *Сердце*. – 2004. – **3**, № 1. – С. 5–8.
3. *Takayuki M., Takahito I., Daisuke S., Tetsuji M.* Effects of diabetes on myocardial infarct size and cardioprotection by preconditioning and postconditioning // *Cardiov. Diabetol.* – 2012. – **11**. – P. 67–80.
4. *Yamagishi S.* Advanced glycation end products and receptor-oxidative stress system in diabetic vascular complications // *Therapeutic Apheresis and Dialysis*. – 2009. – **13**, No 6. – P. 534–539.
5. *Sawyer D. B.* Oxidative Stress in Heart Failure: What are we missing? // *Am. J. Med. Sci.* – 2011. – **342**, No 2. – P. 120–124.
6. *Pollak N., Dolle C., Ziegler M.* The power to reduce: pyridine nucleotides-small molecules with a multitude of functions // *J. Biochem.* – 2007. – **402**, No 2. – P. 205–218.
7. *Резніков О. Г.* Загальні етичні принципи експериментів на тваринах // *Ендокринологія*. – 2003. – **8**, № 1. – С. 142–145.
8. *Гаврилов В. Б., Гаврилова А. П., Мажуль Л. М.* Анализ методов определения продуктов перекисного окисления липидов в сыворотке крови по тесту с тиобарбитуровой кислотой // *Вопр. мед. химии*. – 1987. – **33**, № 1. – С. 118–122.
9. *Ewing J. F., Janero D. R.* Microplate superoxidedismutase assay employing a nonenzymatic superoxide generator // *Anal. Biochem.* – 1995. – **232**. – P. 243–248.
10. *Vincent A. M., McLean L. L., Backus C., Feldman E. L.* Short-term hyperglycemia produced oxidative damage and apoptosis neurons // *FASEB J.* – 2005. – **19**, No 6. – P. 638–640.
11. *Chun-jun Li, Lin Lv, Hui Li, De-min Yu.* Cardiac fibrosis and dysfunction in experimental diabetic cardiomyopathy are ameliorated by alpha-lipoic acid // *Cardiov. Diabetol.* – 2012. – **11**. – P. 73–83.
12. *Merzouk S., Hichami A., Sari A. et al.* Impaired oxidant/antioxidant status and LDL-fatty acid composition are associated with increased susceptibility to peroxidation of LDL in diabetic patients // *Gen. Physiol. Biophys.* – 2004. – **23**. – P. 387–399.
13. *Goldstone A. B., Liochev S. I., Fridovich I.* Inactivation of copper, zinc superoxide dismutase by H₂O₂: mechanism of protection // *Free Radic. Biol. Med.* – 2006. – **41**, No 12. – P. 1860–1863.
14. *Caballero F., Gerez E., Battle A., Vazquez E.* Preventive aspirin treatment of streptozotocin induced diabetes: blockage of oxidative status and reversion of heme enzymes inhibition // *Chem. Biol. Interact.* – 2000. – **126**, No 3. – P. 215–225.
15. *Peyroux J., Sternberg M.* Advanced glycation endproducts (AGEs): Pharmacological inhibition in diabetes // *Pathol. Biol. (Paris)*. – 2006. – **54**, No 7. – P. 405–419.

Т. М. Кучмеровская, Ю. Т. Пентек,
член-корреспондент НАН Украины **Г. В. Донченко, Л. В. Яницкая,**
М. М. Гузык, Е. О. Дякун

Окислительный стресс в сердце крыс при экспериментальном сахарном диабете: эффект никотинамида

Показано, что у крыс, больных сахарным диабетом, масса тела в 2,5 раза ниже, а концентрация глюкозы в крови в 5 раз выше, чем у животных контрольной группы. Введение никотинамида (NAm, 100 мг/кг) диабетическим крысам в незначительной степени снижало уровень глюкозы в крови, но не влияло на массу тела. На фоне гипергликемии содержание ТБК-активных продуктов в сыворотке крови и сердце было увеличено. При хроническом введении NAm снижалось содержание ТБК-активных продуктов как в сыворотке крови, так и в сердце, а также частично восстанавливалась сниженная при диабете активность супероксиддисмутазы в сердце. Таким образом, никотинамид может найти применение в лечении диабетической кардиомиопатии.

T. M. Kuchmerovska, Yu. T. Pentek,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **G. V. Donchenko, L. V. Yanitska,**
M. M. Guzyk, K. O. Dyakun

Oxidative stress in rat hearts induced by experimental diabetes: effect of nicotinamide

It is shown that body weights were 2.5 times lower in diabetic rats than those in controls, while blood glucose concentrations were 5 times higher in diabetic rats as compared with controls. NAm (100 mg/kg) treatment did not statistically affect the weight gain in diabetic rats. Hyperglycemia was accompanied by the increase of TBARS contents in serum blood and heart. Treatment with NAm diminished TBARS both in serum blood and heart and partially restored the activity of superoxide dismutase in hearts, which was significantly reduced by diabetes. Thus, nicotinamide may be useful in treatment of diabetic cardiomyopathy.

М. М. Марченко, Г. П. Копильчук, І. М. Бучковська,
І. О. Шмараков

Інтенсивність продукування оксиду азоту при регенерації печінки за умов відсутності запасів ретиноїдів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України С. О. Костериним)

Досліджено інтенсивність продукування оксиду азоту (NO) та зміни NO-синтазної активності в мітохондріальній та цитозольній фракціях клітин печінки мишей при регенерації печінки за умов відсутності запасів ретиноїдів. Встановлено, що регенерація печінки тварин з фізіологічним рівнем ретинілефірів супроводжується посиленням утворенням NO та активацією NO-синтази в обох фракціях клітин лише на початкових етапах (12 та 24 год) після часткової гепатектомії. Результати аналізу інтенсивності продукування NO в мітохондріальній та цитозольній фракціях клітин печінки мишей $Lrat^{-/-}$ вказують на підвищений рівень NO протягом усього експерименту з максимальними значеннями через 12 год після часткової гепатектомії.

Внаслідок широкого спектра біологічної дії оксид азоту (NO) розглядається як один із месенджерів внутрішньо- та міжклітинної сигналізації [1, 2]. Доведено, що NO виявляє різнобічну дію: як інгібітор або агоніст передачі інформації в гепатоцитах [1], про- та антиоксидант [3], інгібітор чи активатор апоптозу [2]. NO в організмі синтезується за участю ензиму синтази оксиду азоту (NOS), яка представлена трьома ізоформами [1, 3].

Результати експериментальних досліджень засвідчують як інгібуючий [4], так і активуючий [5] вплив ретиноїдів на синтез NO та експресію генів індукцибельної NO-синтази (iNOS, II тип) залежно від дози. Водночас припускається, що гемодинамічне навантаження, якого зазнають клітини печінки після резекції, супроводжуються активацією iNOS з посиленням продукуванням NO як найбільш раннього маркера регенераційних процесів [6, 7]. Також показано регуляторну роль NO під час регенерації печінки, викликаній частковою гепатектомією (ЧГЕ) [6–8]. Стресіндуковане вивільнення NO запускає каскад компенсаторних реакцій, необхідних для реалізації внутрішньоклітинної відповіді організму на гостре тканинне ураження [9].

Ми ставили за мету дослідити інтенсивність продукування NO та рівень NO-синтазної активності в мітохондріальній та цитозольній фракціях клітин печінки мишей за умов ЧГЕ та відсутності запасів ретиноїдів.

Матеріали та методи дослідження. Дослідження проводили на мишах лінії C57BL/6J масою 25–30 г, віком 2,5–3 міс. Утримання тварин і маніпуляції з ними здійснювали згідно з положеннями “Європейської конвенції про захист хребетних тварин, що використовуються для дослідних та наукових цілей” (Страсбург, 1986), “Загальних етичних принципів експериментів на тваринах”, ухвалених Першим національним конгресом з біоетики (Київ, 2001).

Для встановлення однозначного метаболічного взаємозв’язку між запасами ретиноїдів у печінці та її здатністю до регенерації мишей C57BL/6J (дослідний контроль) і $Lrat^{-/-}$

(тварини, які не здатні синтезувати ретинілестери в печінці внаслідок нокауту гена ензиму лецитин:ретинолацилтрансферази (LRAT, 2.3.1.135), і тому повністю позбавлені запасів ретиноїдів) піддавали ЧГЕ шляхом резекції 2/3 тканини печінки [10].

Дослідні тварини поділені на групи:

миші C57BL/6J та $Lrat^{-/-}$, яких піддавали частковій резекції тканини печінки (C57BL/6J + ЧГЕ; $Lrat^{-/-}$ + ЧГЕ);

миші C57BL/6J та $Lrat^{-/-}$, яким проводили лапаротомію (ЛАП) без подальших хірургічних втручань з метою імітації гострої фази як складової частини відповіді на ЧГЕ (C57BL/6J + ЛАП; $Lrat^{-/-}$ + ЛАП).

Евтаназію тварин здійснювали під легким ефірним наркозом на початкових стадіях (12, 24 год), у період активної проліферації клітин (48 год) та на завершальних етапах (72, 168 год) регенерації печінки.

Мітохондріальну фракцію клітин печінки отримували за методом [11]. Ступінь забрудненості мітохондріальної фракції контролювали шляхом порівняльного визначення сукцинатдегідрогеназної активності (1.3.99.1) як специфічного маркера внутрішньої мембрани мітохондрій та активності глюкозо-6-фосфатази (3.1.3.9) — специфічного маркера ендоплазматичного ретикулума, у фракціях мікросом та мітохондрій.

Визначення NO-синтазної активності (NOS, 1.14.13.39) проводили за методом [12]. Активність NOS розраховували як різницю між показниками екстинкції субстратного та безсубстратного окиснення NADPH та виражали в нмолях окисненого NADPH за 1 хв на мг протеїну.

Рівень продукування NO визначали за модифікованим методом [13] шляхом реєстрації вмісту нітрит-аніона (NO_2^-), який є стабільним метаболітом NO. Оскільки NO — високо-реакційна молекула з коротким періодом життя, яка швидко інактивується в оксидазній реакції з перетворенням у нітрит (NO_2^-) або нітрат (NO_3^-), який швидко метаболізується, то рівень NO правомірно оцінювати за зміною NO_2^- [14].

Концентрацію протеїну визначали за методом Лоурі (1951).

Статистичну обробку експериментальних результатів проводили з використанням пакета аналізу даних у Microsoft Excel. Для визначення вірогідних відмінностей між середніми величинами використовували критерій Стьюдента (t). Різницю вважали достовірною при $P \leq 0,05$.

Результати та їх обговорення. Результати проведених досліджень засвідчують посилене продукування NO (табл. 1) та підвищення рівня NO-синтазної активності (рис. 1, *a*) в мітохондріальній фракції клітин печінки мишей C57BL/6J лише на початкових етапах регенерації (12 та 24 год).

Згідно з даними літератури [7, 15], за умов розвитку оксидативного стресу після часткової резекції тканини печінки відбувається активація факторів транскрипції (NF- κ B, STAT3, AP-1), які індукують експресію генів iNOS з посиленням продукуванням NO в гепатоцитах та клітинах Купфера. Вірогідно, у нашому випадку підвищене продукування NO та активація NOS на початкових етапах регенерації печінки може бути наслідком активації певних факторів транскрипції, цитокінів та інших медіаторів як відповідь класу сигнальних молекул, що здійснюють міжклітинну комунікацію і регуляцію біохімічних процесів у тканинах та системах організму, на розвиток гострого тканинного ураження [1, 2].

Водночас у досліджуваній фракції клітин печінки нокаутних тварин надмірне утворення NO (див. табл. 1) та активація NOS (див. рис. 1) спостерігалось протягом 48 год після ЧГЕ з максимальними значеннями на 12 год експерименту. При цьому показники ензиматичної

активності NOS та вмісту NO в мітохондріальній фракції клітин печінки мишей $Lrat^{-/-}$ протягом усього експериментального періоду залишалися вищими порівняно зі значеннями тварин дослідного контролю.

Оскільки повністю-*транс*-ретиноева кислота інгібує транскрипцію гена iNOS та модулює продукування NO [5], відсутність запасів ретиноїдів у печінці, ймовірно, створює передумови для посиленої активації NOS та зростання рівня NO в досліджуваній фракції після ЧГЕ. Припускається, що дія NO *in vivo* може бути спрямована на модуляцію потенціалу та блокування мітохондріальних пор через модифікацію “критичних” тіолів трансмембранного протеїнового комплексу, що призводить до порушення роботи мітохондріального електротранспортного ланцюга із посиленою генерацією супероксидного аніон-радикала [1, 11]. При патологічній гіпергенерації NO може реагувати з O_2^- , у результаті чого утворюється токсичний продукт — пероксинітрит [15], вірогідність утворення якого значно збільшується, оскільки NO — єдина біомолекула, що конкурує із супероксиддисмутазою за супероксид.

При цьому показники кількісного вмісту NO та рівня NO-синтазної активності в печінці мишей, яким проводили лапаротомію без подальших хірургічних втручань, протягом усього експериментального періоду не перевищували значення контролю (0 год) в обох дослідних групах тварин.

Існують дані про безпосередню роль iNOS в пригніченні метаболічних процесів, що відбуваються в цитозолі клітини. Ефекти NO, опосередковані дією NOS, виявляються в інгібуванні глікогеногенезу, глікогенолізу та основних етапів гліколітичної оксидоредукції [2].

Нами встановлено зростання рівня NO-синтазної активності в цитозольній фракції клітин печінки мишей обох дослідних груп після ЧГЕ (див. рис. 1, б). Активація NOS в досліджуваній фракції печінки нокаутних тварин простежується протягом 3 дб після часткової резекції тканини та вірогідно перевищує показники мишей C57BL/6 J протягом усього експериментального періоду. Ймовірно, що відсутність запасів ретиноїдів у печінці посилює утворення цитокінів, які ініціюють пускові механізми регенерації та можуть діяти як тригери, що переключають синтез NO із конститутивної ізоформи NO-синтази на індукційну [8, 15].

Таблиця 1. Рівень NO в мітохондріальній та цитозольній фракціях клітин печінки мишей C57BL/6J та $Lrat^{-/-}$ за умов часткової гепатектомії, нмоль NO_2^- /мг протеїну

Група тварин	Термін дослідження, год					
	0	12	24	48	72	168
Мітохондріальна фракція						
C57 + ЛАП		1,41 ± 0,13	1,33 ± 0,12	1,15 ± 0,11	1,51 ± 0,09	1,22 ± 0,10
C57 + ЧГЕ	1,84 ± 0,17	2,80 ± 0,23*	2,34 ± 0,14*	1,45 ± 0,10	1,53 ± 0,12	1,54 ± 0,13
$Lrat^{-/-}$ + ЛАП		2,90 ± 0,15	2,60 ± 0,13	2,53 ± 0,21	2,46 ± 0,23	2,54 ± 0,26
$Lrat^{-/-}$ + ЧГЕ	3,26 ± 0,13**	4,95 ± 0,26***	4,33 ± 0,46***	4,27 ± 0,27***	2,92 ± 0,30**	2,54 ± 0,50**
Цитозольна фракція						
C57 + ЛАП		0,8 ± 0,06	0,7 ± 0,04	0,8 ± 0,04	0,8 ± 0,06	0,8 ± 0,02
C57 + ЧГЕ	0,8 ± 0,10	1,4 ± 0,13*	1,8 ± 0,18*	1,6 ± 0,19*	1,05 ± 0,10	1,2 ± 0,14
$Lrat^{-/-}$ + ЛАП		1,1 ± 0,07	1,1 ± 0,14	1,0 ± 0,17	1,2 ± 0,03	1,1 ± 0,16
$Lrat^{-/-}$ + ЧГЕ	1,2 ± 0,08**	3,8 ± 0,29***	3,6 ± 0,20***	3,3 ± 0,34***	3,2 ± 0,23***	1,1 ± 0,21

Примітка. 0 год — значення, що відповідають показникам інтактних тварин (контроль). * Статистично достовірна різниця порівняно з показниками контролю, $P \leq 0,05$. ** Статистично достовірна різниця порівняно з показниками тварин C57BL/6J, $P \leq 0,05$.

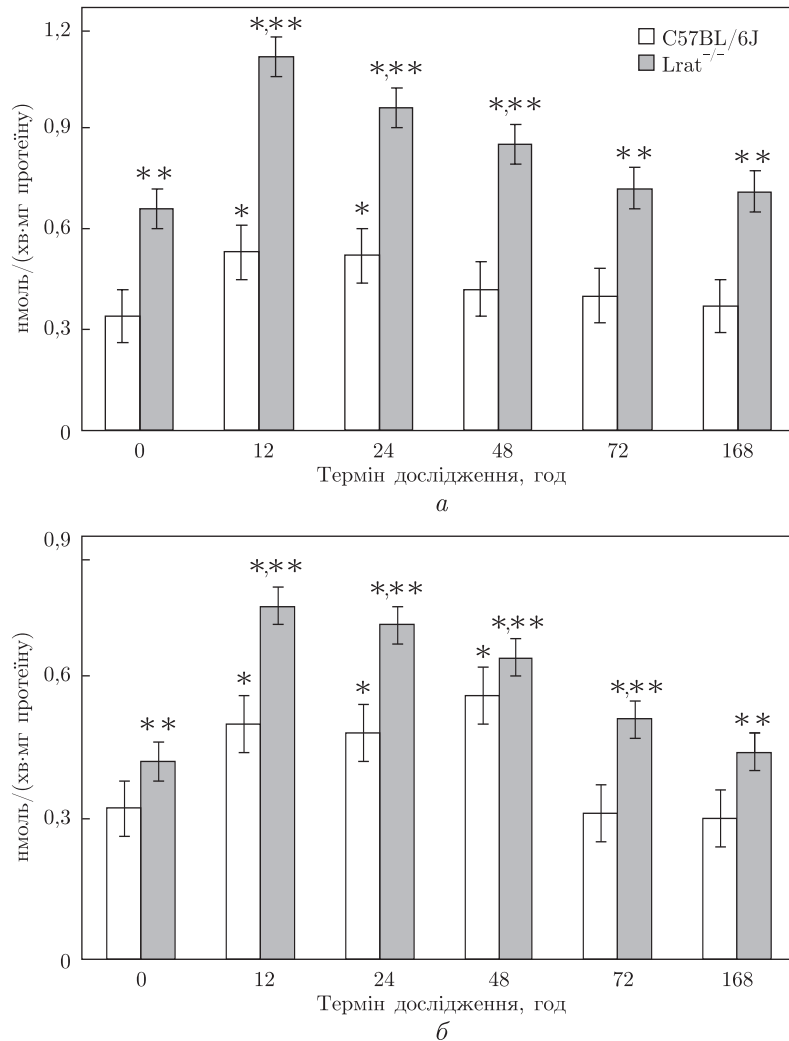


Рис. 1. NO-синтазна активність в мітохондріальній (а) та цитозольній (б) фракціях клітин печінки мишей C57BL/6J та Lrat^{-/-} за умов часткової гепатектомії. 0 год — значення, що відповідають показникам інтактних тварин (контроль); * — статистично достовірна різниця порівняно з показниками контролю, $P \leq 0,05$; ** — статистично достовірна різниця порівняно з показниками тварин C57BL/6J, $P \leq 0,05$

Результати досліджень свідчать про посилене продукування NO в цитозольній фракції клітин печінки мишей Lrat^{-/-} протягом 3 діб (72 год) після ЧГЕ (див. табл. 1). Можна припустити, що якщо на початкових етапах регенерації NO виступає як внутрішньоклітинний посередник, то в періоди 48 та 72 год його токсична дія може виявлятися прямо шляхом утворення нітрозильних комплексів та опосередковано через активні форми азоту, які в ході реакцій S- і N-нітрузування, нітрування та дезамінування порушують функціонування біомолекул і субклітинних компонентів, спричиняють метаболічний дисбаланс та призводять до розвитку ендогенної інтоксикації організму [1, 2, 15]. Гіперпродукцією NO може бути зумовлено інгібування гліцеральдегід-3-фосфатдегідрогенази шляхом рибозилування і нітрозилування, що призводить до гальмування гліколізу і, як наслідок, до порушення енергетичного метаболізму [7, 15].

Отже, відсутність запасів ретиноїдів у клітинах регенеруючої печінки супроводжується посиленням продукуванням NO за рахунок активації NOS з максимальними значеннями на 12 год після ЧГЕ.

Автори висловлюють щирю подяку проф. В. С. Бленеру (Колумбійський університет, США) за люб'язно надані лінії трансгенних мишей для проведення досліджень.

1. Дмитренко Н. П., Холиан А. Роль взаимодействия путей метаболизма формальдегида и оксида азота в механизме их токсического действия. 2. Токсическое действие оксида азота // Укр. біохім. журн. – 2005. – **77**, № 5. – С. 5–23.
2. Takeuchi K., Hatazawa R., Tanigami M. Role of endogenous nitric oxide (NO) and NO synthase in healing of indomethacin-induced intestinal ulcers in rats // Life Sci. – 2007. – **80**, No 4. – P. 329–336.
3. Fitzhugh A. L., Keefer L. K. Diazeniumdiolates: pro – and antioxidant applications of the “NOates” // Free Radic. Biol. Med. – 2000. – **28**, No 10. – P. 1463–1469.
4. Oh G. S., Pae H. O., Seo W. G. et al. Inhibitory effect of retinoic acid on expression of inducible nitric oxide synthase gene in L929 cells // Immunopharm. Immunotoxicol. – 2001. – **23**, No 3. – P. 335–342.
5. Kang M. K., Yoon Y. E., Yang J. Y. et al. Protective effect of retinoic acid on interleukin – 1 β -induced cytotoxicity of pancreatic β -cells // Mech. Ageing and Develop. – 2004. – **125**, No 7. – P. 483–490.
6. Tuncyurek P., Yenisey C., Doger F. et al. Nitric Oxide as an Independent Regulatory Factor in Regenerating Rat Liver // Acta Chir Belg. – 2006. – **106**, No 5. – P. 581–587.
7. Hortelano S., Zeini M., Casado M. et al. Animal models for the study of liver regeneration: role of nitric oxide and prostaglandins // Front Biosci. – 2007. – No 12. – P. 13–21.
8. Díaz-Guerra M. J., Velasco M., Martín-Sanz P., Boscá L. Nuclear factor kappaB is required for the transcriptional control of type II NO synthase in regenerating liver // Biochem J. – 1997. – **326**, No 3. – P. 791–797.
9. Jia C. Advances in the regulation of liver regeneration // Expert Rev. Gastroenterol. Hepatol. – 2011. – **5**, No 1. – P. 105–121.
10. Mitchell C. A., Willenbring H. Reproducible and well-tolerated method for 2/3 partial hepatectomy in mice // Nat. Protoc. – 2008. – **3**, No 7. – P. 1167–1170.
11. Аконова О. В., Сагач В. Ф. Индукция открытия митохондриальной поры под действием Ca²⁺ в миокарде крыс // Укр. біохім. журн. – 2004. – **76**, № 1. – С. 48–55.
12. Vodovotz Y., Know N. S., Popischil M. et al. Inactivation of nitric oxide synthase after prolonged incubation of mouse macrophages with IFN-gamma and bacterial lipopolysaccharide // J. Immunol. – 1994. – **152**, No 8. – P. 4110–4118.
13. Hwang S., Lopeç C. A., Heck D. E. et al. Osteopontin inhibits induction of nitric oxide synthase gene expression by inflammatory mediators in mouse kidney epithelial // J. Biol. Chem. – 1994. – **264**, No 1. – P. 711–715.
14. Curran R. D., Ferrari F. K., Kispert P. H. et al. Nitric oxide and nitric oxide-generating compounds inhibit hepatocyte protein synthesis // FASEB J. – 2001. – **5**, No 7. – P. 2085–2092.
15. Zeini M., Hortelano S., Traves G. Assessment of a dual regulatory role for NO in liver regeneration after partial hepatectomy: protection against apoptosis and retardation of hepatocyte pro-liferation // FASEB J. – 2005. – **19**, No 8. – P. 995–997.

М. М. Марченко, Г. П. Копыльчук, И. М. Бучковская, И. А. Шмараков

Интенсивность образования оксида азота при регенерации печени в условиях отсутствия запасов ретиноидов

Исследованы интенсивность образования оксида азота (NO) и изменения активности NO-синтазы в митохондриальной и цитозольной фракциях клеток печени мышей при регенерации печени в условиях отсутствия запасов ретиноидов. Установлено, что регенерация печени животных с физиологическим уровнем ретинилэфиров сопровождается усиленным образованием NO и активацией NO-синтазы в обеих фракциях клеток только на ранних этапах (12 и 24 ч) после частичной гепатэктомии. Результаты анализа интенсивности образования NO в митохондриальной и цитозольной фракциях клеток печени мышей $Lrat^{-/-}$ указывают на повышенный уровень NO на протяжении всего эксперимента с максимальными значениями через 12 ч после частичной гепатэктомии.

M. M. Marchenko, G. P. Kopylchuk, I. M. Buchkovska, I. O. Shmarakov

The intensity of nitric oxide production during liver regeneration in the absence of retinoid stores

The intensity of nitric oxide production and changes in the NO-synthase activity in mitochondrial and cytosolic fractions of mouse liver cells are studied during the liver regeneration in the absence of retinoid stores. It is determined that the liver regeneration in animals with physiological levels of retinyl esters is accompanied with the increased NO formation and the NO-synthase activation in mitochondrial and cytosolic fractions only at the initial stages (12 and 24 h) after partial hepatectomy. The analysis of the intensity of nitric oxide production in mitochondrial and cytosolic fractions of liver cells in $Lrat^{-/-}$ mice indicates elevated NO levels throughout the experiment with maximum values in 12 h after partial hepatectomy.

Інформація для авторів журналу «Доповіді Національної академії наук України»

Редакція журналу приймає для публікації повідомлення, що мають *мотивоване представлення* дійсного члена або члена-кореспондента НАН України з відповідної спеціальності. До статті додається супровідний лист організації, в якій виконано дослідження.

Журнал друкує не більше *трьох повідомлень одного автора* на рік. Повідомлення дійсних членів та членів-кореспондентів НАН України друкуються без обмежень.

У разі додаткового рецензування та переробки статті датою надходження вважається дата одержання редакцією її остаточного тексту. Прохання редакції про переробку не означає, що стаття прийнята до друку; після переробки вона знову розглядається редколегією. При відмові в публікації роботи редколегія залишає за собою право не повертати автору один екземпляр статті.

Повідомлення публікуються українською *або* російською мовою. Автор зазначає рубрику, в якій має публікуватися повідомлення, індекс за Універсальною десятиковою класифікацією; в кінці повідомлення наводить повну назву організації, де виконане дослідження, свою поштову і *електронну* адресу та номер телефону. Кожний примірник повідомлення має бути підписаний автором.

Обсяг повідомлення не повинен перевищувати *шести сторінок журналу* (включаючи список літератури — до 15 поз., таблиці, рисунки — до 4).

Фізичні величини наводяться в одиницях СІ. Наукова термінологія повинна відповідати «Російсько-українському словнику наукової термінології» (Київ: Наук. думка. — Т. 1–3. — 1994, 1996, 1998).

Резюме українською, російською та англійською мовами *подаються на окремій сторінці* (обов'язково вказати написання прізвищ та назву статті трьома мовами).

Рукопис та рисунки (*на окремій сторінці*) слід надсилати у *двох* екземплярах. Текст має бути підготовлений методом комп'ютерного набору та роздрукований на білому папері через 1,5 інтервала на одній стороні аркуша, розмір шрифту 14 пт.

Електронну версію статті автор надсилає на вимогу редакції безпосередньо при підготовці відповідного номеру журналу до друку (термін узгоджується в редакції). Файл статті подається у форматі **ІАТ_ЕX2_ε** та з результатом трансляції у dvi- чи pdf-файл. **Текст у файлі повинен точно відповідати надрукованому тексту.** Рисунки потрібно записувати окремими файлами у вихідному форматі та у форматі .eps. Для імен файлів використовувати зрозумілі короткі назви, набрані *латинськими* літерами (для статті — прізвище першого автора, для рисунків — rys1, rys2 і т.д.). Статті, що не містять математичних формул, можна подавати в форматі **Word**.

Список літератури складається в порядку посилання в тексті; оформлення літературних джерел повинно відповідати вимогам журналу (див. списки літератури в останніх номерах журналу).

Коректура статей авторам не надсилається.

Адреса редакції: Україна, 01601, Київ, вул. Терещенківська, 3, тел. (044) 235-12-16

Автор може передплатити номер журналу, в якому надруковано його статтю, у відділенні зв'язку «Укрпошти» (індекс 74137), а також у агенції «Укрінформнаука» (e-mail: innovation@nas.gov.ua; тел./факс: +38(044)239-64-57).